



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월11일

(11) 등록번호 10-1501700

(24) 등록일자 2015년03월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/205 (2006.01) *C01G 17/00* (2006.01)
C23C 16/42 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2009-7022759
- (22) 출원일자(국제) 2008년04월02일
 심사청구일자 2013년04월02일
- (85) 번역문제출일자 2009년10월30일
- (65) 공개번호 10-2010-0016087
- (43) 공개일자 2010년02월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2008/059095
- (87) 국제공개번호 WO 2009/005862
 국제공개일자 2009년01월08일
- (30) 우선권주장
 60/909,505 2007년04월02일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1019910001876 B1*
 US04690830 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
 아리조나 보드 오브 리전트스, 아리조나주의 아리조나 주립대 대행법인
 미국 85257-3538 아리조나주 스콧즈데일 스카이송 스위트 200 노쓰 스콧즈데일 로드 1475
- (72) 발명자
 쿼베타키스, 존
 미국 85207 아리조나주 메사 이스트 인디고 스트리트 7032
 티스, 제스
 미국 85283 아리조나주 템프 이스트 레드필드 로드 1026
 팡, 안-안
 미국 85281 아리조나주 템프 이스트 오렌지 스트리트 1130 아파트먼트 307
- (74) 대리인
 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 13 항

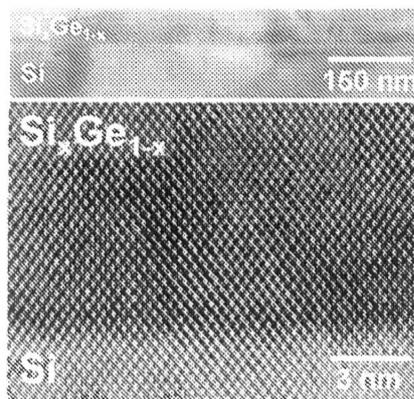
심사관 : 김한수

(54) 발명의 명칭 **신규한 할로실릴게르만의 제조 및 사용 방법**

(57) 요약

본 발명은 화학식 $Si_xGe_yH_z-aX_a$ (식에서, X는 할로젠이고, x, y, z 및 a는 명세서에 정의되어 있다)의 화합물 및 화합물의 제조 방법; 및 본 발명의 화합물을 사용하여 규소 기판 위에 높은 Ge 함량 Si 막을 침착시키는 방법을 제공한다.

대표도 - 도8



특허청구의 범위

청구항 1

청구항 1은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

(i) $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 분자식 $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{H}_z$ 의 화합물을 화학식 BX_3 또는 AlX_3 의 화합물 또는 금속 염소화제로 처리하는 단계를 포함하는, 하기 화학식 I의 화합물의 제조 방법.

<화학식 I>



상기 식에서, x 는 1, 2, 3 또는 4이고; y 는 1, 2, 3 또는 4이고; z 는 $2(x+y+1)$ 이고; a 는 1 내지 z 이고; X 는 할로젠이며; 단 x 와 y 의 합은 5 이하이다.

청구항 2

청구항 2은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서, a 가 1 내지 $2(x+y)$ 인 방법.

청구항 3

청구항 3은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제2항에 있어서, a 가 1인 방법.

청구항 4

청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제2항에 있어서, 화학식 $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{X}_a$ 의 화합물의 제조를 위한 방법.

청구항 5

청구항 5은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제4항에 있어서, 화학식 $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{Cl}_a$ 의 화합물의 제조를 위한 방법.

청구항 6

청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

청구항 7

청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서, 화학식 I의 화합물이

클로로(케르밀)실란;

디클로로(케르밀)실란;

클로로(디케르밀)실란;

디클로로(디케르밀)실란;

클로로(트리케르밀)실란;

1,2-디케르밀-1-클로로디실란;

1,2-디케르밀-1,2-디클로로디실란;

1,2-디케르밀-1,1-디클로로디실란;

클로로(클로로게르밀)실란;
 디클로로(클로로게르밀)실란;
 클로로(디클로로게르밀)실란; 또는
 디클로로(디클로로게르밀)실란
 인 방법.

청구항 8

청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.
 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, (ii) 단계 (i)의 생성물을 분별 증류하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 9

청구항 9은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.
 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 온도가 -25 °C 내지 5 °C인 방법.

청구항 10

청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.
 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 BX₃의 화합물이 BC₁₃인 방법.

청구항 11

청구항 11은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.
 제8항의 방법에 따라 제조된 90% 초과로 순수한 화합물.

청구항 12

청구항 12은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.
 제11항에 있어서, 클로로(게르밀)실란 또는 디클로로(게르밀)실란인 90% 초과로 순수한 화합물.

청구항 13

청구항 13은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

(i) -50 °C 내지 40 °C의 온도에서 화학식



[상기 식에서, Y는 -OSO₂R¹이고, 여기서 R¹은 C₁-C₆ 할로알킬, C₁-C₆ 알킬 또는 페닐이며, 이 때 알킬 및 페닐은 각각 독립적으로 할로겐, C₁-C₂ 할로알킬, C₁-C₃ 알킬, 시아노, 니트로, C₁-C₃ 알콕시, -C(O)C₁-C₃ 알콕시, -C(O)C₁-C₃ 알킬, -S(O)C₁-C₃ 알킬 또는 -S(O)₂C₁-C₃ 알킬인 1 내지 4개의 기로 임의로 치환되며, 단 Y는 단지 Si에만 결합됨]

의 화합물을 화학식 CsX의 화합물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 화학식



[상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 2(x+y+1)이고; a는 1 내지 3x이고; X는 할로젠이고, 단 (i) X는 단지 Si에만 결합되고, (ii) x와 y의 합은 5 이하임]

의 화합물의 제조 방법.

청구항 14

청구항 14은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제13항에 있어서, 화학식 $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-1}\text{X}$ 의 화합물의 제조를 위한 방법.

청구항 15

청구항 15은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제14항에 있어서, 화학식 $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-1}\text{Cl}$ 의 화합물의 제조를 위한 방법.

청구항 16

청구항 16은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제15항에 있어서, 화학식 $\text{ClH}_2\text{SiGeH}_3$ 의 화합물의 제조를 위한 방법.

청구항 17

청구항 17은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, R^1 이 C_1 - C_4 할로알킬, C_1 - C_4 알킬 또는 페닐이며, 여기서 페닐은 할로젠, C_1 - C_2 할로알킬 또는 C_1 - C_3 알킬로 임의로 치환되는 것인 방법.

청구항 18

청구항 18은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 온도가 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 내지 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 인 방법.

청구항 19

청구항 19은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, (ii) 단계 (i)의 생성물을 분별 증류하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 20

청구항 20은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

기판 위에 $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 층을 침착시키기 위해, 화학식



[상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(x+y+1)$ 이고; a는 1 내지 z이고; X는 할로젠이며; 단 x와 y의 합은 5 이하임]

의 화합물을 포함한 화학 증기와 기판을 접촉시키는 것을 포함하는, 기판 위에 화학식 $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 의 층을 제조하는 방법.

청구항 21

청구항 21은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제20항에 있어서, 화학 증기가 화학식 $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{X}_a$ 의 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 22

청구항 22은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제21항에 있어서, 화학 증기가 화학식 $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{Cl}_a$ 의 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 23

청구항 23은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제22항에 있어서, 화학 증기가 화학식 $\text{SiGeH}_{6-a}\text{Cl}_a$ 의 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 24

청구항 24은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제20항에 있어서, 화학 증기가

클로로(게르밀)실란;

디클로로(게르밀)실란;

클로로(디게르밀)실란;

디클로로(디게르밀)실란;

클로로(트리게르밀)실란;

1,2-디게르밀-1-클로로디실란;

1,2-디게르밀-1,2-디클로로디실란;

1,2-디게르밀-1,1-디클로로디실란;

클로로(클로로게르밀)실란;

디클로로(클로로게르밀)실란;

클로로(디클로로게르밀)실란;

디클로로(디클로로게르밀)실란

인 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 25

청구항 25은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제20항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 접촉을 200 °C 내지 600 °C의 온도에서 수행하는 방법.

청구항 26

청구항 26은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제25항에 있어서, 접촉을 350 °C 내지 450 °C의 온도에서 수행하는 방법.

청구항 27

청구항 27은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제20항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 층이 10% 미만의 비결정성 영역을 함유하는 것인 방법.

청구항 28

청구항 28은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제27항에 있어서, 접촉을 200 °C 내지 600 °C의 온도에서 수행하는 방법.

청구항 29

청구항 29은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제28항에 있어서, 접촉을 350 °C 내지 450 °C의 온도에서 수행하는 방법.

청구항 30

청구항 30은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제20항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 기관이 규소를 포함하는 것인 방법.

청구항 31

청구항 31은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제20항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 침착된 층이 Si_xGe_y의 실험식을 갖는 것인 방법.

청구항 32

청구항 32은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제20항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 접촉을 10⁻⁸ 토르 내지 760 토르의 압력에서 수행하는 방법.

청구항 33

청구항 33은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제28항에 있어서, 접촉을 10⁻³ 토르 내지 760 토르의 압력에서 수행하는 방법.

청구항 34

청구항 34은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제20항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, Si_aGe_{1-d} 층이 완전 변형되는 것인 방법.

청구항 35

청구항 35은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제20항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 층을 플라즈마-증진 화학 증착에 의해 형성시키는 방법.

청구항 36

하기 화학식에 따른 화합물.



상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 2(x+y+1)이고; a는 1 내지 2(x+y)이고, X는 할로젠이고, 단 (i) x와 y의 합은 5 이하이고; (ii) 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X기를 가지며, (iii) 화합물은

브로모(게르밀)실란;

디플루오로(게르밀)실란;

1,1,2,2,3,3-헥사플루오로-(1-게르밀)트리실란;

(디플루오로게르밀)디플루오로실란;

디클로로(게르밀)실란;

1,1,2,2-테트라플루오로-(1-게르밀)디실란;

플루오로(플루오로게르밀)실란;

플루오로(게르밀)실란;

1,1-디클로로-(3-게르밀)트리실란;

1,1-디클로로-(4-게르밀)테트라실란; 및

1,1-디클로로-(2-게르밀)디실란

이 아니다.

청구항 37

제36항에 있어서, 화학식 $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{Cl}_a$ 의 화합물.

청구항 38

제37항에 있어서, 화학식 $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{Cl}_a$ 의 화합물.

청구항 39

제38항에 있어서, 화학식 $\text{SiGeH}_{6-a}\text{Cl}_a$ 의 화합물.

청구항 40

제36항에 있어서, 화학식 $\text{Si}_x\text{GeH}_{z-a}\text{Cl}_a$ 의 화합물.

청구항 41

제40항에 있어서, 화학식 $\text{Si}_x\text{GeH}_{z-a}\text{Cl}_a$ 의 화합물.

청구항 42

제36항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, a가 1인 화합물.

청구항 43

제36항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, a가 $2(x+y)$ 인 화합물.

청구항 44

제36항에 있어서,

클로로(게르밀)실란;

클로로(디게르밀)실란;

디클로로(디게르밀)실란;

클로로(트리게르밀)실란;

1,2-디게르밀-1-클로로디실란;

1,2-디게르밀-1,2-디클로로디실란;

1,2-디게르밀-1,1-디클로로디실란;

클로로(클로로게르밀)실란;

디클로로(클로로게르밀)실란;

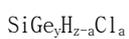
클로로(디클로로게르밀)실란; 또는

디클로로(디클로로게르밀)실란

인 화합물.

청구항 45

하기 화학식에 따른 90% 초과로 순수한 화합물.



상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 2(y+2)이고; a는 1 내지 3이고, 단 각각의 Cl은 단지 Si에만 결합된다.

청구항 46

제45항에 있어서, a가 1인 90% 초과로 순수한 화합물.

청구항 47

제45항에 있어서, a가 2인 90% 초과로 순수한 화합물.

청구항 48

제45항에 있어서,

클로로(게르밀)실란;

디클로로(게르밀)실란;

클로로(디게르밀)실란;

디클로로(디게르밀)실란; 또는

클로로(트리게르밀)실란인

90% 초과로 순수한 화합물.

청구항 49

청구항 49은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

반도체 표면 층을 포함하는 첫 번째 부분 및 산화물, 질화물 또는 옥시질화물 표면 층을 포함하는 두 번째 부분의 적어도 두 부분을 포함하는 표면 층을 갖는 기관을, 미리결정된 두께를 가지는 Si_dGe_{1-d} 층을 미리결정된 속도로 표면의 첫 번째 부분 위에만 선택적으로 침착시키기에 충분한 조건하에서, 분자식



[상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; y는 1, 2, 3 또는 4이며; z는 2(x+y+1)이고; a는 1 내지 z이고; X는 할로겐이며; 단 x와 y의 합은 5 이하임]

의 화합물을 포함한 화학 증기와 접촉시키는 것을 포함하는, Si_dGe_{1-d} 층의 선택적 침착 방법.

청구항 50

청구항 50은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항에 있어서, Si_dGe_{1-d} 층을 기체 공급원 분자빔 에피택시 또는 화학적 증착에 의해 침착시키는 방법.

청구항 51

청구항 51은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항에 있어서, 화학 증기를 90% 초과로 순수한 형태로 도입시키는 방법.

청구항 52

청구항 52은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항에 있어서, 화학 증기를 단일 기체 공급원으로 도입시키는 방법.

청구항 53

청구항 53은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항에 있어서, 화학 증기를 불활성 캐리어 기체와 서로 혼합하여 도입시키는 방법.

청구항 54

청구항 54은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

청구항 55

청구항 55은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제53항에 있어서, 불활성 캐리어 기체가 N₂를 포함하는 것인 방법.

청구항 56

청구항 56은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항에 있어서, 접착을 300 내지 500 °C에서 수행하는 방법.

청구항 57

청구항 57은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항에 있어서, 접착을 1×10^{-8} 내지 1000 토르에서 수행하는 방법.

청구항 58

청구항 58은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항에 있어서, 미리결정된 속도가 2.0 nm/분 초과인 방법.

청구항 59

청구항 59은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제58항에 있어서, 미리결정된 속도가 2.0 내지 10.0 nm/분인 방법.

청구항 60

청구항 60은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항에 있어서, 미리결정된 두께가 25 내지 300 nm인 방법.

청구항 61

청구항 61은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, 화합물이 화학식 SiGe_yH_{z-a}X_a의 화합물인 방법.

청구항 62

청구항 62은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제61항에 있어서, 화합물이 화학식 SiGe_yH_{z-a}X_a의 화합물인 방법.

청구항 63

청구항 63은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제62항에 있어서, 화합물이 SiGe_yH_{z-a}X_a의 화합물인 방법.

청구항 64

청구항 64은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제62항에 있어서, 화합물이 $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{Cl}_a$ 의 화합물인 방법.

청구항 65

청구항 65은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항에 있어서, 화합물이

클로로(게르밀)실란;

디클로로(게르밀)실란;

클로로(디게르밀)실란;

디클로로(디게르밀)실란;

클로로(트리게르밀)실란;

1,2-디게르밀-1-클로로디실란;

1,2-디게르밀-1,2-디클로로디실란;

1,2-디게르밀-1,1-디클로로디실란;

클로로(클로로게르밀)실란;

디클로로(클로로게르밀)실란;

클로로(디클로로게르밀)실란;

디클로로(디클로로게르밀)실란;

또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 66

청구항 66은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, y 가 2이고 z 가 2 또는 3인 방법.

청구항 67

청구항 67은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 층이 압축적으로 변형되는 것인 방법.

청구항 68

청구항 68은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제67항에 있어서, $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 층이 완전 변형되는 것인 방법.

청구항 69

청구항 69은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, 첫 번째 부분이 Si(100) 또는 Si(111)을 포함하는 것인 방법.

청구항 70

청구항 70은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, 두 번째 부분이 산화규소, 질화규소, 옥시질화규소 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 71

청구항 71은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, d가 0.05 내지 0.55인 방법.

청구항 72

청구항 72은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, d가 0.45 내지 0.55인 방법.

청구항 73

청구항 73은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, d가 0.20 내지 0.30인 방법.

청구항 74

청구항 74은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, Si_dGe_{1-d} 층의 표면이 원자적으로 편평한 것인 방법.

청구항 75

청구항 75은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제49항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, 표면 층이 각각 게이트 영역, 소스 영역 및 드레인 영역을 포함하는 하나 또는 다수의 트랜지스터 구조를 포함하고, 표면 층의 첫 번째 부분이 소스 영역 및 드레인 영역을 포함하며, 표면 층의 두 번째 부분이 게이트 영역을 포함하는 것인 방법.

청구항 76

청구항 76은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제75항에 있어서, 게이트 영역이 산화물, 질화물 또는 옥시질화물 하드마스크를 가진 폴리규소 게이트를 포함하는 것인 방법.

명세서

관련 출원과의 상호참조

[0001]

본 출원은 35 USC § 119(e)하에서 미국 가 출원 일련번호 60/909,505호 (2007년 4월 2일 출원) (그의 전체내용이 여기서 참고문헌으로 포함됨)의 출원일의 우선권을 주장한다.

[0002]

정부 관여에 관한 언급

[0003]

여기에 기재된 본 발명은 미국 과학연구 공군사무소에 의해 수여된 승인번호 FA9550-06-01-0442 및 국립과학재단에 의해 수여된 승인번호 DMR-0526604 및 IIP-0638253 하에서 정부 후원을 받아 부분적으로 이루어졌다. 미국 정부는 본 발명에서 일정한 권리를 갖고 있다.

[0004]

기술분야

[0005]

본 출원은 일반적으로 화학, 광전자공학, 규소-게르마늄 합금, 반도체 구조물 및 관련된 방법 및 장치의 분야에 관련된다.

배경기술

[0006]

높은 Ge 함량을 가진 Si(100) 위의 헤테로에피택셜 Ge_{1-x}Si_x 층은, 고속 변조기 및 광검출기 (문헌 [Kuo et al., Nature 2005, 437, 1334] 참조)를 포함하여, 태양광 전지, MEMS, 양자 캐스캐이드 레이저 및 Si-기재 광학체와 같은 주된 기술에서 많이 응용되는 것에 기인하여 관심을 받고 있다 (문헌 [Mooney, P.M.; Chu, J.O. Annu.Rev. Mater. Sci. 2000, 30, 335]; 및 [Tromp, R.M.; Ross, F.M. Annu.Rev. Mater. Sci. 2000, 30, 431] 참조). 그러나, 이러한 재료는 IR 광학 장치에서의 고 충격 잠재력에도 불구하고 훨씬 덜 발전되어 있다. 또한, 이들은 높

은 이동성의 성장을 위한 가상 기관으로서 역할을 하고, Si 및 Ge 장치 채널을 변형시키며, Si 기술에 의해 III-V 기체 장치의 모놀리식 집적화를 위해 가능한 경로로 간주되고 있다 (문헌 [Lee et al., J.Vac.Sci.Technol. 2004, B 22(1), 158]; 및 [Kasper, E.;Heim,S. Appl Surf.Sci. 2004, 224, 3] 참조). 이러한 재료를 위해 현재 이용되는 최선의 수단은 복잡하고 어려움이 따르며, Ge_xSi_{1-x} 에피층과 Si 기관 간의 부적합 변형을 경감시키고 각각 편평한 표면을 제조하기 위하여 두껍고 ($> 10 \mu m$) 조성상 경사진 막의 고온 성장 단계와 화학적-기계적 평면화 단계 양쪽 모두를 필요로 한다 (문헌 [Currie et al., Appl. Phys.Lett. 1998, 72 (14), 1718]).

[0007] 통상적인 수단에 의해서는 수득될 수 없는, Si 위에서 Ge-풍부 ($Ge \geq 50$ 원자%) 장치-품질 합금의 성장을 가능하게 하는 화학적 증착(CVD) 방법이 현재 개발되어 있다 (문헌 [Ritter et al., J.Am.Chem.Soc. 2005, 127 (27), 9855-9864]; [Hu et al., J.Appl.Phys.Lett. 2005, 87 (18), 181903/1-3]; 및 [Chizmeshya, et al., J.Am.Chem.Soc. 2006, 128(21), 6919-6930]). Ge-풍부 막은 마이크로프로세서에서의 높은 속도, 휴대폰에서의 낮은 전력 소모, 수소-기체 광학체, 및 더욱 효율적인 태양광 전지를 가능하게 할 수 있다 (문헌 [Mooney and Chu, 상동]; 및 [Tromp and Ross, 상동] 참조). 이 기술은 상응하는 막의 화학 조성, 형태 및 미세구조를 정확히 조절하기 위하여 앞서 알려지지 않은 설계인 Si-Ge 수소화물 전구체를 사용하며, 이는 두꺼운 경사 층 및 리프트오프(lift off) 기술의 필요를 방지할 수 있다 (문헌 [Currie et al. 상동] 참조).

[0008] 이러한 반도체 구조물을 제조하기 위하여, 트랜지스터 구조의 소스 및 드레인 영역에 선택적으로 Si_dGe_{1-d} 합금을 침착시킬 수 있다. 클로로실란, 게르만 및 원소 Cl_2 의 고온 반응을 사용하여 Si_dGe_{1-d} 합금의 통상적인 선택적 성장이 달성되며, 이는 전형적으로 높은 Ge 농도 범위에서 적절한 형태 및 미세구조를 가진 막을 생성하지 못한다. 예를 들어, 클로로실란, 게르만 및 원소 Cl_2 의 고온 반응을 사용하여 Si_dGe_{1-d} 합금의 선택적 성장이 달성되었다. 그러나, 관련된 다성분 반응의 복잡성 및 부식성 Cl_2 의 존재로 인해 선택적 성장을 위해 대안적인 접근법이 요구된다. 이러한 요구는 높은 Ge-농도 범위에서 특히 절실하고, 이 때문에 클로로실란 경로는 적절한 형태, 미세구조 또는 조성을 가진 선택적으로 침착된 막을 생성하지 못한다. 또한, 높은 Ge 함량에 대하여, 통상적인 방법은 높은 변위 밀도, 변형의 불균일성, 조성 조절의 부족, 및 막 두께의 감소를 유도하며, 이들 모두는 궁극적으로 스트레서 재료의 품질 및 성능을 저하시킬 수 있고 이에 의해 이러한 접근법의 실제적 유용성을 제한한다.

[0009] 따라서, 특히 상기 기재된 문제점을 피하는 Si_dGe_{1-d} 재료의 침착 방법, Si_dGe_{1-d} 재료의 선택적 침착 방법, 및 기관 위에서의 높은 Ge 함량 Si_dGe_{1-d} 재료가 당 기술분야에서 요구되고 있다.

[0010] **발명의 요약**

[0011] 본 발명은 화학식 $Si_xGe_yH_{z-a}X_a$ (식 중, X는 할로젠이고, x, y, z 및 a는 본 명세서에 정의된 바와 같다)의 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0012] 본 발명은 또한 화학식 $Si_xGe_yH_{z-a}X_a$ (식 중, X는 할로젠이고, x, y, z 및 a는 본 명세서에 정의된 바와 같다)의 화합물을 제공한다.

[0013] 본 발명은 본 발명의 방법에 따라 제조된 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다.

[0014] 본 발명은 또한 본 발명의 화합물을 사용하여 기관 위에 높은 Ge 함량 Si_dGe_{1-d} 막의 침착을 통하여 반도체 구조물을 제조하는 방법을 제공한다.

[0015] 본 발명은, 표면 층의 첫 번째 부분이 반도체 표면 층을 포함하고, 표면 층의 두 번째 부분이 산화물, 질화물 또는 옥시질화물 표면 층을 포함하며, 기관의 첫 번째 부분 위에서만 Si_dGe_{1-d} 층이 형성되는, 적어도 2개의 부분을 포함한 표면 층을 가진 기관을 접촉시키는 것을 포함하는 Si_dGe_{1-d} 층의 선택적 침착 방법을 제공한다.

[0016] 새로운 기술의 주된 구성 블록은, 여기에 기재된 합성 방법을 통하여 실행가능한 고-순도 수율로 수득되는, 분자 $Si_xGe_yH_{z-a}X_a$ (식중, X는 할로젠이고 나머지 변수는 본 명세서에 정의된 바와 같다)의 전체 할로(게르만)실란 서열이다. Si_xGe_y 분자 코어를 막 내에 본질적으로 혼입하면 형태, 조성 및 변형의 전례없는 조절을 제공한다. 이 분야에서의 연구는, 기존의 방법에 의해 제공되는 것보다 상당히 높은 처리량 속도로 저온 CMOS 상용성 조건 하에서 이러한 막을 침착시키는 전구체 및 방법의 중대한 요구를 해결한다.

[0017] $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{H}_z$ 종의 규소 원자 위에 있는 H 원자의 일부 또는 전부를 할로젠으로 치환하는 것은, 몇 가지 바람직한 장점, 예컨대 바람직한 막의 성장 동안에 원위치에서 성장 표면으로부터 불순물을 제거하기 위한 세정제로서 작용할 수 있는 고유의 HX 이탈기를 제공한다. 이들은 또한 패터화된 Si 웨이퍼 위에서 각종 장치 구조물 (변형된 Si, SiGe 및 변형된 Ge)의 선택적인 성장을 촉진할 수 있다. 일반적으로, HCl과 같은 원 위치 에칭제의 발생에 의해 성장 동안에 SiO_2 패터화 특징을 가진 Si 표면 위에서 $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 막의 선택적 성장이 달성될 수 있으며, 웨이퍼 위에서 패터화된 영역 주위의 차폐되지 않은 구역 위에서 결정성 재료의 선택적 성장을 촉진한다. 할로(게르밀)실란의 추가의 다량은 속도적 안정성을 제공하고, $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 수소화물, 예를 들어 H_3SiGeH_3 를 사용할 때에 비하여 더욱 낮은 온도에서 성장이 일어날 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0028] 첫 번째 측면에서, 본 발명은 약 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 내지 약 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도에서 화학식 II의 화합물을 화학식 BX_3 , AlX_3 의 화합물 또는 금속 염소화제로 처리하는 단계를 포함하는 화학식 I의 화합물의 제조 방법을 제공한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 A라 일컫는다):

화학식 I

[0029] $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{H}_z\text{-aX}_a$

화학식 II

[0030] $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{H}_z$

[0031] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(x+y+1)$ 이고; a는 1 내지 $3x$ 이고; X는 할로젠이며; 단 (i) 각각의 X는 단지 Si에만 결합되고, (ii) x와 y의 합은 5 이하이다.]

[0032] 여기에 증명된 바와 같이, 예를 들어 완벽하게 결정성인 에피택셜 미세구조, 매끄러운 형태 및 균일하게 변형-이완된 상태를 포함하는 반도체 응용을 위해 바람직한 성질을 가진 화학량론적 $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 막을 제조하기 위하여 조절된 침착에서 화학식 I에 따른 화합물을 사용할 수 있다. 화학식 I의 화합물은 장기간에 걸쳐 현저히 안정한 것으로 증명되었으며, 따라서 가능한 공업적 응용을 위해 실행가능한 분자 공급원을 나타낸다.

[0033] 본 발명의 이러한 측면에 따른 화합물은 이에 한정되진 않지만 화합물의 n, g 및 이소-형태 및 이들의 조합을 포함하여 화합물의 임의의 구조적 형태를 포함한다.

[0034] 본 발명의 이러한 측면에 따른 방법을 위해 화학식 II의 일례의 규소-게르마늄 수소화물 출발 물질은 표 1에 기재된 화합물을 포함하거나 이 화합물로 구성된다. 화합물 내의 모든 Si 및 Ge 원자는 4가이다. 이소부탄- 및 이소펜탄-유사 이성질체에서, 대괄호 내의 Si 및 Ge 원자는 대괄호의 왼쪽에 있는 Si 또는 Ge에 직접 결합되고; 일부 화합물에서 제일 오른쪽에 있는 대괄호 바깥의 괄호 내의 Si 또는 Ge는 대괄호 안의 마지막 Si 또는 Ge에 직접적으로 결합된다.

표 1

2개 금속 :		
	H ₃ Si-GeH ₃	Si ₁ Ge ₁ H ₆
3 및 4개 금속 변형체:		
(a) 선형	SiH ₃ -GeH ₂ -GeH ₃ GeH ₃ -SiH ₂ -GeH ₃ SiH ₃ -SiH ₂ -GeH ₃ SiH ₃ -GeH ₂ -SiH ₃ GeH ₃ -SiH ₂ -GeH ₂ -GeH ₃ SiH ₃ -GeH ₂ -GeH ₂ -GeH ₃ SiH ₃ -SiH ₂ -GeH ₂ -GeH ₃ SiH ₃ -GeH ₂ -SiH ₂ -GeH ₃ SiH ₃ -GeH ₂ -GeH ₂ -SiH ₃ GeH ₃ -SiH ₂ -SiH ₂ -GeH ₃ SiH ₃ -SiH ₂ -GeH ₂ -SiH ₃ GeH ₃ -SiH ₂ -SiH ₂ -SiH ₃	Si ₁ Ge ₂ H ₈ Si ₁ Ge ₂ H ₈ Si ₂ Ge ₁ H ₈ Si ₂ Ge ₁ H ₈ Si ₁ Ge ₃ H ₁₀ Si ₁ Ge ₃ H ₁₀ Si ₂ Ge ₂ H ₁₀ Si ₃ Ge ₁ H ₁₀ Si ₃ Ge ₁ H ₁₀
(b) 이소-부탄 유사	SiH[(GeH ₃) ₃] GeH[(GeH ₃) ₂ (SiH ₃)] SiH[(SiH ₃)(GeH ₃) ₂] GeH[(GeH ₃)(SiH ₃) ₂] GeH[(SiH ₃) ₃]	Si ₁ Ge ₃ H ₁₀ Si ₁ Ge ₃ H ₁₀ Si ₂ Ge ₂ H ₁₀ Si ₂ Ge ₂ H ₁₀ Si ₃ Ge ₁ H ₁₀
5개 금속 원자 변형체 :		
(a) 선형	SiH[(SiH ₃) ₂ (GeH ₃)]	Si ₃ Ge ₁ H ₁₀
(a) 선형	GeH ₃ -GeH ₂ -GeH ₂ -GeH ₂ -SiH ₃ GeH ₃ -GeH ₂ -GeH ₂ -SiH ₂ -GeH ₃ GeH ₃ -GeH ₂ -SiH ₂ -GeH ₂ -GeH ₃ SiH ₃ -SiH ₂ -GeH ₂ -GeH ₂ -GeH ₃ SiH ₃ -GeH ₂ -SiH ₂ -GeH ₂ -GeH ₃ GeH ₃ -SiH ₂ -SiH ₂ -GeH ₂ -GeH ₃ GeH ₃ -SiH ₂ -GeH ₂ -SiH ₂ -GeH ₃ SiH ₃ -GeH ₂ -GeH ₂ -GeH ₂ -SiH ₃ SiH ₃ -GeH ₂ -GeH ₂ -SiH ₂ -GeH ₃ SiH ₃ -SiH ₂ -SiH ₂ -GeH ₂ -GeH ₃ SiH ₃ -SiH ₂ -GeH ₂ -SiH ₂ -GeH ₃ SiH ₃ -GeH ₂ -SiH ₂ -SiH ₂ -GeH ₃ GeH ₃ -SiH ₂ -SiH ₂ -SiH ₂ -GeH ₃ SiH ₃ -SiH ₂ -GeH ₂ -GeH ₂ -SiH ₃ SiH ₃ -GeH ₂ -SiH ₂ -GeH ₂ -SiH ₃ SiH ₃ -SiH ₂ -SiH ₂ -SiH ₂ -GeH ₃ SiH ₃ -SiH ₂ -SiH ₂ -GeH ₂ -SiH ₃ SiH ₃ -SiH ₂ -GeH ₂ -SiH ₂ -SiH ₃	Si ₁ Ge ₄ H ₁₂ Si ₁ Ge ₄ H ₁₂ Si ₁ Ge ₄ H ₁₂ Si ₂ Ge ₃ H ₁₂ Si ₃ Ge ₂ H ₁₂ Si ₄ Ge ₁ H ₁₂
(b) 이소-펜탄 유사	GeH[(SiH ₃)(GeH ₃)(GeH ₂)](GeH ₃) GeH [(GeH ₃) ₂ (GeH ₂)](SiH ₃) GeH[(GeH ₃) ₂ (SiH ₂)](GeH ₃) SiH[(GeH ₃) ₂ (GeH ₂)](GeH ₃) GeH[(SiH ₃) ₂ (GeH ₂)](GeH ₃) SiH[(SiH ₃)(GeH ₃)(GeH ₂)](GeH ₃) GeH[(GeH ₃)(SiH ₃)(SiH ₂)](GeH ₃) GeH[(GeH ₃)(SiH ₃)(GeH ₂)](SiH ₃) SiH[(GeH ₃) ₂ (SiH ₂)](GeH ₃) SiH[(GeH ₃) ₂ (GeH ₂)](SiH ₃) GeH[(GeH ₃) ₂ (SiH ₂)](SiH ₃) SiH[(GeH ₃) ₂ (SiH ₂)]SiH ₃ GeH[(GeH ₃)(SiH ₃)(SiH ₂)]SiH ₃ SiH[(GeH ₃)(SiH ₃)(GeH ₂)](SiH ₃) SiH[(SiH ₃)(GeH ₃)(SiH ₂)](GeH ₃) GeH[(SiH ₃) ₂ (GeH ₂)](SiH ₃) GeH[(SiH ₃) ₂ (SiH ₂)](GeH ₃) SiH[(SiH ₃) ₂ (GeH ₂)](GeH ₃) GeH[(SiH ₃) ₂ (SiH ₂)](SiH ₃) SiH[(GeH ₃)(SiH ₃)(SiH ₂)](SiH ₃) SiH[(SiH ₃) ₂ (SiH ₂)](GeH ₃) SiH[(SiH ₃) ₂ (GeH ₂)](SiH ₃)	Si ₁ Ge ₄ H ₁₂ Si ₁ Ge ₄ H ₁₂ Si ₁ Ge ₄ H ₁₂ Si ₂ Ge ₃ H ₁₂ Si ₃ Ge ₂ H ₁₂ Si ₄ Ge ₁ H ₁₂
네오펜탄 유사	Ge[(GeH ₃) ₃ (SiH ₃)] Si[(GeH ₃) ₃ (SiH ₃)] Ge[(GeH ₃) ₂ (SiH ₃) ₂] Si[(SiH ₃) ₂ (GeH ₃) ₂] Ge[(SiH ₃) ₃ (GeH ₃)] Si[(SiH ₃) ₃ (GeH ₃)] Ge[(SiH ₃) ₃ (GeH ₃)] Si[(SiH ₃) ₃ (GeH ₃)] Ge[(SiH ₃) ₃ (GeH ₃)] Si[(SiH ₃) ₃ (GeH ₃)] Ge[(SiH ₃) ₄]	Si ₁ Ge ₄ H ₁₂ Si ₂ Ge ₃ H ₁₂ Si ₂ Ge ₃ H ₁₂ Si ₃ Ge ₂ H ₁₂ Si ₄ Ge ₁ H ₁₂

하나의 구현양태에서, 본 발명은 방법 A의 방법을 제공하며, 여기서 화학식 I의 화합물을 위하여 x, y, z 및 a

는 하기 표 2 중의 하나에 따른다.

표 2

x = 1; y = 1; z = 6; a = 1	Si ₁ Ge ₁ H ₅ X ₁
x = 1; y = 1; z = 6; a = 2	Si ₁ Ge ₁ H ₄ X ₂
x = 1; y = 1; z = 6; a = 3	Si ₁ Ge ₁ H ₃ X ₃
x = 1; y = 2; z = 8; a = 1	Si ₁ Ge ₂ H ₇ X ₁
x = 1; y = 2; z = 8; a = 2	Si ₁ Ge ₂ H ₆ X ₂
x = 1; y = 2; z = 8; a = 3	Si ₁ Ge ₂ H ₅ X ₃
x = 1; y = 3; z = 10; a = 1	Si ₁ Ge ₃ H ₉ X ₁
x = 1; y = 3; z = 10; a = 2	Si ₁ Ge ₃ H ₈ X ₂
x = 1; y = 3; z = 10; a = 3	Si ₁ Ge ₃ H ₇ X ₃
x = 1; y = 4; z = 12; a = 1	Si ₁ Ge ₄ H ₁₁ X ₁
x = 1; y = 4; z = 12; a = 2	Si ₁ Ge ₄ H ₁₀ X ₂
x = 1; y = 4; z = 12; a = 3	Si ₁ Ge ₄ H ₉ X ₃
x = 2; y = 1; z = 8; a = 1	Si ₂ Ge ₁ H ₇ X ₁
x = 2; y = 1; z = 8; a = 2	Si ₂ Ge ₁ H ₆ X ₂
x = 2; y = 1; z = 8; a = 3	Si ₂ Ge ₁ H ₅ X ₃
x = 2; y = 1; z = 8; a = 4	Si ₂ Ge ₁ H ₄ X ₄
x = 2; y = 1; z = 8; a = 5	Si ₂ Ge ₁ H ₃ X ₅
x = 2; y = 1; z = 8; a = 6	Si ₂ Ge ₁ H ₂ X ₆
x = 2; y = 2; z = 10; a = 1	Si ₂ Ge ₂ H ₉ X ₁
x = 2; y = 2; z = 10; a = 2	Si ₂ Ge ₂ H ₈ X ₂
x = 2; y = 2; z = 10; a = 3	Si ₂ Ge ₂ H ₇ X ₃
x = 2; y = 2; z = 10; a = 4	Si ₂ Ge ₂ H ₆ X ₄
x = 2; y = 2; z = 10; a = 5	Si ₂ Ge ₂ H ₅ X ₅
x = 2; y = 2; z = 10; a = 6	Si ₂ Ge ₂ H ₄ X ₆
x = 2; y = 3; z = 12; a = 1	Si ₂ Ge ₃ H ₁₁ X ₁
x = 2; y = 3; z = 12; a = 2	Si ₂ Ge ₃ H ₁₀ X ₂
x = 2; y = 3; z = 12; a = 3	Si ₂ Ge ₃ H ₉ X ₃
x = 2; y = 3; z = 12; a = 4	Si ₂ Ge ₃ H ₈ X ₄
x = 2; y = 3; z = 12; a = 5	Si ₂ Ge ₃ H ₇ X ₅
x = 2; y = 3; z = 12; a = 6	Si ₂ Ge ₃ H ₆ X ₆
x = 3; y = 1; z = 10; a = 1	Si ₃ Ge ₁ H ₉ X ₁
x = 3; y = 1; z = 10; a = 2	Si ₃ Ge ₁ H ₈ X ₂
x = 3; y = 1; z = 10; a = 3	Si ₃ Ge ₁ H ₇ X ₃
x = 3; y = 1; z = 10; a = 4	Si ₃ Ge ₁ H ₆ X ₄
x = 3; y = 1; z = 10; a = 5	Si ₃ Ge ₁ H ₅ X ₅
x = 3; y = 1; z = 10; a = 6	Si ₃ Ge ₁ H ₄ X ₆
x = 3; y = 1; z = 10; a = 7	Si ₃ Ge ₁ H ₃ X ₇
x = 3; y = 1; z = 10; a = 8	Si ₃ Ge ₁ H ₂ X ₈
x = 3; y = 1; z = 10; a = 9	Si ₃ Ge ₁ H ₁ X ₉
x = 3; y = 2; z = 12; a = 1	Si ₃ Ge ₂ H ₁₁ X ₁
x = 3; y = 2; z = 12; a = 2	Si ₃ Ge ₂ H ₁₀ X ₂
x = 3; y = 2; z = 12; a = 3	Si ₃ Ge ₂ H ₉ X ₃
x = 3; y = 2; z = 12; a = 4	Si ₃ Ge ₂ H ₈ X ₄
x = 3; y = 2; z = 12; a = 5	Si ₃ Ge ₂ H ₇ X ₅
x = 3; y = 2; z = 12; a = 6	Si ₃ Ge ₂ H ₆ X ₆
x = 3; y = 2; z = 12; a = 7	Si ₃ Ge ₂ H ₅ X ₇
x = 3; y = 2; z = 12; a = 8	Si ₃ Ge ₂ H ₄ X ₈
x = 3; y = 2; z = 12; a = 9	Si ₃ Ge ₂ H ₃ X ₉
x = 4; y = 1; z = 12; a = 1	Si ₄ Ge ₁ H ₁₁ X ₁
x = 4; y = 1; z = 12; a = 2	Si ₄ Ge ₁ H ₁₀ X ₂
x = 4; y = 1; z = 12; a = 3	Si ₄ Ge ₁ H ₉ X ₃
x = 4; y = 1; z = 12; a = 4	Si ₄ Ge ₁ H ₈ X ₄
x = 4; y = 1; z = 12; a = 5	Si ₄ Ge ₁ H ₇ X ₅
x = 4; y = 1; z = 12; a = 6	Si ₄ Ge ₁ H ₆ X ₆
x = 4; y = 1; z = 12; a = 7	Si ₄ Ge ₁ H ₅ X ₇
x = 4; y = 1; z = 12; a = 8	Si ₄ Ge ₁ H ₄ X ₈
x = 4; y = 1; z = 12; a = 9	Si ₄ Ge ₁ H ₃ X ₉
x = 4; y = 1; z = 12; a = 10	Si ₄ Ge ₁ H ₂ X ₁₀
x = 4; y = 1; z = 12; a = 11	Si ₄ Ge ₁ H ₁ X ₁₁
x = 4; y = 1; z = 12; a = 12	Si ₄ Ge ₁ H ₀ X ₁₂

[0038]

[0039]

[0040]

[0041]

[0042]

방법 A의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.

방법 A의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 A의 다른 구현양태에서, a는 3x이다.

방법 A의 하나의 구현양태에서, x는 1이고 a는 3이다. 방법 A의 다른 구현양태에서, x는 1이고 a는 1이다. 방

법 A의 다른 구현양태에서, x는 1이고 a는 2이다.

- [0043] 방법 A의 다른 구현양태에서, x는 2이고 a는 6이다. 방법 A의 다른 구현양태에서, x는 2이고 a는 1이다.
- [0044] 방법 A의 다른 구현양태에서, x는 3이고 a는 9이다. 방법 A의 다른 구현양태에서, x는 3이고 a는 1이다.
- [0045] 방법 A의 다른 구현양태에서, x는 4이고 a는 12이다. 방법 A의 다른 구현양태에서, x는 4이고 a는 1이다.
- [0046] 방법 A의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 4 이하이다. 방법 A의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 3 이하이다. 방법 A의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 2이다.
- [0047] 방법 A의 바람직한 구현양태에서, 화학식 I의 화합물은 화학식 III의 화합물이다 (이러한 방법을 이하에서 방법 B라 일컫는다).

화학식 III

- [0048] $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{X}_a$
- [0049] [상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(y+2)$ 이고; a는 1 내지 3이고, X는 할로젠이고, 단 각각의 X는 단지 Si에만 결합됨]
- [0050] 방법 B의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.
- [0051] 방법 B의 하나의 구현양태에서, y는 1이다. 방법 B의 다른 구현양태에서, y는 2이다. 방법 B의 다른 구현양태에서, y는 3이다. 방법 B의 다른 구현양태에서, y는 4이다.
- [0052] 방법 B의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 B의 다른 구현양태에서, a는 2이다. 방법 B의 다른 구현양태에서, a는 3이다.
- [0053] 방법 B의 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 1이다. 방법 B의 다른 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 2이다. 방법 B의 다른 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 3이다.
- [0054] 방법 B의 바람직한 구현양태에서, 화학식 II의 화합물은 H_3SiGeH_3 , $\text{H}_2\text{Si}(\text{GeH}_3)_2$ 또는 $\text{HSi}(\text{GeH}_3)_3$ 이다. 방법 B의 다른 바람직한 구현양태에서, 화학식 II의 화합물은 $\text{H}_3\text{GeSiH}_2\text{SiH}_2\text{GeH}_3$ 이다.
- [0055] 방법 B의 바람직한 구현양태에서, 화학식 II의 화합물은 H_3SiGeH_3 , $\text{H}_2\text{Si}(\text{GeH}_3)_2$ 또는 $\text{HSi}(\text{GeH}_3)_3$ 이고, a는 1이다. 방법 B의 바람직한 구현양태에서, 화학식 II의 화합물은 H_3SiGeH_3 또는 $\text{H}_2\text{Si}(\text{GeH}_3)_2$ 이고 a는 2이다. 방법 B의 다른 바람직한 구현양태에서, 화학식 II의 화합물은 $\text{H}_3\text{GeSiH}_2\text{SiH}_2\text{GeH}_3$ 이고 a는 1 또는 2이다.
- [0056] 방법 B의 바람직한 구현양태에서, 화학식 I의 화합물은 화학식 IV의 화합물이다 (이러한 방법을 이하에서 방법 C라 일컫는다):

화학식 IV

- [0057] $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{Cl}_a$
- [0058] [상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(y+2)$ 이고; a는 1 내지 3이고, 단 각각의 Cl은 단지 Si에만 결합됨].
- [0059] 방법 C의 하나의 구현양태에서, y=1이다. 방법 C의 다른 구현양태에서, y는 2이다. 방법 C의 다른 구현양태에서, y는 3이다. 방법 C의 다른 구현양태에서, y는 4이다.
- [0060] 방법 C의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 C의 다른 구현양태에서, a는 2이다. 방법 C의 다른 구현양태에서, a는 3이다.
- [0061] 방법 C의 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 1이다. 방법 C의 다른 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 2이다. 방법 C의 다른 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 3이다.
- [0062] 방법 C의 바람직한 구현양태에서, 화학식 II의 화합물은 H_3SiGeH_3 , $\text{H}_2\text{Si}(\text{GeH}_3)_2$ 또는 $\text{HSi}(\text{GeH}_3)_3$ 이다. 방법 C의 바람직한 구현양태에서, 화학식 II의 화합물은 $\text{H}_3\text{GeSiH}_2\text{SiH}_2\text{GeH}_3$ 이다.

[0063] 방법 C의 바람직한 구현양태에서, 화학식 II의 화합물은 H_3SiGeH_3 , $H_2Si(GeH_3)_2$ 또는 $HSi(GeH_3)_3$ 이고, a는 1이다. 방법 C의 바람직한 구현양태에서, 화학식 II의 화합물은 H_3SiGeH_3 또는 $H_2Si(GeH_3)_2$ 이고 a는 2이다. 방법 C의 다른 바람직한 구현양태에서, 화학식 II의 화합물은 $H_3GeSiH_2SiH_2GeH_3$ 이고 a는 1 또는 2이다.

[0064] 방법 C의 바람직한 구현양태에서, 화학식 I의 화합물은 화학식 V의 화합물이다 (이러한 방법을 이하에서 방법 D라 일컫는다):

화학식 V

[0065] $SiGeH_{6-a}Cl_a$

[0066] [상기 식에서, a는 1 내지 3이고, 단 각각의 Cl은 단지 Si에만 결합된다.]

[0067] 방법 A의 바람직한 구현양태에서, 화학식 I의 화합물은 화학식 VI의 화합물이다 (이러한 방법을 이하에서 방법 E라 일컫는다):

화학식 VI

[0068] $Si_xGeH_{z-a}X_a$

[0069] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고, z는 $2(x+2)$ 이고, a는 1 내지 $3x$ 이고, X는 할로젠이며, 단 각각의 X는 단지 Si에만 결합된다.]

[0070] 방법 E의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.

[0071] 방법 E의 하나의 구현양태에서, x는 1이다. 방법 E의 다른 구현양태에서, x는 2이다. 방법 E의 다른 구현양태에서, x는 3이다. 방법 E의 다른 구현양태에서, x는 4이다.

[0072] 방법 E의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 E의 다른 구현양태에서, a는 2이다. 방법 E의 다른 구현양태에서, a는 3이다.

[0073] 방법 E의 바람직한 구현양태에서, x는 2이고 a는 1이다. 방법 E의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 3이고 a는 1이다. 방법 E의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 4이고 a는 1이다.

[0074] 방법 E의 바람직한 구현양태에서, x는 2이고 a는 2이다. 방법 E의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 3이고 a는 2이다. 방법 E의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 4이고 a는 2이다.

[0075] 방법 E의 바람직한 구현양태에서, 화학식 I의 화합물은 화학식 VII의 화합물이다 (이러한 방법을 이하에서 방법 F라 일컫는다):

화학식 VII

[0076] $Si_xGeH_{z-a}Cl_a$

[0077] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(x+2)$ 이고; a는 1 내지 $3x$ 이고; 단 각각의 Cl은 단지 Si에만 결합됨]

[0078] 방법 F의 하나의 구현양태에서, x는 1이다. 방법 F의 다른 구현양태에서, x는 2이다. 방법 F의 다른 구현양태에서, x는 3이다. 방법 F의 다른 구현양태에서, x는 4이다.

[0079] 방법 F의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 F의 다른 구현양태에서, a는 2이다. 방법 F의 다른 구현양태에서, a는 3이다.

[0080] 방법 F의 바람직한 구현양태에서, x는 1이고 a는 1이다. 방법 F의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 2이고 a는 1이다. 방법 F의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 3이고 a는 1이다. 방법 F의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 4이고 a는 1이다.

[0081] 방법 F의 바람직한 구현양태에서, x는 1이고 a는 2이다. 방법 F의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 2이고 a는 2이다. 방법 F의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 3이고 a는 2이다. 방법 F의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 4이고 a는 2이다.

- [0082] 첫 번째 측면의 다른 구현양태에서, 본 발명은 (ii) 단계 (i)의 생성물을 분별 증류하는 단계를 더 포함하는 방법 A-F의 어느 하나의 방법을 제공한다.
- [0083] 첫 번째 측면의 다른 구현양태에서, 본 발명은 화학식 I의 화합물을 화학식 BX₃의 화합물로 처리하는 방법 A-F의 어느 하나의 방법을 제공한다. 바람직하게는, 화합물은 BCl₃ 또는 BBr₃이다. 더욱 바람직하게는, 화합물은 BCl₃이다.
- [0084] 첫 번째 측면의 다른 구현양태에서, 본 발명은 반응 온도가 약 -60 °C 내지 약 10 °C인 방법 A-F의 어느 하나의 방법을 제공한다. 첫 번째 측면의 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 반응 온도가 약 -25 °C 내지 약 5 °C인 방법 A-F의 어느 하나의 방법을 제공한다.
- [0085] 세 번째 측면의 다른 구현양태에서, 본 발명은 화학식 I의 화합물이
- [0086] ClSiH₂GeH₃ 클로로(게르밀)실란;
- [0087] Cl₂SiHGeH₃ 디클로로(게르밀)실란;
- [0088] ClHSi(GeH₃)₂ 클로로(디게르밀)실란;
- [0089] Cl₂Si(GeH₃)₂ 디클로로(디게르밀)실란;
- [0090] ClSi(GeH₃)₃ 클로로(트리게르밀)실란;
- [0091] ClHSiSiH₂(GeH₃)₂ 1,2-디게르밀-1-클로로디실란;
- [0092] (ClHSi)₂(H₃Ge)₂ 1,2-디게르밀-1,2-디클로로디실란;
- [0093] Cl₂SiSiH₂(GeH₃)₂ 1,2-디게르밀-1,1-디클로로디실란;
- [0094] 또는 이들의 혼합물인 방법 A-F의 어느 하나의 방법을 제공한다.
- [0095] 두 번째 측면에서, 본 발명은
- [0096] (i) 약 -50 °C 내지 약 40 °C의 온도에서 화학식 XIII의 화합물을 화학식 CsX의 화합물과 접촉시키는 단계를 포함하는 화학식 XII의 화합물의 제조 방법을 제공한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 G라 일컫는다).

화학식 XIII

- [0097] Si_xGe_yH_{z-1}X
- [0098] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 2(x+y+1)이고; a는 1 내지 3x이고; X는 할로젠이고, 단 (i) X는 단지 Si에만 결합되고, (ii) x와 y의 합은 5 이하임]

화학식 XIII

- [0099] Si_xGe_yH_{z-1}Y
- [0100] [상기 식에서, Y는 -OSO₂R¹이고, 여기서 R¹은 C₁-C₆ 할로알킬, C₁-C₆ 알킬 또는 페닐이며, 알킬 및 페닐은 각각 독립적으로 할로젠, C₁-C₂ 할로알킬, C₁-C₃ 알킬, 시아노, 니트로, C₁-C₃ 알콕시, -C(O)C₁-C₃ 알콕시, -C(O)C₁-C₃ 알킬, -S(O)C₁-C₃ 알킬 또는 -S(O)₂C₁-C₃ 알킬인 1 내지 4개의 기로 임의로 치환되며, 단 Y는 단지 Si에만 결합됨]
- [0101] 방법 G의 하나의 구현양태에서, x는 1이다. 방법 G의 다른 구현양태에서, x는 1이고 y는 1이다. 방법 G의 다른 구현양태에서, x는 1이고 y는 2이다. 방법 G의 다른 구현양태에서, x는 1이고 y는 3이다. 방법 G의 다른 구현양태에서, x는 1이고 y는 4이다.
- [0102] 방법 G의 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.

- [0103] 두 번째 측면의 바람직한 구현양태에서, 본 발명은
- [0104] (i) 약 -50 °C 내지 약 40 °C의 온도에서 화학식 XV의 화합물을 화학식 CsX의 화합물과 접촉시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 XIV의 화합물의 제조 방법을 제공한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 H라 일컫는다).

화학식 XIV

- [0105] $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-1}\text{X}$
- [0106] [상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 2(y+2)이고; X는 할로젠이고, 단 X는 단지 Si에만 결합됨]

화학식 XV

- [0107] $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-1}\text{Y}$
- [0108] [상기 식에서, Y는 $-\text{OSO}_2\text{R}^1$ 이고, 여기서 R^1 은 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 할로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 또는 페닐이며, 알킬 및 페닐은 각각 독립적으로 할로젠, $\text{C}_1\text{-C}_2$ 할로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬, 시아노, 니트로, $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알콕시, $-\text{C}(\text{O})\text{C}_1\text{-C}_3$ 알콕시, $-\text{C}(\text{O})\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬, $-\text{S}(\text{O})\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬 또는 $-\text{S}(\text{O})_2\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬인 1 내지 4개의 기로 임의로 치환되며, 단 Y는 단지 Si에만 결합됨]
- [0109] 방법 H의 하나의 구현양태에서, y는 1이다. 방법 H의 다른 구현양태에서, y는 2이다. 방법 H의 다른 구현양태에서, y는 3이다. 방법 H의 다른 구현양태에서, y는 4이다.

- [0110] 방법 H의 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.
- [0111] 두 번째 측면의 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 (i) 약 -50 °C 내지 약 40 °C의 온도에서 화학식 $\text{YH}_2\text{SiGeH}_3$ (식에서, Y는 $-\text{OSO}_2\text{R}^1$ 이고, 여기서 R^1 은 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 할로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 또는 페닐이며, 알킬 및 페닐은 각각 독립적으로 할로젠, $\text{C}_1\text{-C}_2$ 할로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬, 시아노, 니트로, $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알콕시, $-\text{C}(\text{O})\text{C}_1\text{-C}_3$ 알콕시, $-\text{C}(\text{O})\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬, $-\text{S}(\text{O})\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬 또는 $-\text{S}(\text{O})_2\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬인 1 내지 4개의 기로 임의로 치환되며, 단 Y는 단지 Si에만 결합된다)의 화합물을 CsCl와 접촉시키는 단계를 포함하는 $\text{ClH}_2\text{SiGeH}_3$ 의 제조 방법을 제공한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 I로 일컫는다).

- [0112] 방법 I의 하나의 구현양태에서, y는 1이다. 방법 I의 다른 구현양태에서, y는 2이다. 방법 I의 다른 구현양태에서, y는 3이다. 방법 I의 다른 구현양태에서, y는 4이다.

- [0113] 두 번째 측면의 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은
- [0114] (i) 약 -50 °C 내지 약 40 °C의 온도에서 화학식 XV의 화합물을 화학식 CsCl의 화합물과 접촉시키는 단계를 포함하는 화학식 XVI의 화합물의 제조 방법을 제공한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 J라 일컫는다).

화학식 XVI

- [0115] $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-1}\text{Cl}$
- [0116] [상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 2(y+2)이고, 단 Cl은 단지 Si에만 결합됨]
- [0117] <화학식 XV>
- [0118] $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-1}\text{Y}$
- [0119] [상기 식에서, Y는 $-\text{OSO}_2\text{R}^1$ 이고, 여기서 R^1 은 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 할로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 또는 페닐이며, 알킬 및 페닐은 각각 독립적으로 할로젠, $\text{C}_1\text{-C}_2$ 할로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬, 시아노, 니트로, $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알콕시, $-\text{C}(\text{O})\text{C}_1\text{-C}_3$ 알콕시, $-\text{C}(\text{O})\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬, $-\text{S}(\text{O})\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬 또는 $-\text{S}(\text{O})_2\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬인 1 내지 4개의 기로 임의로 치환되며, 단 Y는 단지 Si에만 결합됨]
- [0120] 방법 J의 하나의 구현양태에서, y는 1이다. 방법 J의 다른 구현양태에서, y는 2이다. 방법 J의 다른 구현양태

에서, y는 3이다. 방법 J의 다른 구현양태에서, y는 4이다.

[0121] 두 번째 측면의 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은

[0122] (i) 약 -50 °C 내지 약 40 °C의 온도에서 화학식 $\text{YH}_2\text{SiGeH}_3$ (식에서, Y는 $-\text{OSO}_2\text{R}^1$ 이고, 여기서 R^1 은 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 할로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 또는 페닐이며, 알킬 및 페닐은 각각 독립적으로 할로젠, $\text{C}_1\text{-C}_2$ 할로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬, 시아노, 니트로, $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알콕시, $-\text{C}(\text{O})\text{C}_1\text{-C}_3$ 알콕시, $-\text{C}(\text{O})\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬, $-\text{S}(\text{O})\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬 또는 $-\text{S}(\text{O})_2\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬인 1 내지 4 개의 기로 임의로 치환되며, 단 Y는 단지 Si에만 결합된다)의 화합물을 화학식 CsCl 의 화합물과 접촉시키는 단계를 포함하는 화합물 ClH_2SiGeH 의 제조 방법을 제공한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 K라 일컫는다).

[0123] 방법 G - K의 어느 하나의 바람직한 구현양태에서, R^1 은 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 할로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 또는 페닐이며, 여기서 페닐은 할로젠, $\text{C}_1\text{-C}_2$ 할로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬, 시아노, 니트로, $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알콕시, $-\text{C}(\text{O})\text{C}_1\text{-C}_3$ 알콕시, $-\text{C}(\text{O})\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬, $-\text{S}(\text{O})\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬 또는 $-\text{S}(\text{O})_2\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬로 임의로 치환된다. 방법 H의 더욱 바람직한 구현양태에서, R^1 은 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 할로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 또는 페닐이며, 여기서 페닐은 할로젠, $\text{C}_1\text{-C}_2$ 할로알킬 또는 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬로 임의로 치환된다. 방법 G의 더욱 더 바람직한 구현양태에서, R^1 은 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 퍼플루오로알킬, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬 또는 페닐이고, 여기서 페닐은 할로젠, $\text{C}_1\text{-C}_2$ 퍼플루오로알킬 또는 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 알킬로 임의로 치환된다.

[0124] 두 번째 측면의 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 반응 온도가 약 -25 °C 내지 약 25 °C인 방법 G-K의 어느 하나의 방법을 제공한다.

[0125] 두 번째 측면의 구현양태에서, 본 발명은 (ii) 단계 (i)의 생성물을 분별 증류하는 단계를 더 포함하는 방법 G-K 중 어느 하나의 방법을 제공한다.

[0126] 세 번째 측면에서, 본 발명은 약 -80 °C 내지 약 25 °C의 온도에서 화학식 LX의 화합물을 화학식 BX_3 또는 AlX_3 의 화합물로 처리하는 단계를 포함하는 화학식 XVII의 화합물의 제조 방법을 제공한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 A1으로 일컫는다).

화학식 XVII

[0127] $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{H}_z\text{-aX}_a$

화학식 LX

[0128] $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{H}_z$

[0129] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(x+y+1)$ 이고; a는 1 내지 z이고; X는 할로젠이고, 단 x와 y의 합은 5 이하임]

[0130] 여기서 증명된 바와 같이, 예를 들어 완벽하게 결정성인 에피택셜 미세구조, 매끄러운 형태 및 균일하게 변형-이완된 상태를 포함하는 반도체 응용을 위해 바람직한 성질을 가진 화학량론적 $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 막을 제조하기 위하여 조절된 침착에서 화학식 XVII의 화합물을 사용할 수 있다. 화학식 XVII의 화합물은 장 기간에 걸쳐 현저하게 안정한 것으로 증명되었으며, 따라서 잠재적인 공업적 응용을 위해 실행가능한 분자 공급원을 나타낸다.

[0131] 본 발명의 이러한 측면에 따른 화합물은 이에 한정되지 않지만 화합물의 n, g 및 이소-형태 및 이들의 조합을 포함하여 화합물의 어떠한 구조적 형태를 포함한다.

[0132] 본 발명의 이러한 측면에 따른 방법을 위하여 화학식 LX의 일례의 규소-게르마늄 수소화물 출발 물질은 표 1에 기재된 화합물을 포함하거나 이것으로 구성된다.

[0133] 하나의 구현양태에서, 본 발명은 방법 A1의 방법을 제공하며, 여기서 화학식 I의 화합물을 위하여 x, y, z 및 a는 표 2에 기재된 것 또는 하기 표 3의 하나에 따른다.

표 3

x = 1; y = 1; z = 6; a = 4	Si ₁ Ge ₁ H ₂ X ₄
x = 1; y = 1; z = 6; a = 5	Si ₁ Ge ₁ H ₁ X ₅
x = 1; y = 1; z = 6; a = 6	Si ₁ Ge ₁ H ₀ X ₆
x = 1; y = 2; z = 8; a = 4	Si ₁ Ge ₂ H ₄ X ₄
x = 1; y = 2; z = 8; a = 5	Si ₁ Ge ₂ H ₃ X ₅
x = 1; y = 2; z = 8; a = 6	Si ₁ Ge ₂ H ₂ X ₆
x = 1; y = 2; z = 8; a = 7	Si ₁ Ge ₂ H ₁ X ₇
x = 1; y = 2; z = 8; a = 8	Si ₁ Ge ₂ H ₀ X ₈
x = 1; y = 3; z = 10; a = 4	Si ₁ Ge ₃ H ₆ X ₄
x = 1; y = 3; z = 10; a = 5	Si ₁ Ge ₃ H ₅ X ₅
x = 1; y = 3; z = 10; a = 6	Si ₁ Ge ₃ H ₄ X ₆
x = 1; y = 3; z = 10; a = 7	Si ₁ Ge ₃ H ₃ X ₇
x = 1; y = 3; z = 10; a = 8	Si ₁ Ge ₃ H ₂ X ₈
x = 1; y = 3; z = 10; a = 9	Si ₁ Ge ₃ H ₁ X ₉
x = 1; y = 3; z = 10; a = 10	Si ₁ Ge ₃ H ₀ X ₁₀
x = 1; y = 4; z = 12; a = 4	Si ₁ Ge ₄ H ₈ X ₄
x = 1; y = 4; z = 12; a = 5	Si ₁ Ge ₄ H ₇ X ₅
x = 1; y = 4; z = 12; a = 6	Si ₁ Ge ₄ H ₆ X ₆
x = 1; y = 4; z = 12; a = 7	Si ₁ Ge ₄ H ₅ X ₇
x = 1; y = 4; z = 12; a = 8	Si ₁ Ge ₄ H ₄ X ₈
x = 1; y = 4; z = 12; a = 9	Si ₁ Ge ₄ H ₃ X ₉
x = 1; y = 4; z = 12; a = 10	Si ₁ Ge ₄ H ₂ X ₁₀
x = 1; y = 4; z = 12; a = 11	Si ₁ Ge ₄ H ₁ X ₁₁
x = 1; y = 4; z = 12; a = 12	Si ₁ Ge ₄ H ₀ X ₁₂
x = 2; y = 1; z = 8; a = 7	Si ₂ Ge ₁ H ₁ X ₇
x = 2; y = 1; z = 8; a = 8	Si ₂ Ge ₁ H ₀ X ₈
x = 2; y = 2; z = 10; a = 7	Si ₂ Ge ₂ H ₃ X ₇
x = 2; y = 2; z = 10; a = 8	Si ₂ Ge ₂ H ₂ X ₈
x = 2; y = 2; z = 10; a = 9	Si ₂ Ge ₂ H ₁ X ₉
x = 2; y = 2; z = 10; a = 10	Si ₂ Ge ₂ H ₀ X ₁₀
x = 2; y = 3; z = 12; a = 7	Si ₂ Ge ₃ H ₅ X ₇
x = 2; y = 3; z = 12; a = 8	Si ₂ Ge ₃ H ₄ X ₈
x = 2; y = 3; z = 12; a = 9	Si ₂ Ge ₃ H ₃ X ₉
x = 2; y = 3; z = 12; a = 10	Si ₂ Ge ₃ H ₂ X ₁₀
x = 2; y = 3; z = 12; a = 11	Si ₂ Ge ₃ H ₁ X ₁₁
x = 2; y = 3; z = 12; a = 12	Si ₂ Ge ₃ H ₀ X ₁₂
x = 3; y = 1; z = 10; a = 10	Si ₃ Ge ₁ H ₀ X ₁₀
x = 3; y = 2; z = 12; a = 10	Si ₃ Ge ₂ H ₂ X ₁₀
x = 3; y = 2; z = 12; a = 11	Si ₃ Ge ₂ H ₁ X ₁₁
x = 3; y = 2; z = 12; a = 12	Si ₃ Ge ₂ H ₀ X ₁₂

[0134]

[0135]

[0136]

[0137]

[0138]

[0139]

[0140]

[0141]

방법 A1의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.

방법 A1의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 A1의 다른 구현양태에서, a는 1 내지 2(x+y)이다. 방법 A1의 다른 구현양태에서, a는 2(x+y)이다.

방법 A1의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 4 이하이다. 방법 A1의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 3 이하이다. 방법 A1의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 2이다.

방법 A1의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.

방법 A1의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 2(x+y)이고 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.

방법 A1의 바람직한 구현양태에서, 화학식 XVII의 화합물은 화학식 XVIII의 화합물이다 (이러한 방법을 이하에서 방법 B1으로 일컫는다).

화학식 XVIII

[0142]



[0143]

[상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 2(y+2)이고; a는 1 내지 z이고; X는 할로겐임]

- [0144] 방법 B1의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.
- [0145] 방법 B1의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 B1의 다른 구현양태에서, a는 1 내지 $2(1+y)$ 이다. 방법 B1의 다른 구현양태에서, a는 $2(1+y)$ 이다.
- [0146] 방법 B1의 다른 구현양태에서, y는 1, 2 또는 3이다. 방법 B1의 다른 구현양태에서, y는 1 또는 2이다. 방법 B1의 다른 구현양태에서, y는 1이다.
- [0147] 방법 B1의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0148] 방법 B1의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 $2(1+y)$ 이고, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0149] 방법 B1의 바람직한 구현양태에서, 화학식 LX의 화합물은 H_3SiGeH_3 , $H_2Si(GeH_3)_2$ 또는 $HSi(GeH_3)_3$ 이다. 방법 B1의 다른 바람직한 구현양태에서, 화학식 LX의 화합물은 $H_3GeSiH_2SiH_2GeH_3$ 이다.
- [0150] 방법 B1의 바람직한 구현양태에서, 화학식 LX의 화합물은 H_3SiGeH_3 , $H_2Si(GeH_3)_2$, 또는 $HSi(GeH_3)_3$ 이고, a는 1이다. 방법 B1의 바람직한 구현양태에서, 화학식 LX의 화합물은 H_3SiGeH_3 , $H_2Si(GeH_3)_2$, 또는 $HSi(GeH_3)_3$ 이고, a는 2 또는 3이다. 방법 B1의 다른 바람직한 구현양태에서, 화학식 LX의 화합물은 $H_3GeSiH_2SiH_2GeH_3$ 이고 a는 1 또는 2이다.
- [0151] 방법 B1의 바람직한 구현양태에서, 화학식 XVII의 화합물은 화학식 XIX의 화합물이다 (이러한 방법을 이하에서 방법 C1으로 일컫는다).

화학식 XIX

- [0152] $SiGe_yH_{z-a}Cl_a$
- [0153] [상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(y+2)$ 이고; a는 1 내지 z이다]
- [0154] 방법 C1의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 C1의 다른 구현양태에서, a는 1 내지 $2(1+y)$ 이다. 방법 C1의 다른 구현양태에서, a는 $2(1+y)$ 이다.
- [0155] 방법 C1의 다른 구현양태에서, y는 1, 2 또는 3이다. 방법 C1의 다른 구현양태에서, y는 1 또는 2이다. 방법 C1의 다른 구현양태에서, y는 1이다.
- [0156] 방법 C1의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0157] 방법 C1의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 $2(1+y)$ 이고 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0158] 방법 C1의 바람직한 구현양태에서, 화학식 LX의 화합물은 H_3SiGeH_3 , $H_2Si(GeH_3)_2$, 또는 $HSi(GeH_3)_3$ 이다. 방법 C1의 다른 바람직한 구현양태에서, 화학식 LX의 화합물은 $H_3GeSiH_2SiH_2GeH_3$ 이다.
- [0159] 방법 C1의 바람직한 구현양태에서, 화학식 LX의 화합물은 H_3SiGeH_3 , $H_2Si(GeH_3)_2$, 또는 $HSi(GeH_3)_3$ 이고 a는 1이다. 방법 C1의 바람직한 구현양태에서, 화학식 LX의 화합물은 H_3SiGeH_3 , $H_2Si(GeH_3)_2$, 또는 $HSi(GeH_3)_3$ 이고 a는 2, 3 또는 4이다. 방법 C1의 다른 바람직한 구현양태에서, 화학식 LX의 화합물은 $H_3GeSiH_2SiH_2GeH_3$ 이고 a는 1, 2, 3 또는 4이다.
- [0160] 방법 C1의 바람직한 구현양태에서, 화학식 XVII의 화합물은 화학식 XX의 화합물이다 (이러한 방법을 이하에서 방법 D1으로 일컫는다).

화학식 XX

- [0161] $SiGeH_{6-a}Cl_a$
- [0162] [상기 식에서, a는 1 내지 z이다]
- [0163] 방법 D1의 하나의 구현양태에서, a는 1 내지 4이다. 방법 D1의 다른 구현양태에서, a는 2이다. 방법 D1의 다

른 구현양태에서, a는 1이다. 방법 D1의 다른 구현양태에서, a는 4이다.

- [0164] 방법 D1의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0165] 방법 D1의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 4이고 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0166] 방법 A1의 바람직한 구현양태에서, 화학식 XVII의 화합물은 화학식 XXI의 화합물이다 (이러한 방법을 이하에서 방법 E1으로 일컫는다).

화학식 XXI

- [0167] $Si_xGeH_{z-a}X_a$
- [0168] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(x+2)$ 이고; a는 1 내지 z이고; X는 할로젠이다.]
- [0169] 방법 E1의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.
- [0170] 방법 E1의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 E1의 다른 구현양태에서, a는 1 내지 $2(x+1)$ 이다. 방법 E1의 다른 구현양태에서, a는 $2(x+1)$ 이다.
- [0171] 방법 E1의 다른 구현양태에서, x는 1, 2 또는 3이다. 방법 E1의 다른 구현양태에서, x는 1 또는 2이다. 방법 E1의 다른 구현양태에서, x는 1이다.
- [0172] 방법 E1의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0173] 방법 E1의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 $2(x+1)$ 이고 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0174] 방법 E1의 바람직한 구현양태에서, 화학식 XVII의 화합물은 하기 화학식 XXII이다 (이러한 방법을 이하에서 방법 F1이라 일컫는다).

화학식 XXII

- [0175] $Si_xGeH_{z-a}Cl_a$
- [0176] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(x+2)$ 이고; a는 1 내지 $3x$ 이고; 단 각각의 Cl은 단지 Si에만 결합됨].
- [0177] 방법 F1의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 F1의 다른 구현양태에서, a는 1 내지 $2(x+1)$ 이다. 방법 F1의 다른 구현양태에서, a는 $2(x+1)$ 이다.
- [0178] 방법 F1의 다른 구현양태에서, x는 1, 2 또는 3이다. 방법 F1의 다른 구현양태에서, x는 1 또는 2이다. 방법 F1의 다른 구현양태에서, x는 1이다.
- [0179] 방법 F1의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0180] 방법 F1의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 $2(x+1)$ 이고 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0181] 세 번째 측면의 다른 구현양태에서, 본 발명은 (ii) 단계 (i)의 생성물을 분별 증류하는 단계를 더 포함하는 방법 A1-F1의 어느 하나의 방법을 제공한다.
- [0182] 세 번째 측면의 다른 구현양태에서, 본 발명은 화학식 XVII 내지 XXII의 어느 하나의 화합물을 화학식 BX_3 의 화합물로 처리하는 방법 A1-F1의 어느 하나의 방법을 제공한다. 바람직하게는, 화합물은 BCl_3 또는 BBr_3 이다. 더욱 바람직하게는, 화합물은 BCl_3 이다.
- [0183] 세 번째 측면의 다른 구현양태에서, 본 발명은 반응 온도가 약 $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 내지 약 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 인 방법 A1-F1의 어느 하나의 방법을 제공한다. 세 번째 측면의 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 반응 온도가 약 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 내지 약 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 인 방법 A1-F1의 어느 하나의 방법을 제공한다.
- [0184] 세 번째 측면의 다른 구현양태에서, 본 발명은 화학식 XVII의 화합물이

- [0185] $\text{ClSiH}_2\text{GeH}_3$ 클로로(게르밀)실란;
- [0186] $\text{Cl}_2\text{SiHGeH}_3$ 디클로로(게르밀)실란;
- [0187] $\text{ClHSi}(\text{GeH}_3)_2$ 클로로(디게르밀)실란;
- [0188] $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{GeH}_3)_2$ 디클로로(디게르밀)실란;
- [0189] $\text{ClSi}(\text{GeH}_3)_3$ 클로로(트리게르밀)실란;
- [0190] $\text{ClHSiSiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ 1,2-디게르밀-1-클로로디실란;
- [0191] $(\text{ClHSi})_2(\text{H}_3\text{Ge})_2$ 1,2-디게르밀-1,2-디클로로디실란;
- [0192] $\text{Cl}_2\text{SiSiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ 1,2-디게르밀-1,1-디클로로디실란;
- [0193] $\text{ClSiH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ 클로로(클로로게르밀)실란;
- [0194] $\text{Cl}_2\text{SiHGeH}_2\text{Cl}$ 디클로로(클로로게르밀)실란;
- [0195] $\text{ClSiH}_2\text{GeHCl}_2$ 클로로(디클로로게르밀)실란; 또는
- [0196] $\text{Cl}_2\text{SiHGeHCl}_2$ 디클로로(디클로로게르밀)실란
- [0197] 인 방법 A1-F1의 어느 하나의 방법을 제공한다.
- [0198] 네 번째 측면에서, 본 발명은 첫 번째, 두 번째 및 세 번째 측면의 구현양태의 어느 것에 따라 제조된 화학식 I 내지 화학식 XXII의 어떠한 화합물을 제공한다. 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 앞에 기재된 본 발명의 측면의 어느 구현양태에 따라 제조된 화학식 I 내지 XXII의 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다. 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 앞에 기재된 구현양태의 어느 것에 따라 제조된 화학식 III 또는 XVIII의 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다. 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 앞에 기재된 구현양태의 어느 것에 따라 제조된 화학식 XIV의 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다. 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 앞에 기재된 구현양태의 어느 것에 따라 제조된 화학식 IV 또는 XIX의 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다. 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 앞에 기재된 구현양태의 어느 것에 따라 제조된 화학식 XVI의 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다. 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 앞에 기재된 구현양태의 어느 것에 따라 제조된 화학식 V 또는 XX의 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다. 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 앞에 기재된 구현양태의 어느 것에 따라 제조된 화학식 VI 또는 XXI의 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다. 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 앞에 기재된 구현양태의 어느 것에 따라 제조된 화학식 VII 또는 XXII의 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다.
- [0199] 더욱 더 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 앞에 기재된 구현양태의 어느 것에 따라 제조된 클로로(게르밀)실란 또는 디클로로(게르밀)실란인 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다.
- [0200] 다섯 번째 측면에서, 본 발명은 기관을 화학식 I의 화합물을 포함한 화학 증기와 접촉시키는 것을 포함하는 기관 위에 화학식 $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ (식에서, d는 0 초과 1 미만이다)의 층을 제조하는 방법을 제공한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 L이라 일컫는다).
- [0201] <화학식 I>
- [0202] $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{H}_z\text{-aX}_a$
- [0203] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(x+y+1)$ 이고; a는 1 내지 $3x$ 이고; X는 할로젠이며; 단 (i) 각각의 X는 단지 Si에만 결합되고, (ii) x와 y의 합은 5 이하이다.]
- [0204] 방법 L의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.
- [0205] 방법 L의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, a는 $3x$ 이다.
- [0206] 방법 L의 하나의 구현양태에서, x는 1이고 a는 3이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 1이고 a는 1이다. 방

법 L의 다른 구현양태에서, x는 1이고 a는 2이다.

- [0207] 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 2이고 a는 6이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 2이고 a는 1이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 2이고 a는 2이다.
- [0208] 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 2이고 y는 1이고 a는 1이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 2이고 y는 1이고 a는 2이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 2이고 y는 1이고 a는 3이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 2이고 y는 1이고 a는 4이다.
- [0209] 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 2이고 y는 2이고 a는 1이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 2이고 y는 2이고 a는 2이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 2이고 y는 2이고 a는 3이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 2이고 y는 2이고 a는 4이다.
- [0210] 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 3이고 a는 9이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 3이고 a는 1이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 3이고 a는 2이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 3이고 a는 3이다.
- [0211] 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 3이고 y는 2이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 3이고 y는 2이고 a는 1이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 3이고 y는 2이고 a는 2이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 3이고 y는 2이고 a는 3, 4, 5 또는 6이다.
- [0212] 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 4이고 a는 12이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 4이고 a는 1이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 4이고 a는 2이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 4이고 a는 3이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x는 4이고 a는 4이다.
- [0213] 방법 L의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 4 이하이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 3 이하이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 2이다.
- [0214] 방법 L의 더욱 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 III의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 M이라 일컫는다):
- [0215] <화학식 III>
- [0216] $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{X}_a$
- [0217] [상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(y+2)$ 이고; a는 1 내지 3이고, X는 할로젠이고, 단 각각의 X는 단지 Si에만 결합됨]
- [0218] 방법 M의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.
- [0219] 방법 M의 하나의 구현양태에서, y는 1이다. 방법 M의 다른 구현양태에서, y는 2이다. 방법 M의 다른 구현양태에서, y는 3이다. 방법 M의 다른 구현양태에서, y는 4이다.
- [0220] 방법 M의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 M의 다른 구현양태에서, a는 2이다. 방법 M의 다른 구현양태에서, a는 3이다.
- [0221] 방법 M의 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 1이다. 방법 M의 다른 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 2이다. 방법 M의 다른 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 3이다.
- [0222] 방법 M의 바람직한 구현양태에서, y는 2이고 a는 1이다. 방법 M의 다른 바람직한 구현양태에서, y는 2이고 a는 2이다.
- [0223] 방법 M의 바람직한 구현양태에서, y는 3이고 a는 1이다.
- [0224] 방법 M의 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 IV의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 N이라 일컫는다).
- [0225] <화학식 IV>
- [0226] $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{Cl}_a$
- [0227] [상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(y+2)$ 이고; a는 1 내지 3이고, 단 각각의 Cl은 단지 Si에만 결합됨].

- [0228] 방법 N의 하나의 구현양태에서, y는 1이다. 방법 N의 다른 구현양태에서, y는 2이다. 방법 N의 다른 구현양태에서, y는 3이다. 방법 N의 다른 구현양태에서, y는 4이다.
- [0229] 방법 N의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 N의 다른 구현양태에서, a는 2이다. 방법 N의 다른 구현양태에서, a는 3이다.
- [0230] 방법 N의 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 1이다. 방법 N의 다른 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 2이다. 방법 N의 다른 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 3이다.
- [0231] 방법 N의 바람직한 구현양태에서, y는 2이고 a는 1이다. 방법 N의 다른 바람직한 구현양태에서, y는 2이고 a는 2이다.
- [0232] 방법 N의 바람직한 구현양태에서, y는 3이고 a는 1이다.
- [0233] 방법 N의 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 V의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 O라 일컫는다).
- [0234] <화학식 V>
- [0235] $\text{SiGeH}_{6-a}\text{Cl}_a$
- [0236] [상기 식에서, a는 1 내지 3이고, 단 각각의 Cl은 단지 Si에만 결합된다.]
- [0237] 방법 L의 더욱 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 VI의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 P라 일컫는다).
- [0238] <화학식 VI>
- [0239] $\text{Si}_x\text{GeH}_{z-a}\text{X}_a$
- [0240] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고, z는 $2(x+2)$ 이고, a는 1 내지 $3x$ 이고, X는 할로젠이며, 단 각각의 X는 단지 Si에만 결합된다.]
- [0241] 방법 P의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.
- [0242] 방법 P의 하나의 구현양태에서, x는 1이다. 방법 P의 다른 구현양태에서, x는 2이다. 방법 P의 다른 구현양태에서, x는 3이다. 방법 P의 다른 구현양태에서, x는 4이다.
- [0243] 방법 P의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 P의 다른 구현양태에서, a는 2이다. 방법 P의 다른 구현양태에서, a는 3이다.
- [0244] 방법 P의 바람직한 구현양태에서, x는 2이고 a는 1이다. 방법 P의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 3이고 a는 1이다. 방법 P의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 4이고 a는 1이다.
- [0245] 방법 P의 바람직한 구현양태에서, x는 2이고 a는 2이다. 방법 P의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 3이고 a는 2이다. 방법 P의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 4이고 a는 2이다.
- [0246] 방법 P의 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 VII의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 Q라 일컫는다).
- [0247] <화학식 VII>
- [0248] $\text{Si}_x\text{GeH}_{z-a}\text{Cl}_a$
- [0249] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(x+2)$ 이고; a는 1 내지 $3x$ 이고; 단 각각의 Cl은 단지 Si에만 결합됨]
- [0250] 방법 Q의 하나의 구현양태에서, x는 1이다. 방법 Q의 다른 구현양태에서, x는 2이다. 방법 Q의 다른 구현양태에서, x는 3이다. 방법 Q의 다른 구현양태에서, x는 4이다.
- [0251] 방법 Q의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 Q의 다른 구현양태에서, a는 2이다. 방법 Q의 다른 구현양태에서, a는 3이다.
- [0252] 방법 Q의 바람직한 구현양태에서, x는 1이고 a는 1이다. 방법 Q의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 2이고 a는

1이다. 방법 Q의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 3이고 a는 1이다. 방법 Q의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 4이고 a는 1이다.

[0253] 방법 Q의 바람직한 구현양태에서, x는 1이고 a는 2이다. 방법 Q의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 2이고 a는 2이다. 방법 Q의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 3이고 a는 2이다. 방법 Q의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 4이고 a는 2이다.

[0254] 방법 L-Q의 더욱 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는

[0255] $\text{ClSiH}_2\text{GeH}_3$ 클로로(게르밀)실란;

[0256] $\text{Cl}_2\text{SiHGeH}_3$ 디클로로(게르밀)실란;

[0257] $\text{ClHSi}(\text{GeH}_3)_2$ 클로로(디게르밀)실란;

[0258] $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{GeH}_3)_2$ 디클로로(디게르밀)실란;

[0259] $\text{ClSi}(\text{GeH}_3)_3$ 클로로(트리게르밀)실란;

[0260] $\text{ClHSiSiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ 1,2-디게르밀-1-클로로디실란;

[0261] $(\text{ClHSi})_2(\text{H}_3\text{Ge})_2$ 1,2-디게르밀-1,2-디클로로디실란;

[0262] $\text{Cl}_2\text{SiSiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ 1,2-디게르밀-1,1-디클로로디실란;

[0263] 또는 이들의 혼합물인 화합물을 포함한다.

[0264] 여섯 번째 측면에서, 본 발명은, 기관을 화학식 XVII의 화합물을 포함한 화학 증기와 접촉시키는 것을 포함하는, 기관 위에서 화학식 $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ (식에서, d는 0초과 1 미만이다)의 실질적으로 결정성 층을 제조하는 방법을 제공한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 L1으로 일컫는다).

[0265] <화학식 XVII>

[0266] $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{H}_{z-a}\text{X}_a$

[0267] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(x+y+1)$ 이고; a는 1 내지 z이고; X는 할로젠이고, 단 x와 y의 합은 5 이하이다.]

[0268] 방법 L1의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.

[0269] 방법 L1의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 L1의 다른 구현양태에서, a는 1 내지 $2(x+y)$ 이다. 방법 L1의 다른 구현양태에서, a는 $2(x+y)$ 이다.

[0270] 방법 L1의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 4 이하이다. 방법 L1의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 3 이하이다. 방법 L의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 2이다.

[0271] 방법 L1의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.

[0272] 방법 L1의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 $2(x+y)$ 이고 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.

[0273] 방법 L1의 더욱 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 XVIII의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 M1이라 일컫는다).

[0274] <화학식 XVIII>

[0275] $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{X}_a$

[0276] [상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(y+2)$ 이고; a는 1 내지 3이고; X는 할로젠이고, 단 각각의 X는 단지 Si에만 결합된다.]

[0277] 방법 M1의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.

- [0278] 방법 M1의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 M1의 다른 구현양태에서, a는 1 내지 $2(1+y)$ 이다. 방법 M1의 다른 구현양태에서, a는 $2(1+y)$ 이다.
- [0279] 방법 M1의 다른 구현양태에서, y는 1, 2 또는 3이다. 방법 M1의 다른 구현양태에서, y는 1 또는 2이다. 방법 M1의 다른 구현양태에서, y는 1이다. 방법 M1의 다른 구현양태에서, y는 2이다.
- [0280] 방법 M1의 다른 구현양태에서, y는 1이고 a는 1이다. 방법 M1의 다른 구현양태에서, y는 1이고 a는 2이다. 방법 M1의 다른 구현양태에서, y는 2이다. 방법 M1의 다른 구현양태에서, y는 2이고 a는 1이다. 방법 M1의 다른 구현양태에서, y는 2이고 a는 2이다.
- [0281] 방법 M1의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0282] 방법 M1의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 $2(1+y)$ 이고, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0283] 방법 M1의 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 XIX의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 N1으로 일컫는다).
- [0284] <화학식 XIX>
- [0285] $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{Cl}_a$
- [0286] [상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(y+2)$ 이고; a는 1 내지 3이고, 단 각각의 Cl은 단지 Si에만 결합된다.]
- [0287] 방법 N1의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 N1의 다른 구현양태에서, a는 1 내지 $2(1+y)$ 이다. 방법 N1의 다른 구현양태에서, a는 $2(1+y)$ 이다.
- [0288] 방법 N1의 다른 구현양태에서, y는 1, 2 또는 3이다. 방법 N1의 다른 구현양태에서, y는 1 또는 2이다. 방법 N1의 다른 구현양태에서, y는 1이다. 방법 N1의 다른 구현양태에서, y는 2이다.
- [0289] 방법 N1의 다른 구현양태에서, y는 1이고 a는 1이다. 방법 N1의 다른 구현양태에서, y는 1이고 a는 2이다. 방법 N1의 다른 구현양태에서, y는 2이다. 방법 N1의 다른 구현양태에서, y는 2이고 a는 1이다. 방법 N1의 다른 구현양태에서, y는 2이고 a는 2이다.
- [0290] 방법 N1의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0291] 방법 N1의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 $2(1+y)$ 이고, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0292] 방법 N1의 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 XX의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 O1이라 일컫는다).
- [0293] <화학식 XX>
- [0294] $\text{SiGeH}_{6-a}\text{Cl}_a$
- [0295] [상기 식에서, a는 1 내지 3이고, 단 각각의 Cl은 단지 Si에만 결합된다.]
- [0296] 방법 O1의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 O1의 다른 구현양태에서, a는 1 내지 4이다. 방법 O1의 다른 구현양태에서, a는 4이다.
- [0297] 방법 O1의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0298] 방법 O1의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 4이고 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0299] 방법 L1의 더욱 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 XXI의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 P1이라 일컫는다).
- [0300] <화학식 XXI>
- [0301] $\text{Si}_x\text{GeH}_{z-a}\text{X}_a$

- [0302] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 2(x+2)이고; a는 1 내지 3x이고; X는 할로젠이고, 단 각각의 X는 단지 Si에만 결합된다.]
- [0303] 방법 P1의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.
- [0304] 방법 P1의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 P1의 다른 구현양태에서, a는 1 내지 2(x+1)이다. 방법 P1의 다른 구현양태에서, a는 2(x+1)이다.
- [0305] 방법 P1의 다른 구현양태에서, x는 1, 2 또는 3이다. 방법 P1의 다른 구현양태에서, x는 1 또는 2이다. 방법 P1의 다른 구현양태에서, x는 1이다.
- [0306] 방법 P1의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0307] 방법 P1의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 2(x+1)이고 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0308] 방법 P1의 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 XXII의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 Q1으로 일컫는다).
- [0309] <화학식 XXII>
- [0310] $Si_xGe_{z-a}Cl_a$
- [0311] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 2(x+2)이고; a는 1 내지 3x이고; 단 각각의 Cl은 단지 Si에만 결합됨].
- [0312] 방법 Q1의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 Q1의 다른 구현양태에서, a는 1 내지 2(x+1)이다. 방법 Q1의 다른 구현양태에서, a는 2(x+1)이다.
- [0313] 방법 Q1의 다른 구현양태에서, x는 1, 2 또는 3이다. 방법 Q1의 다른 구현양태에서, x는 1 또는 2이다. 방법 Q1의 다른 구현양태에서, x는 1이다.
- [0314] 방법 Q1의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0315] 방법 Q1의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 2(x+1)이고 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0316] 방법 L-N 또는 L1-N1의 어느 하나의 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, d는 약 0.2 내지 약 0.5이다. 방법 L-N 또는 L1-N1의 어느 하나의 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, d는 약 0.2이다. 방법 L-N 또는 L1-N1의 어느 하나의 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, d는 약 0.25이다. 방법 L-N 또는 L1-N1의 어느 하나의 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, d는 약 0.33이다. 방법 L-Q 또는 L1-Q1의 어느 하나의 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, d는 약 0.50이다.
- [0317] 방법 L-Q 또는 L1-Q1의 어느 하나의 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, 화학식 Si_dGe_{1-d} 의 침착된 층은 규소 및 게르마늄에 대해서 화학식 I 또는 XVII의 화합물과 동일한 실험식을 가지며, 예를 들어 화학식 I, $Si_xGe_yH_{z-a}X_a$ 의 화합물을 사용하여 층이 침착되고, 침착된 층은 Si_xGe_y 의 실험식을 갖는다. 바람직한 구현양태에서, 화학식 III 또는 XVIII, $SiGe_yH_{z-a}X_a$ 의 화합물을 사용하여 층이 침착될 때, 침착된 층은 $SiGe_y$ 의 실험식을 갖는다. 바람직한 구현양태에서, 화학식 IV 또는 XIX, $SiGe_yH_{z-a}Cl_a$ 의 화합물을 사용하여 층이 침착될 때, 침착된 층은 $SiGe_y$ 의 실험식을 갖는다. 바람직한 구현양태에서, 화학식 V 또는 XX, $SiGeH_{6-a}Cl_a$ 의 화합물을 사용하여 층이 침착될 때, 침착된 층은 $SiGe$ 의 실험식을 갖는다. 바람직한 구현양태에서, 화학식 VI 또는 XXI, $Si_xGeH_{z-a}X_a$ 의 화합물을 사용하여 층이 침착될 때, 침착된 층은 Si_xGe 의 실험식을 갖는다. 바람직한 구현양태에서, 화학식 VII 또는 XXII, $Si_xGeH_{z-a}Cl_a$ 의 화합물을 사용하여 층이 침착될 때, 침착된 층은 Si_xGe 의 실험식을 갖는다.
- [0318] 방법 L1-Q1의 더욱 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는
- [0319] $ClSiH_2GeH_3$ 클로로(게르밀)실란;
- [0320] $Cl_2SiHGeH_3$ 디클로로(게르밀)실란;

- [0321] $\text{ClHSi}(\text{GeH}_3)_2$ 클로로(디게르밀)실란;
- [0322] $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{GeH}_3)_2$ 디클로로(디게르밀)실란;
- [0323] $\text{ClSi}(\text{GeH}_3)_3$ 클로로(트리게르밀)실란;
- [0324] $\text{ClHSiSiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ 1,2-디게르밀-1-클로로디실란;
- [0325] $(\text{ClHSi})_2(\text{H}_3\text{Ge})_2$ 1,2-디게르밀-1,2-디클로로디실란;
- [0326] $\text{Cl}_2\text{SiSiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ 1,2-디게르밀-1,1-디클로로디실란;
- [0327] $\text{ClSiH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ 클로로(클로로게르밀)실란;
- [0328] $\text{Cl}_2\text{SiHGGe}_2\text{Cl}$ 디클로로(클로로게르밀)실란;
- [0329] $\text{ClSiH}_2\text{GeHCl}_2$ 클로로(디클로로게르밀)실란; 또는
- [0330] $\text{Cl}_2\text{SiHGGeHCl}_2$ 디클로로(디클로로게르밀)실란
- [0331] 또는 이들의 혼합물인 화합물을 제공한다.
- [0332] 다른 바람직한 구현양태에서, x와 y 양쪽 모두가 동일한 값을 가질 때, 다시 말해서 양쪽 모두가 1 또는 2일 때, 침착된 층은 SiGe의 실험식을 갖는다.
- [0333] 방법 L-Q 또는 L1-Q1의 어느 하나의 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, 온도는 약 200 °C 내지 약 600 °C이다. 더욱 바람직하게는, 온도는 약 350 °C 내지 약 450 °C이다. 더욱 더 바람직하게는, 온도는 약 400 °C 내지 약 450 °C이다.
- [0334] 방법 L-Q 또는 L1-Q1의 어느 하나의 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, 층은 실질적으로 결정성이다.
- [0335] 방법 L-Q 또는 L1-Q1의 어느 하나의 더욱 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, 층은 실질적으로 결정성이고 온도는 약 200 °C 내지 약 600 °C이다. 더욱 바람직하게는, 층은 실질적으로 결정성이고 온도는 약 350 °C 내지 약 450 °C이다. 더욱 더 바람직하게는, 층은 실질적으로 결정성이고 온도는 약 400 °C 내지 약 450 °C이다.
- [0336] 저온/고속 성장 공정과 연관된 실제적인 장점은 (i) 사전가공된 Si 웨이퍼와 상용성인 짧은 침착 시간, (ii) 고 주파 장치에서 응용하기 위한 선택적 성장, 및 (iii) 얇은 층을 위해 특히 중요한, 도펀트의 무시할만한 정도의 덩어리 분리를 포함한다.
- [0337] 방법 L-Q 또는 L1-Q1의 어느 하나의 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, 기판은 이에 한정되지 않지만 규소, 게르마늄, 절연체 위의 규소, Ge:Sn 합금, SiO_x , 사파이어, 석영, Si:Ge 합금, Si:C 합금, 스테인레스 스틸, 폴리이미드 또는 가요성 디스플레이의 조립에서 사용된 것과 같은 기타 중합체 막을 포함하여 반도체 또는 평판 디스플레이 용도를 위해 적합한 어떠한 기판을 포함한다. 방법 L-Q 또는 L1-Q1의 어느 하나의 더욱 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, 기판은 규소를 포함한다. 더욱 더 바람직한 구현양태에서, 기판은 Si(100)을 포함한다.
- [0338] 방법 L-Q 또는 L1-Q1의 어느 하나 및 그의 바람직한 구현양태에서, 화학식 I 내지 XXII의 어느 하나의 화합물을, 이에 한정되지 않지만 기체 공급원 분자빔 에피택시, 화학 증착, 플라즈마 증진 화학 증착, 레이저 보조 화학 증착 및 원자층 침착을 포함하여 어떠한 적절한 기술에 의해 침착시킬 수 있다.
- [0339] 방법 L-Q 또는 L1-Q1의 어느 하나 및 그의 바람직한 구현양태에서, 화학식 I 내지 XXII의 어느 하나의 화합물을 약 10^{-8} 토르 내지 760 토르의 분압에서 도입한다. 하나의 바람직한 구현양태에서, 화학 증기를 약 10^{-8} 토르 내지 10^{-5} 토르에서 도입한다 (UHV 수직 노 기술에 상응함). 다른 바람직한 구현양태에서, 화학 증기를 LPCVD 조건에 상응하는 10^{-8} 내지 100 토르에서 도입한다. 또 다른 바람직한 구현양태에서, 화학 증기를 10^{-3} 토르 내지 760 토르에서 도입한다.

- [0340] 방법 L-Q 또는 L1-Q1의 어느 하나 및 그의 바람직한 구현양태에서, 화학식 I 내지 XXII의 어느 하나의 화합물을 플라즈마-증진 화학 증착(PECVD) 조건 하에서 침착시킬 수 있다.
- [0341] PECVD는 기판 위에서 기체 상태(증기)로부터 고체 상태로 얇은 막을 침착시키는 방법이다. 방법에 연관된 반응성 화학 증은 반응 기체로부터 플라즈마의 생성에 의해 발생된다. 플라즈마는 일반적으로 RF (AC) 주파 또는 2 개 전극 사이의 DC 방출에 의해 생성된다.
- [0342] PECVD 공정 매개변수는 유량 (F, 분 당 표준 입방 cm) (sccm), 적용된 전력 (W, 와트(W)), 공명 주파수 (킬로헤르쯔(kHz)), 압력 (밀리토르, (mTorr)), 기판 온도 (섭씨 온도(°C)) 및 기하학적 인자, 예컨대 챔버 크기, 전극 크기, 전극 배향 및 기판으로부터의 거리 등을 포함한다. 이 연구에서 복합 매개변수, W/FM 또는 단량체 단위 질량 당 에너지를 또한 사용하였다. 하기 표현으로부터 이러한 복합 매개변수 (MJ/kg으로 표현됨)를 계산한다.
- $$W/FM(MJ/kg) = \frac{W(\text{와트})}{F(\text{sccm}) \times M(\text{g/몰})} \times 1340$$
- [0343]
- [0344] [상기 식에서, M은 전구체의 분자량 (g/몰)이다.]
- [0345] 다양한 다른 바람직한 구현양태에서, 화학식 I 내지 XXII의 어느 하나의 화합물이 PECVD 조건 하에서 침착될 때, 기판 온도는 약 20 °C 내지 약 600 °C이다. 더욱 바람직하게는, 온도는 약 20 °C 내지 약 300 °C이다. 더욱 더 바람직하게는, 온도는 약 20 °C 내지 약 250 °C이다.
- [0346] 다양한 다른 바람직한 구현양태에서, 화학식 I 내지 XXII의 어느 하나의 화합물이 PECVD 조건 하에서 침착될 때, 복합 플라즈마 매개변수 W/FM은 약 200 MJ/kg 미만, 더욱 바람직하게는 100 MJ/kg 미만, 더욱 더 바람직하게는 30 MJ/kg 미만이다.
- [0347] 다양한 다른 바람직한 구현양태에서, 평평한 표면을 가진 일부 또는 완전 변형-이완된 층으로서 Si-Ge 재료가 기판 위에 형성되며; Si-Ge 재료의 조성은 실질적으로 균일하고; 및/또는 화학 증기의 전체 Si 및 Ge 기본구조가 Si-Ge 재료 또는 에피택셜 Si-Ge 내에 혼입된다.
- [0348] 다양한 다른 바람직한 구현양태에서, Si-Ge 재료가 평평한 표면을 가진 완전 변형 층으로서 기판 위에 형성되고; Si-Ge 재료의 조성은 실질적으로 균일하며; 및/또는 화학 증기의 전체 Si 및 Ge 기본구조가 Si-Ge 재료 또는 에피택셜 Si-Ge 내에 혼입된다.
- [0349] 다른 바람직한 구현양태에서, 실질적으로 결정성인 Si-Ge 재료가 실질적으로 단일 결정성 도메인을 가진 기판 위에 형성된다.
- [0350] 일곱 번째 측면에서, 본 발명은 화학식 XXIV에 따른 화합물을 제공한다.

화학식 XXIV

- [0351] $Si_xGe_yH_{z-a}X_a$
- [0352] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 2(x+y+1)이고; a는 1 내지 2(x+y)이고, X는 할로젠이고, 단 (i) x와 y의 합은 5 이하이고; (ii) 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X기를 가지며, (iii) 화합물은
- [0353] 브로모(게르밀)실란;
- [0354] 디플루오로(게르밀)실란;
- [0355] 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로-(1-게르밀)트리실란;
- [0356] (디플루오로게르밀)디플루오로실란;
- [0357] 디클로로(게르밀)실란;
- [0358] 1,1,2,2-테트라플루오로-(1-게르밀)디실란;
- [0359] 플루오로(플루오로게르밀)실란;
- [0360] 플루오로(게르밀)실란;

- [0361] 1,1-디클로로-(3-게르밀)트리실란;
- [0362] 1,1-디클로로-(4-게르밀)테트라실란; 및
- [0363] 1,1-디클로로-(2-게르밀)디실란
- [0364] 이 아니다.]
- [0365] 일곱 번째 측면의 하나의 구현양태에서, 본 발명은 a가 1인 화학식 XXIV의 화합물을 제공한다. 다른 구현양태에서, 본 발명은 a가 2(x+y)인 화학식 XXIV의 화합물을 제공한다.
- [0366] 하나의 구현양태에서, 본 발명은 X가 클로로 또는 브로모인 화학식 XXIV의 화합물을 제공한다. 바람직한 구현양태에서, X가 클로로이다.
- [0367] 다른 구현양태에서, 본 발명은 x와 y의 합이 4 이하인 화학식 XXIV의 화합물을 제공한다. 다른 구현양태에서, 본 발명은 x와 y의 합이 3 이하인 화학식 XXIV의 화합물을 제공한다. 다른 구현양태에서, 본 발명은 x와 y의 합이 2인 화학식 XXIV의 화합물을 제공한다.
- [0368] 바람직한 구현양태에서, 화학식 XXIV의 화합물은 화학식 XXV의 화합물이다.

화학식 XXV

- [0369] $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{X}_a$
- [0370] [상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 2(y+2)이고; a는 1 내지 2(1+y)이고; X는 할로젠이다.]
- [0371] 화학식 XXV의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.
- [0372] 화학식 XXV의 다른 구현양태에서, a는 1이다. 화학식 XXV의 다른 구현양태에서, a는 2(1+y)이다.
- [0373] 화학식 XXV의 다른 구현양태에서, y는 1, 2 또는 3이다. 화학식 XXV의 다른 구현양태에서, y는 1 또는 2이다. 화학식 XXV의 다른 구현양태에서, y는 1이다.
- [0374] 바람직한 구현양태에서, 화학식 XXV의 화합물은 화학식 XXVI의 화합물이다.

화학식 XXVI

- [0375] $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{Cl}_a$
- [0376] [상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 2(y+2)이고; a는 1 내지 2(1+y)이다.]
- [0377] 화학식 XXVI의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 화학식 XXVI의 다른 구현양태에서, a는 2(1+y)이다.
- [0378] 화학식 XXVI의 다른 구현양태에서, y는 1, 2 또는 3이다. 화학식 XXVI의 다른 구현양태에서, y는 1 또는 2이다. 화학식 XXVI의 다른 구현양태에서, y는 1이다.
- [0379] 바람직한 구현양태에서, 화학식 XXVI의 화합물은 화학식 XXVII의 화합물이다.

화학식 XXVII

- [0380] $\text{SiGeH}_{6-a}\text{Cl}_a$
- [0381] [상기 식에서, a는 1 내지 4이다]
- [0382] 화학식 XXVII의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 화학식 XXVII의 다른 구현양태에서, a는 4이다.
- [0383] 화학식 XXIV의 구현양태에서, 화합물은 화학식 XXVIII이다.

화학식 XXVIII

- [0384] $\text{Si}_x\text{GeH}_{z-a}\text{X}_a$
- [0385] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 2(x+2)이고; a는 1 내지 2(x+1)이고; X는 할로젠이다.]
- [0386] 화학식 XXVIII의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.

- [0387] 화학식 XXVIII의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 화학식 XXVIII의 다른 구현양태에서, a는 2(x+1)이다.
- [0388] 화학식 XXVIII의 다른 구현양태에서, x는 1, 2 또는 3이다. 화학식 XXVIII의 다른 구현양태에서, x는 1 또는 2이다. 화학식 XXVIII의 다른 구현양태에서, x는 1이다.
- [0389] 바람직한 구현양태에서, 화학식 XXVIII의 화합물은 화학식 XXIX의 화합물이다.

화학식 XXIX

- [0390] $Si_xGeH_{z-a}Cl_a$
- [0391] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 2(x+2)이고; a는 1 내지 2(x+1)이다.]
- [0392] 화학식 XXIX의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 화학식 XXIX의 다른 구현양태에서, a는 2(x+1)이다.
- [0393] 화학식 XXIX의 다른 구현양태에서, x는 1, 2 또는 3이다. 화학식 XXIX의 다른 구현양태에서, x는 1 또는 2이다. 화학식 XXIX의 다른 구현양태에서, x는 1이다.
- [0394] 더욱 더 바람직한 구현양태에서, 본 발명은
- [0395] $ClSiH_2GeH_3$ 클로로(게르밀)실란;
- [0396] $ClHSi(GeH_3)_2$ 클로로(디게르밀)실란;
- [0397] $Cl_2Si(GeH_3)_2$ 디클로로(디게르밀)실란;
- [0398] $ClSi(GeH_3)_3$ 클로로(트리게르밀)실란;
- [0399] $ClHSiSiH_2(GeH_3)_2$ 1,2-디게르밀-1-클로로디실란;
- [0400] $(ClHSi)_2(H_3Ge)_2$ 1,2-디게르밀-1,2-디클로로디실란; 또는
- [0401] $Cl_2SiSiH_2(GeH_3)_2$ 1,2-디게르밀-1,1-디클로로디실란
- [0402] 인 화학식 XXIV에 따른 화합물을 제공한다.
- [0403] 여덟 번째 측면에서, 본 발명은 화학식 XXIII에 따른 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다.

화학식 XXIII

- [0404] $SiGe_yH_{z-a}Cl_a$
- [0405] [상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 2(y+2)이고; a는 1 내지 2(y+1)이고, 단 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X기를 갖는다.]
- [0406] 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 a가 1인 화학식 XXIII의 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다. 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 a가 2인 화학식 XXIII의 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다.
- [0407] 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 y가 1인 화학식 XXIII의 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다. 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 y가 2인 화학식 XXIII의 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다. 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 y가 3인 화학식 XXIII의 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다. 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 y가 4인 화학식 XXIII의 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다.
- [0408] 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 y가 1이고 a가 1인 화학식 XXIII에 따른 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다. 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 y가 2이고 a가 1인 화학식 XXIII에 따른 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다. 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 y가 3이고 a가 1인 화학식 XXIII에 따른 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다. 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 y가 4이고 a가 1인 화학식 XXIII에 따른 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다.
- [0409] 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 y가 1이고 a가 2인 화학식 XXIII에 따른 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다. 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 y가 2이고 a가 2인 화학식 XXIII에 따른 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다.

화합물을 제공한다. 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 y가 3이고 a가 2인 화학식 XXIII에 따른 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다. 더욱 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 y가 4이고 a가 2인 화학식 XXIII에 따른 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다.

[0410] 더욱 더 바람직한 구현양태에서, 본 발명은 클로로(게르밀)실란 또는 디클로로(게르밀)실란인 화학식 XXIII에 따른 실질적으로 순수한 화합물을 제공한다.

[0411] 여기에 나타낸 바와 같이, 화학식 I 내지 XXIV 중의 어느 것의 할로실릴게르만 화합물은, 전례없이 낮은 온도에서 균일한 조성 및 변형 프로파일, 낮은 나사각기(threading) 어긋남 밀도 및 원자적으로 평평한 표면을 나타내는 Si_dGe_{1-d} 반도체 합금을 조립하기 위해 특히 유용하다. 조절된 침착은, 전구체의 Si/Ge 함량을 반영하고, 완벽히 결정성인 에피택셜 미세구조, 매끄러운 형태 및 균일하게 변형-이완된 상태를 포함하여 반도체 응용을 위해 바람직한 성질을 갖는 화학량론적 Si_dGe_{1-d} 막을 생성한다. 또한 조절된 침착은, 전구체의 Si/Ge 함량을 반영하고, 완벽히 결정성인 에피택셜 미세구조, 매끄러운 형태 및 충분히 변형된 상태를 가진 화학량론적 Si_dGe_{1-d} 막을 생성한다.

[0412] 바람직한 구현양태에서, 본 발명의 이러한 측면의 반도체 기판은 1 마이크로미터 미만, 더욱 바람직하게는 50 nm 내지 500 nm 범위의 두께를 가진 Si_dGe_{1-d} 막을 포함하는 침착된 Si_dGe_{1-d} 층을 갖는다. 더욱 바람직한 구현양태에서, 이러한 두 번째 측면의 반도체 기판은 $10^6/cm^2$ 또는 그 미만의 나사각기 결함의 밀도를 가진 Si_dGe_{1-d} 막을 포함한 Si_dGe_{1-d} 층을 갖는다. 추가의 바람직한 구현양태에서, 본 발명의 이러한 측면의 반도체 기판은 실질적으로 원자적으로 평평한 표면 형태를 가진 Si_dGe_{1-d} 막을 포함한다.

[0413] 다양한 구현양태에서, 화학 증기는 표 2에 기재된 하나 이상의 화합물 (각각 n 또는 g 형태), 및 그의 입체이성 질체를 포함하거나 그것으로 구성된다.

[0414] 반도체 구조물은 이에 한정되지 않지만, 붕소, 인, 비소 및 안티몬과 같은 도펀트의 혼입을 포함하여 바람직한 다른 특징을 더욱 포함할 수도 있다. 이러한 구현양태는 활성 장치로서 사용되는 반도체 기판을 위해 특히 바람직하다. 반도체 기판 내에 이러한 도펀트를 포함시키는 것은 당 기술 분야의 표준 방법에 의해 수행될 수 있다.

[0415] 추가의 구현양태에서, 반도체 구조물은 주어진 응용을 위해 원하는 대로 다양한 양의 탄소 또는 주석을 더욱 포함할 수도 있다. 탄소 또는 주석을 반도체 기판 내에 포함시키는 것은 당 기술 분야의 표준 방법에 의해 수행될 수 있다. 탄소는 구조물에서 도펀트, 더욱 특별하게는 붕소의 이동성을 감소시키기 위해 사용될 수 있다. Sn을 혼입하면 직접 방출 및 흡수와 같은 신규의 광학 성질을 가진 재료를 얻을 수 있으며, 이는 Si-기초 레이저 및 고 감도 적외선 광검출기의 형성을 유도한다.

[0416] 아홉 번째 측면에서, 본 발명은 화학식 I 내지 XXIV의 어느 것에 따른 하나 이상의 화합물 및 제2의 기체를 포함하는 화학 증기를 제공한다. 이러한 제2의 기체는 이에 한정되지 않지만 H_2 , He, N_2 , 아르곤 및 이들의 혼합물을 포함하며; 바람직하게는 제2의 기체는 H_2 를 포함한다. 바람직한 구현양태는 상기 기재된 바와 같다.

[0417] 반도체 기판을 제조하기 위한 전구체로서 화학식 I 내지 XXIV의 어느 것의 화합물을 사용함으로써, 반도체 기판은 본 발명의 화합물의 주쇄를 포함하거나 이것으로 구성된 Si-Ge 층을 포함할 것이다. 침착을 위해 Si 및 Ge 공급원을 별도로 사용하는 것과는 반대로 본 발명의 화합물을 사용함으로써, Si 및 Ge 원자가 불균일한 결합 및 국소적으로 응력을 받은 형태를 유도하는 몇 개 (또는 여러 개)의 원자 Si 및 Ge 클러스터의 긴밀한 혼합물로 존재할 수 있는 기존의 Si-Ge 막의 일정치 않은 성질과 반대로, 얻어지는 Si-Ge 층은 매우 한정되고 균일한 결합 배열 및 변형 상쇄된 Si-Ge 원자 패턴을 포함한다. 부정합 헤테로에피택시 응용에서, 이러한 재료는 매우 많은 변위 (대부분의 장치 응용을 위해 허용될 수 없는 수준으로), 변형 불-균일성 및 높은 표면 조도를 나타낸다. 종래의 것에 비하여 본 발명의 화합물, 막 및 방법의 뚜렷하고 중요한 장점은, 전체 Si-Ge 분자 코어의 혼입이 전체 결정에 비하여 예외적으로 균일한 결합 배열의 형성을 촉진하고, 이것이 평평한 표면 형태 (표면 리플이 없음)를 가진 이완된 (또는 균일하게 응력을 받은) 막을 유도한다는 것이다. 결정적인 장점은 Si 및 Ge 원자의 표면 이동성을 감소시키고 덩어리 분리를 막는 전례없이 낮은 성장 온도이고, 이에 의해 원자 수준에서 매우 균일한 조성 및 변형 프로파일이 얻어진다.

[0418] 부피가 큰 Si/Ge 코어를 막 내에 완전하게 혼입하면 종래의 낮은 질량 화합물에 비하여 낮은 표면 확산 및 높은

접착 계수가 얻어진다. 높은 반응성은 전구체의 질량에 따라 체계적으로 증가하는 높은 성장 속도를 촉진한다.

- [0419] 또한, 화학 증기의 전체 Si/Ge 기본구조를 격자 내에 혼입하는 것은, 형태의 정확한 조절, 조정가능한 조성, 및 별도의 실란 및 게르만의 증착이나 고체 Si 및 Ge 공급원의 분자빔 에피택시에 의해 달성될 수 없는 구조를 가능하게 하기 때문에, $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 나노크기 체계 (양자 점 및 선 (quantum dot and wire))의 형성에서 특히 중요하다. 조성 및 상응하는 형태의 정확한 조절은, 양쪽 모두가 궁극적으로 나노크기 재료의 물리적 성질을 결정하기 때문에 중요한 사안이다. 개개의 나노구조물 내 및 그 중에 존재하는 어떠한 조성 변화라도 장치의 광학 및 전자 성질 및 장치의 성능에 상당한 영향을 미칠 것이다. MBE 경우에서, 재료를 성장시키기 위해 사용되는 플럭스 비율을 기초로 하여 평균 농도가 지정된다. CVD 접근법에서, 나노구조물 크기의 규모에서 국소적인 화학량론은 훨씬 덜 정확한데, 그 이유는 다양한 분자 공급원의 반응이 샘플 전체에 걸쳐서 모든 부위에서 동시에 조절될 수 없기 때문이다. 따라서, 어떠한 기술이라도 조절가능한 조성, 변형 및 크기를 가진 Si-Ge 나노크기 구조물의 체계적인 성장을 보장할 수 없다.
- [0420] 당 기술분야에서의 표준 방법, 예컨대 증착자 회절을 사용하여 이러한 매우 한정된 패턴을 결정할 수 있다.
- [0421] 추가의 측면에서, 본 발명은 기관 및 화학식 I-XXIV의 어느 하나에 따른 하나 이상의 화합물의 주쇄를 포함하거나 이것으로 구성된 Si-Ge 층을 포함하는 반도체 구조물을 제공한다. 바람직한 구현양태는 상기 기재된 바와 같다.
- [0422] 다른 측면에서, 본 발명은, 적어도 2개의 부분을 포함한 표면 층을 갖고 표면 층의 첫 번째 부분이 반도체 표면 층을 포함하며 표면 층의 두 번째 부분이 산화물, 질화물, 또는 옥시질화물 표면 층을 포함하는 것인 기관을, 미리 결정된 두께를 가진 $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 층을 표면의 첫 번째 부분 위에만 미리 결정된 속도로 선택적으로 침착시키는 것에 충분한 조건 하에서, 상기 정의된 화학식 I의 화합물을 포함하거나 이것으로 구성된 화학 증기와 접촉시키는 것을 포함하는, $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 층의 선택적 침착 방법을 제공한다.
- [0423] 본 발명의 방법에 따르면, 상기 정의된 화학식 I의 화합물을 포함하는 기체 공급원을 사용하여 당업자에게 공지된 어떠한 방법에 의해 $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 층을 선택적으로 침착할 수 있다. 바람직하게는, $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 층을 선택적으로 침착시킨다. 더욱 바람직하게는, d는 0.55 미만, 예를 들어 약 0.05 내지 0.55이다. 특정한 구현양태에서, d는 약 0.45 내지 0.55이다. 특정한 다른 구현양태에서, d는 약 0.20 내지 0.30이다.
- [0424] 하나의 구현양태에서, 본 발명은, $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 재료를 포함한 층이 기관 위에 선택적으로 형성되도록 하는 조건 하에서, 화학식 I에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하거나 이것으로 구성된 화학 증기를 챔버 내에 도입하는 것을 포함하는, 반응 챔버에서 기관 위에 $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 재료를 선택적으로 침착시키는 방법을 제공한다.
- [0425] 다른 구현양태에서, 본 발명은, 화학식 I에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하거나 이것으로 구성된 화학 증기를 기관 표면의 근처에 도입하고, 기관 표면의 첫 번째 부분 위에만 에피택셜 $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 가 선택적으로 형성되도록 하는 조건 하에서 전구체를 탈수소화 및/또는 탈할로겐화 반응시키는 것을 포함하는, 기관 위에 에피택셜 $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 층을 선택적으로 침착시키는 방법을 제공한다.
- [0426] 어떠한 구현양태에서, 기관은 적어도 2개의 부분을 포함한 표면 층을 갖고 표면 층의 적어도 첫 번째 부분이 반도체 표면 층을 포함하며 표면 층의 두 번째 부분이 산화물, 질화물, 또는 옥시질화물 표면 층을 포함하는 반도체 또는 평판 디스플레이의 사용을 위해 적절한 어떠한 기관일 수 있다. 뜻밖에도, 이러한 기관을 화학식 I의 화합물을 포함하는 화학 증기에 노출시킬 때, 그 위에 형성된 $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 층이 기관의 첫 번째 부분에서만 선택적으로 침착되고, 이때 기관의 두 번째 부분은 필수적으로 $\text{Si}_d\text{Ge}_{1-d}$ 합금을 갖지 않는다는 것을 알아내었다. 여기서 사용된 "필수적으로 갖지 않는"은 당업자에게 공지된 방법에 따라 1 μm 의 해상도에서 마이크로라만 분광법에 의해 측정될 때 기관의 두 번째 부분 위에서 합금이 검출될 수 없음을 의미한다.
- [0427] 여기서 사용된 바와 같이 "반도체 표면 층"은 기관의 일부이거나 또는 그 위에 형성된 반전도성 성질을 가진 원소 또는 합금 재료의 층을 의미한다. 반전도성 성질을 가진 재료의 예는 이에 한정되지 않지만 Si, Ge, SiGe, GeSn, SiGeSn, SiGeC, $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 를 포함한다.
- [0428] 여기서 사용된 바와 같이 "산화물, 질화물 또는 옥시질화물 표면 층"은 기관의 일부이거나 그 위에 형성된 산화물, 질화물 또는 옥시질화물 화학 화합물의 층 (즉, 상기 정의된 바와 같이 반도체 표면 층이 아니다)을 의미한다. 이러한 산화물, 질화물 또는 옥시질화물 화학 화합물은 전도성, 반전도성, 또는 절연성일 수 있다. 산화

물, 질화물 또는 옥시질화물 화학 화합물의 예는 이에 한정되지 않지만 SiO_2 , GeO_2 , Si_3N_4 , SiON 및 GeON 을 포함한다.

[0429] 예를 들어, 기관 층의 첫 번째 부분은 규소, 게르마늄, 절연체 위의 규소, Ge:Sn 합금, Si:Ge 합금, Si:C 합금, 원소 Si 또는 원소 Ge를 포함할 수 있다. 기관 표면의 두 번째 부분은 산화물, 질화물 또는 옥시질화물 표면 층, 예를 들어 SiO_2 , 사파이어, 석영, GeO_2 , Si_3N_4 , SiON , Ge_3N_4 , GeON , Ta_2O_5 , ZrO_2 및 TiO_2 를 포함할 수 있다. 바람직한 구현양태에서, 기관의 첫 번째 부분은 Si(100) 또는 Si(111)을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 기관의 첫 번째 부분은 Si(100), 예컨대 이에 한정되지 않지만 n-도핑되거나 p-도핑된 Si(100)을 포함한다.

[0430] 화학 증기의 구현양태는 본 발명의 이전의 측면을 위해 상기 기재된 것과 같다. 예를 들어, 방법은 이에 한정되지 않지만 도펀트, 예컨대 붕소, 인, 비소 및 안티몬의 혼입을 포함하여 기관 위에 도펀트를 첨가하는 것을 더욱 포함할 수 있다. 이러한 구현양태는 활성 장치로서 사용된 반도체 기관을 위해 특히 바람직하다. 이러한 도펀트를 반도체 기관 내에 포함시키는 것은 당 기술분야의 표준 방법에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 도펀트는 미국 특허 7,238,596 (여기서 참고문헌으로 포함됨)에 기재된 방법에 따라 포함될 수 있다.

[0431] 여기서 사용된 "도핑"은 전기적 성질을 변화시키기 위해 불순물을 고유의 반도체에 고의적으로 도입하는 과정을 가리킨다. 낮은 도핑 수준은 전형적으로 대략 매 10^{8-9} 원자에 대해 1 도펀트 원자의 정도이고; 높은 도핑 수준은 전형적으로 10^4 원자에서 1 도펀트 원자의 정도이다.

[0432] 다른 구현양태에서, 방법은 다양한 양의 탄소 또는 주석을 반도체 기관 또는 반도체 표면 층에 첨가하는 것을 포함한다. 탄소 또는 주석을 반도체 기관에 포함시키는 것은 당 기술분야의 표준 방법에 의해 수행될 수 있다. 구조물에서 도펀트, 더욱 특별하게는 붕소의 이동성을 감소시키기 위해 탄소를 사용할 수 있다. Sn을 혼입하면 직접 방출 및 흡수와 같은 신규의 광학 성질을 가진 재료를 얻을 수 있으며, 이는 Si-기초 레이저 및 고 감도 적외선 광검출기의 형성을 유도한다.

[0433] 여기에 증명된 바와 같이, 균일한 조성 및 변형 프로파일, 낮은 나사각기 어긋남 밀도 및 원자적으로 평평한(즉, 편평한) 표면을 나타내는 기관 위에 장치 품질 층을 침착시키기 위하여 할로실릴게르만 화합물을 사용할 수 있다.

[0434] 바람직한 구현양태에서, 화학 증기를 실질적으로 순수한 형태로 도입할 수 있다. 더욱 바람직한 구현양태에서, 화학 증기를 단일 기체 공급원으로 도입할 수 있다.

[0435] 다른 구현양태에서, 화학 증기를 불활성 캐리어 기체와 서로 혼합하여 도입할 수 있다. 이 구현양태에서, 불활성 기체는 예를 들어 H_2 , He, N_2 , 아르곤 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는 불활성 기체는 H_2 또는 N_2 이다.

[0436] 이러한 측면에서, 이에 한정되지 않지만 기체 공급원 분자빔 에피택시, 화학 증착, 플라즈마 증진 화학 증착, 레이저 보조 화학 증착 및 원자 층 침착을 포함하는 어떠한 적절한 기술에 의해 화학 증기를 침착시킬 수 있다.

[0437] 다양한 추가의 구현양태에서, 약 2.0 nm/분 초과와 미리결정된 속도로 선택적 침착을 수행한다. 바람직하게는, 미리 결정된 속도는 약 2.0 내지 10.0 nm/분이다. 이러한 층은 바람직하게는 약 25 내지 300 nm의 미리결정된 두께를 갖는다.

[0438] 본 발명에 따라 유용한 할로실릴게르만은, 본 발명의 이전의 측면에 관해 앞서 기재된 바와 같이, 이에 한정되지 않지만 화합물의 n, g, 및 이소-형태 및 이들의 조합을 포함하여 화합물의 어떠한 구조적 형태를 포함한다.

[0439] 하나의 구현양태에서, 본 발명은 화학 증기가 화학식 I의 화합물을 포함하는 방법을 제공한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 L2라 일컫는다).

[0440] <화학식 I>

[0441] $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{H}_z\text{-aX}_a$

[0442] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(x+y+1)$ 이고; a는 1 내지 $3x$ 이고; X는 할로젠이며; 단 (i) 각각의 X는 단지 Si에만 결합되고, (ii) x와 y의 합은 5 이하이다.]

[0443] 방법 L2의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.

- [0444] 방법 L2의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, a는 3x이다.
- [0445] 방법 L2의 하나의 구현양태에서, x는 1이고 a는 3이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 1이고 a는 1이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 1이고 a는 2이다.
- [0446] 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 2이고 a는 6이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 2이고 a는 1이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 2이고 a는 2이다.
- [0447] 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 2이고 y는 1이고 a는 1이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 2이고 y는 1이고 a는 2이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 2이고 y는 1이고 a는 3이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 2이고 y는 1이고 a는 4이다.
- [0448] 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 2이고 y는 2이고 a는 1이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 2이고 y는 2이고 a는 2이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 2이고 y는 2이고 a는 3이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 2이고 y는 2이고 a는 4이다.
- [0449] 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 3이고 a는 9이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 3이고 a는 1이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 3이고 a는 2이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 3이고 a는 3이다.
- [0450] 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 3이고 y는 2이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 3이고 y는 2이고 a는 1이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 3이고 y는 2이고 a는 2이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 3이고 y는 2이고 a는 3, 4, 5 또는 6이다.
- [0451] 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 4이고 a는 12이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 4이고 a는 1이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 4이고 a는 2이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 4이고 a는 3이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x는 4이고 a는 4이다.
- [0452] 방법 L2의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 4 이하이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 3 이하이다. 방법 L2의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 2이다.
- [0453] 방법 L2의 더욱 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 III의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 M2라 일컫는다).
- [0454] <화학식 III>
- [0455] $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{X}_a$
- [0456] [상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 2(y+2)이고; a는 1 내지 3이고, X는 할로젠이고, 단 각각의 X는 단지 Si에만 결합됨]
- [0457] 방법 M2의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.
- [0458] 방법 M2의 하나의 구현양태에서, y는 1이다. 방법 M2의 다른 구현양태에서, y는 2이다. 방법 M2의 다른 구현양태에서, y는 3이다. 방법 M2의 다른 구현양태에서, y는 4이다.
- [0459] 방법 M2의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 M2의 다른 구현양태에서, a는 2이다. 방법 M2의 다른 구현양태에서, a는 3이다.
- [0460] 방법 M2의 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 1이다. 방법 M2의 다른 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 2이다. 방법 M2의 다른 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 3이다.
- [0461] 방법 M2의 바람직한 구현양태에서, y는 2이고 a는 1이다. 방법 M2의 다른 바람직한 구현양태에서, y는 2이고 a는 2이다.
- [0462] 방법 M2의 바람직한 구현양태에서, y는 3이고 a는 1이다.
- [0463] 방법 M2의 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 IV의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 N2라 일컫는다).
- [0464] <화학식 IV>
- [0465] $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{Cl}_a$

- [0466] [상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(y+2)$ 이고; a는 1 내지 3이고, 단 각각의 Cl은 단지 Si에만 결합됨].
- [0467] 방법 N2의 하나의 구현양태에서 y는 1이다. 방법 N2의 다른 구현양태에서, y는 2이다. 방법 N2의 다른 구현양태에서, y는 3이다. 방법 N2의 다른 구현양태에서, y는 4이다.
- [0468] 방법 N2의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 N2의 다른 구현양태에서, a는 2이다. 방법 N2의 다른 구현양태에서, a는 3이다.
- [0469] 방법 N2의 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 1이다. 방법 N2의 다른 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 2이다. 방법 N2의 다른 바람직한 구현양태에서, y는 1이고 a는 3이다.
- [0470] 방법 N2의 바람직한 구현양태에서, y는 2이고 a는 1이다. 방법 N2의 다른 바람직한 구현양태에서, y는 2이고 a는 2이다.
- [0471] 방법 N2의 바람직한 구현양태에서, y는 3이고 a는 1이다.
- [0472] 방법 N2의 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 V의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 O2라 일컫는다):
- [0473] <화학식 V>
- [0474] $\text{SiGeH}_{6-a}\text{Cl}_a$
- [0475] [상기 식에서, a는 1 내지 3이고, 단 각각의 Cl은 단지 Si에 결합된다.]
- [0476] 방법 L2의 더욱 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 VI의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 P2라 일컫는다):
- [0477] <화학식 VI>
- [0478] $\text{Si}_x\text{GeH}_{z-a}\text{X}_a$
- [0479] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고, z는 $2(x+2)$ 이고, a는 1 내지 $3x$ 이고, X는 할로젠이며, 단 각각의 X는 단지 Si에만 결합된다.]
- [0480] 방법 P2의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.
- [0481] 방법 P2의 하나의 구현양태에서, x는 1이다. 방법 P2의 다른 구현양태에서, x는 2이다. 방법 P2의 다른 구현양태에서, x는 3이다. 방법 P2의 다른 구현양태에서, x는 4이다.
- [0482] 방법 P의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 P2의 다른 구현양태에서, a는 2이다. 방법 P2의 다른 구현양태에서, a는 3이다.
- [0483] 방법 P2의 바람직한 구현양태에서, x는 2이고 a는 1이다. 방법 P2의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 3이고 a는 1이다. 방법 P2의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 4이고 a는 1이다.
- [0484] 방법 P2의 바람직한 구현양태에서, x는 2이고 a는 2이다. 방법 P2의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 3이고 a는 2이다. 방법 P2의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 4이고 a는 2이다.
- [0485] 방법 P2의 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 VII의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 Q2라 일컫는다):
- [0486] <화학식 VII>
- [0487] $\text{Si}_x\text{GeH}_{z-a}\text{Cl}_a$
- [0488] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(x+2)$ 이고; a는 1 내지 $3x$ 이고; 단 각각의 Cl은 단지 Si에만 결합됨]
- [0489] 방법 Q2의 하나의 구현양태에서, x는 1이다. 방법 Q2의 다른 구현양태에서, x는 2이다. 방법 Q2의 다른 구현양태에서, x는 3이다. 방법 Q2의 다른 구현양태에서, x는 4이다.
- [0490] 방법 Q2의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 Q2의 다른 구현양태에서, a는 2이다. 방법 Q2의 다른 구현

양태에서, a는 3이다.

- [0491] 방법 Q2의 바람직한 구현양태에서, x는 1이고 a는 1이다. 방법 Q2의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 2이고 a는 1이다. 방법 Q2의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 3이고 a는 1이다. 방법 Q의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 4이고 a는 1이다.
- [0492] 방법 Q2의 바람직한 구현양태에서, x는 1이고 a는 2이다. 방법 Q2의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 2이고 a는 2이다. 방법 Q2의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 3이고 a는 2이다. 방법 Q2의 다른 바람직한 구현양태에서, x는 4이고 a는 2이다.
- [0493] 방법 L2-Q2의 더욱 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는
- [0494] $\text{ClSiH}_2\text{GeH}_3$ 클로로(게르밀)실란;
- [0495] $\text{Cl}_2\text{SiHGeH}_3$ 디클로로(게르밀)실란;
- [0496] $\text{ClHSi}(\text{GeH}_3)_2$ 클로로(디게르밀)실란;
- [0497] $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{GeH}_3)_2$ 디클로로(디게르밀)실란;
- [0498] $\text{ClSi}(\text{GeH}_3)_3$ 클로로(트리게르밀)실란;
- [0499] $\text{ClHSiSiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ 1,2-디게르밀-1-클로로디실란;
- [0500] $(\text{ClHSi})_2(\text{H}_3\text{Ge})_2$ 1,2-디게르밀-1,2-디클로로디실란;
- [0501] $\text{Cl}_2\text{SiSiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ 1,2-디게르밀-1,1-디클로로디실란;
- [0502] 또는 이들의 혼합물인 화합물을 제공한다.
- [0503] 다른 구현양태에서, 본 발명은 화학 증기가 하기 화학식 XVII의 화합물을 포함하는 방법을 제공한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 L3라 일컫는다).
- [0504] <화학식 XVII>
- [0505] $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{H}_{z-a}\text{X}_a$
- [0506] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(x+y+1)$ 이고; a는 1 내지 z이고; X는 할로젠이고, 단 x와 y의 합은 5 이하임]
- [0507] 방법 L3의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.
- [0508] 방법 L3의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 L3의 다른 구현양태에서, a는 1 내지 $2(x+y)$ 이다. 방법 L3의 다른 구현양태에서, a는 $2(x+y)$ 이다.
- [0509] 방법 L3의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 4 이하이다. 방법 L3의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 3 이하이다. 방법 L3의 다른 구현양태에서, x와 y의 합은 2이다.
- [0510] 방법 L3의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0511] 방법 L3의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 $2(x+y)$ 이고 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0512] 방법 L3의 더욱 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 XVIII의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 M3이라 일컫는다).
- [0513] <화학식 XVIII>
- [0514] $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{X}_a$
- [0515] [상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(y+2)$ 이고; a는 1 내지 3이고; X는 할로젠이고 단 각각의 X는 단지 Si에만 결합됨]

- [0516] 방법 M3의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.
- [0517] 방법 M3의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 M3의 다른 구현양태에서, a는 1 내지 $2(1+y)$ 이다. 방법 M3의 다른 구현양태에서, a는 $2(1+y)$ 이다.
- [0518] 방법 M3의 다른 구현양태에서, y는 1, 2 또는 3이다. 방법 M3의 다른 구현양태에서, y는 1 또는 2이다. 방법 M3의 다른 구현양태에서, y는 1이다. 방법 M3의 다른 구현양태에서, y는 2이다.
- [0519] 방법 M3의 다른 구현양태에서, y는 1이고 a는 1이다. 방법 M3의 다른 구현양태에서, y는 1이고 a는 2이다. 방법 M3의 다른 구현양태에서, y는 2이다. 방법 M3의 다른 구현양태에서, y는 2이고 a는 1이다. 방법 M3의 다른 구현양태에서, y는 2이고 a는 2이다.
- [0520] 방법 M3의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0521] 방법 M3의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 $2(1+y)$ 이고 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0522] 방법 M3의 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 XIX의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 N3라 일컫는다).
- [0523] <화학식 XIX>
- [0524] $\text{SiGe}_y\text{H}_{z-a}\text{Cl}_a$
- [0525] [상기 식에서, y는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(y+2)$ 이고; a는 1 내지 3이고, 단 각각의 Cl은 단지 Si에만 결합된다.]
- [0526] 방법 N1의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 N3의 다른 구현양태에서, a는 1 내지 $2(1+y)$ 이다. 방법 N3의 다른 구현양태에서, a는 $2(1+y)$ 이다.
- [0527] 방법 N3의 다른 구현양태에서, y는 1, 2 또는 3이다. 방법 N3의 다른 구현양태에서, y는 1 또는 2이다. 방법 N3의 다른 구현양태에서, y는 1이다. 방법 N3의 다른 구현양태에서, y는 2이다.
- [0528] 방법 N3의 다른 구현양태에서, y는 1이고 a는 1이다. 방법 N3의 다른 구현양태에서, y는 1이고 a는 2이다. 방법 N3의 다른 구현양태에서, y는 2이다. 방법 N3의 다른 구현양태에서, y는 2이고 a는 1이다. 방법 N3의 다른 구현양태에서, y는 2이고 a는 2이다.
- [0529] 방법 N3의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0530] 방법 N3의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 $2(1+y)$ 이고 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0531] 방법 N3의 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 XX의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 O3으로 일컫는다).
- [0532] <화학식 XX>
- [0533] $\text{SiGeH}_{6-a}\text{Cl}_a$
- [0534] [상기 식에서, a는 1 내지 3이고, 단 각각의 Cl은 단지 Si에만 결합된다.]
- [0535] 방법 O3의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 O3의 다른 구현양태에서, a는 1 내지 4이다. 방법 O3의 다른 구현양태에서, a는 4이다.
- [0536] 방법 O3의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0537] 방법 O3의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 4이고 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0538] 방법 L3의 더욱 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 XXI의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 P3으로 일컫는다).
- [0539] <화학식 XXI>

- [0540] $Si_xGeH_{z-a}X_a$
- [0541] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(x+2)$ 이고; a는 1 내지 $3x$ 이고; X는 할로겐이며; 단 각각의 X는 단지 Si에만 결합된다.]
- [0542] 방법 P3의 하나의 구현양태에서, X는 클로로 또는 브로모이다. 바람직한 구현양태에서, X는 클로로이다.
- [0543] 방법 P3의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 P3의 다른 구현양태에서, a는 1 내지 $2(x+1)$ 이다. 방법 P3의 다른 구현양태에서, a는 $2(x+1)$ 이다.
- [0544] 방법 P3의 다른 구현양태에서, x는 1, 2 또는 3이다. 방법 P3의 다른 구현양태에서, x는 1 또는 2이다. 방법 P3의 다른 구현양태에서, x는 1이다.
- [0545] 방법 P3의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0546] 방법 P3의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 $2(x+1)$ 이고 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0547] 방법 P3의 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는 화학식 XVII의 화합물을 포함한다 (이러한 방법을 이하에서 방법 Q3이라 일컫는다).
- [0548] <화학식 XXII>
- [0549] $Si_xGeH_{z-a}Cl_a$
- [0550] [상기 식에서, x는 1, 2, 3 또는 4이고; z는 $2(x+2)$ 이고; a는 1 내지 $3x$ 이고; 단 각각의 Cl은 단지 Si에만 결합됨].
- [0551] 방법 Q3의 하나의 구현양태에서, a는 1이다. 방법 Q3의 다른 구현양태에서, a는 1 내지 $2(x+1)$ 이다. 방법 Q3의 다른 구현양태에서, a는 $2(x+1)$ 이다.
- [0552] 방법 Q3의 다른 구현양태에서, x는 1, 2 또는 3이다. 방법 Q1의 다른 구현양태에서, x는 1 또는 2이다. 방법 Q3의 다른 구현양태에서, x는 1이다.
- [0553] 방법 Q3의 다른 구현양태에서, 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0554] 방법 Q3의 바람직한 구현양태에서, a는 1 내지 $2(x+1)$ 이고 각각의 Si 및 Ge 원자는 그것에 결합된 2개 이하의 X를 갖는다.
- [0555] 방법 L2-N2 또는 L3-N3의 어느 하나의 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, d는 약 0.2 내지 약 0.5이다. 방법 L2-N2 또는 L3-N3의 어느 하나의 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, d는 약 0.2이다. 방법 L2-N2 또는 L3-N3의 어느 하나의 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, d는 약 0.25이다. 방법 L2-N2 또는 L3-N3의 어느 하나의 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, d는 약 0.33이다. 방법 L2-Q2 또는 L3-Q3의 어느 하나의 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, d는 약 0.50이다.
- [0556] 방법 L2-Q2 또는 L3-Q3의 어느 하나의 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, 화학식 Si_dGe_{1-d} 의 침착된 층은 규소 및 게르마늄에 대해서 화학식 I 또는 XVII의 화합물과 동일한 실험식을 가지며, 예를 들어 화학식 I, $Si_xGe_yH_zX_a$ 의 화합물을 사용하여 층이 침착되고, 침착된 층은 Si_xGe_y 의 실험식을 갖는다. 바람직한 구현양태에서, 화학식 III 또는 XVIII, $SiGe_yH_zX_a$ 의 화합물을 사용하여 층이 침착될 때, 침착된 층은 $SiGe_y$ 의 실험식을 갖는다. 바람직한 구현양태에서, 화학식 IV 또는 XIX, $SiGe_yH_zX_aCl_a$ 의 화합물을 사용하여 층이 침착될 때, 침착된 층은 $SiGe_y$ 의 실험식을 갖는다. 바람직한 구현양태에서, 화학식 V 또는 XX, $SiGeH_{6-a}Cl_a$ 의 화합물을 사용하여 층이 침착될 때, 침착된 층은 $SiGe$ 의 실험식을 갖는다. 바람직한 구현양태에서, 화학식 VI 또는 XXI, $Si_xGeH_{z-a}X_a$ 의 화합물을 사용하여 층이 침착될 때, 침착된 층은 Si_xGe 의 실험식을 갖는다. 바람직한 구현양태에서, 화학식 VII 또는 XXII, $Si_xGeH_{z-a}Cl_a$ 의 화합물을 사용하여 층이 침착될 때, 침착된 층은 Si_xGe 의 실험식을 갖는다.
- [0557] 방법 L3-Q3의 더욱 바람직한 구현양태에서, 화학 증기는
- [0558] $ClSiH_2GeH_3$ 클로로(게르밀)실란;

- [0559] $\text{Cl}_2\text{SiHGeH}_3$ 디클로로(게르밀)실란;
- [0560] $\text{ClHSi}(\text{GeH}_3)_2$ 클로로(디게르밀)실란;
- [0561] $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{GeH}_3)_2$ 디클로로(디게르밀)실란;
- [0562] $\text{ClSi}(\text{GeH}_3)_3$ 클로로(트리게르밀)실란;
- [0563] $\text{ClHSiSiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ 1,2-디게르밀-1-클로로디실란;
- [0564] $(\text{ClHSi})_2(\text{H}_3\text{Ge})_2$ 1,2-디게르밀-1,2-디클로로디실란;
- [0565] $\text{Cl}_2\text{SiSiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ 1,2-디게르밀-1,1-디클로로디실란;
- [0566] $\text{ClSiH}_2\text{GeH}_2\text{Cl}$ 클로로(클로로게르밀)실란;
- [0567] $\text{Cl}_2\text{SiHGeH}_2\text{Cl}$ 디클로로(클로로게르밀)실란;
- [0568] $\text{ClSiH}_2\text{GeHCl}_2$ 클로로(디클로로게르밀)실란; 또는
- [0569] $\text{Cl}_2\text{SiHGeHCl}_2$ 디클로로(디클로로게르밀)실란
- [0570] 또는 이들의 혼합물인 화합물을 포함한다.
- [0571] 다른 바람직한 구현양태에서, x와 y 양쪽 모두가 동일한 값을 가질 때, 다시 말해서 양쪽 모두가 1 또는 2일 때, 침착된 층은 SiGe의 실험식을 갖는다.
- [0572] 방법 L2-Q2 또는 L3-Q3의 어느 하나의 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, 온도는 약 200 °C 내지 약 600 °C이다. 더욱 바람직하게는, 온도는 약 350 °C 내지 약 450 °C이다. 더욱 더 바람직하게는, 온도는 약 400 °C 내지 약 450 °C이다.
- [0573] 방법 L2-Q2 또는 L3-Q3의 어느 하나의 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, 층은 실질적으로 결정성이다.
- [0574] 방법 L2-Q2 또는 L3-Q3의 어느 하나의 더욱 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, 층은 실질적으로 결정성이고 온도는 약 200 °C 내지 약 600 °C이다. 더욱 바람직하게는, 층은 실질적으로 결정성이고 온도는 약 350 °C 내지 약 450 °C이다. 더욱 더 바람직하게는, 층은 실질적으로 결정성이고 온도는 약 400 °C 내지 약 450 °C이다.
- [0575] 저온/고속 성장 공정과 연관된 실제적인 장점은 (i) 사전가공된 Si 웨이퍼와 상용성인 짧은 침착 시간, (ii) 고 주파 장치에서 응용하기 위한 선택적 성장, 및 (iii) 얇은 층을 위해 특히 중요한, 도펀트의 무시할만한 정도의 덩어리 분리를 포함한다.
- [0576] 방법 L2-Q2 또는 L3-Q3의 어느 하나의 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, 기판은 이에 한정되지 않지만 규소, 게르마늄, 절연체 위의 규소, Ge:Sn 합금, SiO_2 , 사파이어, 석영, Si:Ge 합금, Si:C 합금, 스테인레스 스틸, 폴리이미드 또는 가요성 디스플레이의 조립에서 사용된 것과 같은 기타 중합체 막을 포함하여 반도체 또는 평판 디스플레이 용도를 위해 적합한 어떠한 기판을 포함한다. 방법 L2-Q2 또는 L3-Q3의 어느 하나의 더욱 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, 기판은 규소를 포함한다. 더욱 더 바람직한 구현양태에서, 기판은 Si(100)을 포함한다.
- [0577] 방법 L2-Q2 또는 L3-Q3의 어느 하나 및 그의 바람직한 구현양태에서, 화학식 I 내지 XXII의 어느 하나의 화합물을, 이에 한정되지 않지만 기체 공급원 분자빔 에피택시, 화학 증착, 플라즈마 증진 화학 증착, 레이저 보조 화학 증착 및 원자층 침착을 포함하여 어떠한 적절한 기술에 의해 침착시킬 수 있다.
- [0578] 방법 L2-Q2 또는 L3-Q3의 어느 하나 및 그의 바람직한 구현양태에서, 화학식 I 내지 XXII의 어느 하나의 화합물을 약 10^{-8} 토르 내지 760 토르의 분압에서 도입한다. 하나의 바람직한 구현양태에서, 화학 증기를 약 10^{-8} 토르 내지 10^{-5} 토르에서 도입한다 (UHV 수직 노 기술에 상응함). 다른 바람직한 구현양태에서, 화학 증기를

LPCVD 조건에 상응하는 10^{-8} 내지 100 토르에서 도입한다. 또 다른 바람직한 구현양태에서, 화학 증기를 10^{-3} 토르 내지 760 토르에서 도입한다.

[0579] 방법 L2-Q2 또는 L3-Q3의 어느 하나 및 그의 바람직한 구현양태에서, 화학식 I 내지 XXII의 어느 하나의 화합물을 플라즈마-증진 화학 증착(PECVD) 조건 하에서 침착시킬 수 있다.

[0580] 다양한 다른 바람직한 구현양태에서, 화학식 I 내지 XXII의 어느 하나의 화합물이 PECVD 조건 하에서 침착될 때, 기판 온도는 약 20 °C 내지 약 600 °C이다. 더욱 바람직하게는, 온도는 약 20 °C 내지 약 300 °C이다. 더욱 더 바람직하게는, 온도는 약 20 °C 내지 약 250 °C이다.

[0581] 다양한 다른 바람직한 구현양태에서, 화학식 I 내지 XXII의 어느 하나의 화합물이 PECVD 조건 하에서 침착될 때, 복합 플라즈마 매개변수 W/FM은 약 200 MJ/kg 미만; 더욱 바람직하게는 100 MJ/kg 미만, 더욱 더 바람직하게는 30 MJ/kg 미만이다.

[0582] 다양한 다른 바람직한 구현양태에서, Si-Ge 재료가 평평한 표면을 가진 일부 내지 완전 변형-이완된 층으로서 기판 위에 형성되고; Si-Ge 재료의 조성은 실질적으로 균일하고; 및/또는 화학 증기의 전체 Si 및 Ge 기본구조가 Si-Ge 재료 또는 에피택셜 Si-Ge 내에 혼입된다.

[0583] 다양한 다른 바람직한 구현양태에서, Si-Ge 재료가 평평한 표면을 가진 완전 변형 층으로서 기판 위에 형성되고; Si-Ge 재료의 조성은 실질적으로 균일하며; 및/또는 화학 증기의 전체 Si 및 Ge 기본구조가 Si-Ge 재료 또는 에피택셜 Si-Ge 내에 혼입된다.

[0584] 다른 바람직한 구현양태에서, 실질적으로 결정성인 Si-Ge 재료가 실질적으로 단일 결정성 도메인을 가진 기판 위에 형성된다.

[0585] 방법 L2-Q2 또는 L3-Q3의 어느 하나의 바람직한 구현양태 및 그의 바람직한 구현양태에서, 기판은 적어도 2개의 부분을 포함한 표면 층을 포함하고; 표면 층의 적어도 첫 번째 부분은 반도체 표면 층을 포함하며 표면 층의 두 번째 부분은 산화물, 질화물, 또는 옥시질화물 표면 층을 포함한다. 덧붙여, 이러한 기판을 화학식 I의 화합물을 포함하는 화학 증기에 노출시킬 때, 그 위에 형성된 Si-Ge 층이 기판의 첫 번째 부분에서만 선택적으로 침착되고, 이때 기판의 두 번째 부분은 필수적으로 Si-Ge 층을 갖지 않는다는 것을 알아내었다.

[0586] 예를 들어, 기판 층의 첫 번째 부분은 규소, 게르마늄, 절연체 위의 규소, Ge:Sn 합금, Si:Ge 합금, Si:C 합금, 원소 Si 또는 원소 Ge를 포함할 수 있다. 기판 표면의 두 번째 부분은 산화물, 질화물 또는 옥시질화물 표면 층, 예를 들어 SiO₂, 사파이어, 석영, GeO₂, Si₃N₄, SiON, Ge₃N₄, GeON, Ta₂O₅, ZrO₂ 및 TiO₂를 포함할 수 있다. 바람직한 구현양태에서, 기판의 첫 번째 부분은 Si(100) 또는 Si(111)을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 기판의 첫 번째 부분은 Si(100), 예컨대 이에 한정되지 않지만 n-도핑되거나 p-도핑된 Si(100)를 포함한다.

[0587] **응용**

[0588] 이전의 방법에 따르면, 기본형 장치 구조의 소스/드레인 영역에서 순수하고 화학량론적인 Si_dGe_{1-d} 합금이 무이음 매로, 일치하여 및/또는 선택적으로 형성될 수 있다. 이러한 유형의 성장은 광학 부품 (광다이오드)을 가진 마이크로전자공학을 단일 칩으로 통합하는데 추가로 응용될 수 있다.

[0589] 일례에서, 기판의 표면 층은 각각 게이트 영역, 소스 영역 및 드레인 영역을 포함하는 하나 또는 다수의 트랜지스터 구조를 포함할 수 있고, 표면 층의 첫 번째 부분은 소스 영역 및 드레인 영역을 포함하며 표면 층의 두 번째 부분은 게이트 영역을 포함한다. 트랜지스터 구조는 당업자에게 친숙한 바와 같이 CMOS, NMOS, PMOS 또는 MOSFET-유형일 수 있다. 따라서, 본 발명의 Si_dGe_{1-d} 층이 소스 및 드레인 영역에 선택적으로 침착될 수 있는 반면, 게이트 영역은 (적어도 그의 표면 위에서) Si_dGe_{1-d} 합금을 필수적으로 갖지 않는다.

[0590] 이러한 기판 위의 게이트 영역은 예를 들어 게이트 유전 층 위에 형성된 금속 게이트 층을 포함할 수 있다. 금속 게이트 층의 예는 이에 한정되지 않지만 폴리규소, 다결정성 SiGe, Ta, Ir, W, Mo, TiN, TiSiN, WN, TaN, TaSi, NiSi 또는 IrO₂를 포함한다. 게이트 유전 층의 예는 이에 한정되지 않지만 SiO₂, SiON, HfO₂, ZrO₂, La₂O₃, Al₂O₃, 또는 HfAlO를 포함한다. 일반적으로, 게이트 영역은 산화물, 질화물 또는 옥시질화물 하드마스크 및/또는 산화물, 질화물 또는 옥시질화물 스페이서를 포함할 수 있다.

[0591] **정의**

- [0592] 여기서 사용된 용어 "알콕시"는 여기서 정의된 바와 같이 산소 원자를 통하여 모 분자 잔기에 첨부된 알킬 기를 의미한다. 알콕시의 대표적인 예는 이에 한정되지 않지만 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 2-프로폭시, 부톡시, tert-부톡시, 펜틸옥시 및 헥실옥시를 포함한다.
- [0593] 여기서 사용된 용어 "알킬"은 달리 규정되지 않는 한 1 내지 10개 탄소 원자의 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소를 의미한다. 알킬의 대표적인 예는 이에 한정되지 않지만 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸 및 n-헥실을 포함한다.
- [0594] 여기서 사용된 용어 "할로알킬"은 여기서 정의된 바와 같이 알킬 기를 통해 모 분자 잔기에 첨부된 적어도 하나의 할로겐을 의미한다. 할로알킬의 대표적인 예는 이에 한정되지 않지만 클로로메틸, 2-플루오로에틸, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸 및 2-클로로-3-플루오로펜틸을 포함한다.
- [0595] 여기서 사용된 용어 "할로겐"은 -Cl, -Br, -I 또는 -F를 의미한다.
- [0596] 여기서 사용된 용어 "비결정성"은, 재료가 단-범위 원자 규칙을 함유할 수도 있긴 하지만, 실질적으로 장-범위 규칙이 결여되어 있음을 의미한다; 문헌 [Gersten et al. The Physics and Chemistry of Materials, John Wiley & Sons: New York, 2001, pp. 96-100] (여기서 참고문헌으로 포함됨) 참조.
- [0597] 여기서 사용된 용어 "실질적으로 결정성"은, 조성물이 여기에 정의된 바와 같이 10% 미만의 비결정성 영역을 함유하지만 이것이 매우 결여될 수도 있음을 의미한다. 바람직하게는, 조성물은 5% 미만의 비결정성 영역을 함유한다. 더욱 바람직하게는, 조성물은 2% 미만의 비결정성 영역을 함유한다. 더욱 더 바람직하게는, 조성물은 필수적으로 비결정성 영역을 함유하지 않는다.
- [0598] 여기서 사용된 용어 "실질적으로 순수한"은, 화합물이 90% 초과로 순수함을 의미한다. 바람직하게는, 화합물은 95% 초과로 순수하다. 더욱 더 바람직하게는, 화합물은 97% 초과로 순수하거나 또는 99.5% 초과로 순수함을 의미한다.
- [0599] 여기서 사용된 용어 "실질적으로 단일 결정성 도메인"은, 조성물이 90% 초과로 화합물의 단일 다형체를 함유함을 의미한다. 바람직하게는, 화합물은 95% 초과로 화합물의 단일 다형체를 함유한다. 더욱 더 바람직하게는, 화합물은 97% 초과로 화합물의 단일 다형체를 함유한다.
- [0600] 여기서 사용된 용어 "금속 염소화 제"는 금속-수소화물 기를 금속-할로겐화물 기로 대체하기 위해 당업자에게 공지된 화합물을 의미한다. 금속 염소화 제의 예는 이에 한정되지 않지만 Cl₂, Br₂, SOCl₂, COCl₂, AgCl 및 AgBr을 포함한다.

[0601] **합성 방법**

[0602] **(a) ClHSi(GeH₃)₂ (1) 및 Cl₂Si(GeH₃)₂ (2)로의 합성 경로:**

[0603] 반응식 1에 따라 디보란의 방출을 통해 BCl₃ 및 SiH₂(GeH₃)₂을 1:3 몰비로 직접 조합함으로써 일염소화 중 (1)을 생성하였다.

반응식 1



[0605] 트랩-대-트랩 분별에 의하여 약 14 토르의 실온 증기압을 가진 무색 자연성 액체로서 표적 화합물(1)을 분리하였다. 전형적인 반응을 0 °C에서 2시간 동안 진행하였으며, 순수한 단일 상 물질을 출발 수소화물 물질의 사용량을 기준으로 하여 상당한 수율 (약 40%)로 생성하였다. 최적의 조건 하에서 후자를 회수하였으며 이후의 제조에서 재활용하였다. 반응 시간을 연장시킴으로써 수율을 증가시키기 위한 시도는 모노클로로 화합물(1)과 소량의 이-치환된 유도체 Cl₂Si(GeH₃)₂ (2)의 혼합물을 생성하였다. (2)의 형성을 증진시키기 위하여, 본 발명자들은 높은 몰비의 BCl₃ 및 SiH₂(GeH₃)₂를 사용함으로써 반응 매질에서 Cl 활성을 증가시켰다. 반응식 2에 의해 설명된 바와 같이 반응물들의 화학량론적 2:3 조합에 대하여, 각각 20% 및 15%의 수율로 (1)과 (2)의 혼합물을 수득하였으며, 이것은 예상대로 Si 중심에서 두 번째 염소화가 상당히 증가됨을 나타낸다.

반응식 2

[0606]



[0607]

반응물을 약 1:1 몰비로 조합함으로써 염소 활성이 더욱 증가되었을 때, $\text{ClHSi}(\text{GeH}_3)_2$ (1)의 형성이 필수적으로 억제(1% 수율)되는 반면, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{GeH}_3)_2$ (2) 종이 주로 생성되었다 (20% 수율). 양쪽 경우에, 신뢰할 수 있는 특징결정을 위해서는 불충분한 양으로 존재하는 중합체 고형물 이외에도 추가로, 풍부한 양의 디보란 부산물이 발생되었다. 이어서 트랩-대-트랩 증류에 의하여 휘발성 (22 °C에서 7토르의 증기압) 무색 액체로서 순수한 화합물(2)을 단리하였다.

[0608]

(b) $\text{ClSi}(\text{GeH}_3)_3$ (3)으로의 합성 경로:

[0609]

$\text{SiH}(\text{GeH}_3)_3$ 및 BCl_3 의 화학량론적 3:1 조합에 의하여 화합물 3의 제조를 먼저 조사하였다. 이들은 전형적으로 $\text{ClSi}(\text{GeH}_3)_3$ 및 $\text{SiH}(\text{GeH}_3)_3$ 화합물의 혼합물을 생성하였으며, 이것은 그들의 비점 유사성으로 인해 분리가 불가능하였다. 장기간의 반응 시간은 결국 다염소화 트리실릴게르만의 분해로부터 유래될 가능성이 있는 비휘발성 중합체 고형물의 형성을 일으켰다. 이것은, 시간에 걸쳐, 결국 불안정한 생성물을 생성하는 Si 이외에도 추가로 Ge 부위에서 염소화가 일어남을 나타낸다. 그러나, 화합물 3의 제조는 1:1 몰비의 $\text{SiH}(\text{GeH}_3)_3$ 및 BCl_3 을 사용하여 0 °C 및 10분 반응 시간에서 약 20% 수율로 쉽게 획득되었다. 순수한 화합물 3은 약 2 토르의 실온 증기압을 가진 안정한 무색 액체이다.

[0610]

(c) 부탄-유사 $(\text{GeH}_3)_2(\text{SiH}_2)_2$ 에서 브릿지 Si 부위의 염소화:

[0611]

$(\text{H}_3\text{Ge})_x\text{SiH}_{4-x}$ 의 염소화 연구는, 새로운 화합물 범위를 생성하기 위해 Si 부위가 우선적으로 염소화된다는 것을 밝혀내었다. 그러나, 가장 간단한 SiH_3GeH_3 종의 경우에, 이러한 이전의 연구는 말단 Si-H 결합의 연속 염소화를 달성하는 것이 어렵다는 것을 입증하였다. 다른 한편, $\text{SiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ 와 같은 브릿지 SiH_2 단일 중심을 함유하는 프로판-유사 분자의 염소화는 훨씬 더 간단하다. 또한, 이것은 동형구조 트리실란 $\text{SiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ 의 경우인 것으로 밝혀졌으며¹³, 여기서 브릿지 SiH_2 가 완전 염소화에 가장 민감한 부위인 반면, 말단 Si-H 결합은 이러한 유형의 치환을 받을 경향이 훨씬 적다. 이러한 반응 거동의 측면에서, 본 발명자들은 브릿지 부위에서 큰 Si-H 치환 능력을 제공하는 Si-Ge 기초 거대분자의 염소화를 조사하기 위해 간단한 연구를 수행하였다. 이러한 화합물은 말단 Si-H 결합을 함유하는 것이 아니라 오히려 독점적으로 고 반응성 - SiH_2 - SiH_2 - 기초 결합을 포함하도록 설계된다. 이러한 기준을 충족하는 가장 간단한 후보는, 본 발명자들이 앞서 제조하였으며 기본적으로 실제적인 견지에서 상세히 연구한 부탄-유사 $(\text{SiH}_2)_2(\text{GeH}_3)_2$ 종이다. 이러한 분자에서 2개의 균등한 반응 부위의 이용 가능성은 염소화 순서 및 정도를 기본적으로 중요하게 만들고, SiGe, GeSiGe 및 GeSiSiGe 코어를 함유하는 할로젠화 Si-Ge 거대분자 수소화물 유도체의 전체 종류를 생성하기 위해 합성 방법을 자연스럽게 확장시킨다. 마지막으로, 모의실험된 구조적 및 분광학적 성질을 이러한 계통의 더욱 간단한 요소에 대한 실험과 조화시키는데 성공한 것을 고려하여, 본 발명자들은 더욱 복잡한 체계에서의 반응 경향을 조사하기 위하여 $\text{Cl}_n\text{H}_{4-n}\text{Si}_2(\text{GeH}_3)_2$ ($n = 1 - 4$) 분자 및 모든 가능한 구조의 전체 서열에 관해 체계적인 연구를 수행하였다.

[0612]

f) $\text{ClHSiSiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ (4) 및 $\text{Cl}_2\text{H}_2\text{Si}_2(\text{GeH}_3)_2$ 의 합성 및 특징결정

[0613]

과량의 BCl_3 을 $(\text{SiH}_2)_2(\text{GeH}_3)_2$ 와 2:3 비율로 반응시킴으로써 일 치환된 $\text{ClHSiSiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ (4) 종을 쉽게 획득하였다. 0 °C의 최적의 온도에서 1시간의 전형적인 반응 시간에 의해 디보란이 생성되지만, NMR에 의해 입증된 바와 같이 이러한 조건 하에서 소량의 반응되지 않은 출발 물질이 회수되었다. 더욱 긴 반응 시간 및 높은 온도를 사용하여 $(\text{SiH}_2)_2(\text{GeH}_3)_2$ 의 완전 전환을 달성하고자 하는 노력은, 완전히 특징화될 수 없는 다루기 힘든 중합체 고형물을 생성하였다. 증류에 의해 약 2 토르의 공칭 증기압을 가진 무색 액체로서 화합물 4를 단리하였다. 그의 ²⁹Si 스펙트럼은, 각각 -97.0 및 -15.0 ppm에서 SiH_2 및 SiHCl 잔기에 기인한 2개의 피크를 나타내었다. 이들은 출발 물질의 SiH_2 공명 (-105.0)에 대해 하향-이동되고, Si 중심에서 단일 염소 치환과 일치한다. ¹H 스펙트럼은 삼중선(3.05), 오중선 (3.33), 육중선 (5.02) 및 이중선 (3.26)을 나타내었으며, 이것은 GeH_3 - SiH_2 - SiHCl - GeH_3 의 서열로 결합된 양성자에 상응한다. 통합된 강도, 결합 패턴 및 피크의 위치는 공동으로 이러한

원자 배열을 지적한다. Cl 부위 (3.05)로부터 가장 먼 Ge-H에 상응하는 이동은 출발 물질의 부위 (3.11)와 가까운 반면, SiHCl에 인접한 Ge-H의 이동은 약간 하향 이동된다 (3.26). SiH₂ 피크 (3.33)는 출발 물질의 피크 (3.29)와 현저히 가깝고 실릴게르만 화합물에 있는 다른 브릿지 SiH₂ 리간드에 가깝다. SiHCl (5.02)에 상응하는 육중선은 Cl의 존재에 기인하여 상당히 하향 이동되고 ClHSi(GeH₃)₂ (5.07)에서 관찰되는 것에 가깝다. 2-D ¹H COSY에 의해 분자 구조를 더욱 입증하였으며 이것은 하기 상관관계를 나타내었다: (i) 3.26 (이중선) 및 5.02 (육중선)은 -GeH₃-SiHCl-과 관련되고, (ii) 5.02 (육중선) 및 3.33 (오중선)은 -SiHCl-SiH₂-와 관련되고, (iii) 3.33 (오중선) 및 3.05 (삼중선)은 -SiH₂-GeH₃-와 관련된다. ¹H-²⁹Si HMQC NMR은 후자의 지정을 확증하고, ²⁹Si (-97)과 ¹H (3.33, 오중선) 간, 및 ²⁹Si (-15)과 ¹H (5.02, 육중선) 간에 직접적인 결합을 나타내었다.

[0614]

2개의 치환 이성질체, Cl₂SiSiH₂(GeH₃)₂ 및 (ClHSi)₂(H₃Ge)₂의 혼합물로서 이염소화 Cl₂H₂Si₂(GeH₃)₂ 종을 수득하였다. 0 °C에서 1:1 비율로 BCl₃ 및 (SiH₂)₂(GeH₃)₂의 반응에 의하여 약 1 토르의 증기압을 가진 액체 샘플을 제조하였다. 이러한 경우에, 이러한 조건에서 생성된 불안정한 부산물의 형성을 피하거나 분해를 줄이기 위해, 반응 시간을 일-염소화에 비하여 약 20분으로 상당히 감소시켰다. 이염소화 Cl₂SiSiH₂(GeH₃)₂ 및 (ClHSi)₂(H₃Ge)₂ 유도체의 매우 근접한 비점은, 통상적인 증류 또는 분별 기술에 의한 그들의 분리를 방해하였다. 따라서, 2D ¹H COSY 및 ¹H-²⁹Si HMQC 분석을 포함한 ¹H 및 ²⁹Si NMR에 의하여 그들의 신원을 확인하고 그들의 구조를 주로 밝혀내었다. (ClHSi)₂(H₃Ge)₂ 종을 위하여, 양성자 NMR 스펙트럼은 말단 GeH₃ 양성자에 기인하여 3.26 ppm에서 이중선을 나타내고, 브릿지 SiH 양성자에 상응하여 4.98 ppm에서 오중선을 나타내었다. GeH₃ 및 SiH 피크의 통합된 강도 비율은 예상대로 각각 3:1인 것으로 밝혀졌다. ¹H 스펙트럼은 3.43 (일중선), 3.42 (사중선) 및 3.07 ppm (삼중선)에서 3개의 추가의 피크를 나타내며, 이것은 H₃Ge-SiCl₂-SiH₂-GeH₃ 종에 함유된 서열의 GeH₃, SiH₂ 및 GeH₃ 양성자로 지정되었다. 샘플의 ²⁹Si 스펙트럼은 각각 H₃Ge-SiCl₂-SiH₂-GeH₃의 SiCl₂ 및 SiH₂ 및 (ClHSi)₂(H₃Ge)₂의 SiH에 상응하는 24.4, -88.7 및 -17.0 ppm에서 3개의 뚜렷한 공명을 나타내었다. Cl₂SiSiH₂(GeH₃)₂의 SiH₂ ²⁹Si 공명이 인접한 구조에 결합된 염소 원자의 존재에 기인하여 출발 물질(-105)에 대해 상당히 하향 이동된다(-88.7)는 것을 주목한다. (ClHSi)₂(H₃Ge)₂ 및 Cl₂SiSiH₂(GeH₃)₂의 제안된 구조는 2D ¹H COSY 스펙트럼에 의해 더욱 입증되며, 이것은 단지 3.26 및 4.98 ppm 뿐만 아니라 3.07 및 3.42 ppm에서 Ge-H 및 Si-H 공명에 관련된 2개의 교차피크 세트를 나타낸다. ¹H-²⁹Si HMQC 스펙트럼은, 4.98 및 3.42 ppm에서의 양성자가 -17.0 및 -88.7에서의 ²⁹Si 공명에 직접 결합된다는 것을 나타내었다.

[0615]

Cl_nH_{6-n}SiGe 분자의 모의실험 연구

[0616]

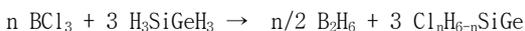
주된 목적은, 효과 및 구조적 근거에서, H₃SiGeH₃의 염소화 경향을 밝혀내는 것이었다. 표 3에 기재된 화합물의 목록은 Cl₃SiGeH₃ 종 뿐만 아니라 Ge에 독점적으로 결합된 Cl 원자를 가진 화합물 H₃SiGeH₂Cl, H₃SiGeHCl₂을 포함하는 것으로 확대된다. 후자는 가설적으로 관찰되는 것이고, 재생가능성을 기초로 하지 않는다. 이것은 아마도, 관찰된 바와 같이, 많아야 4개의 조합된 염소 원자를 함유하는 분자를 생성하기 위하여 Si 부위에서 분해 또는 추가의 염소화에 대한 상대적 불안정성에 기인하는 것으로 추측된다.

[0617]

본 발명자들은 열적으로 보정된 자유 에너지를 사용하여 반응식 5에 주어진 일반화된 반응 후에 298K에서 표준 반응 자유 에너지 ΔG_{RX}를 계산하였다.

반응식 5

[0618]



[0619]

주요 결과는 표 3a에 제공되고, 이것은 감소하는 크기의 순서로 반응 자유 에너지를 기록한다. 이러한 데이터로부터 알 수 있듯이, 염소화 생성물의 상대적 안정성은 Si-Cl 결합의 수에 직접 관련되며 결합된 염소 원자의

총 수에는 관련되지 않는다. 이것은 첫 번째 및 두 번째 염소화 반응이 Si 중심에서만 독립적으로 일어나고 이어서 Ge 부위의 점진적인 염소화가 일어나는 실험적으로 관찰된 염소화 순서와 일치한다. 실험적으로 파악하기 어려운 H₃SiGeH₂Cl 및 H₃SiGeHCl₂ 화합물은 Si-Cl 결합의 부재에 기인하여 안정성이 가장 작다는 것을 주목한다. 반대로, 대부분의 열역학적으로 안정한 유도체 Cl₃SiGeH₃는, 그의 형성을 촉진하기 위한 체계적인 노력에도 불구하고 결코 수득되지 않았다. 이하에서 상세히 언급된 바와 같이 이것은 느린 반응 속도에 기인할 가능성이 있다.

표 3a

염소화 반응 생성물에 대한 표준 반응 자유 에너지 ΔG _{RX} (298K에서 열적으로 보정된 값) 및 결합 엔탈피 계산으로부터 수득된 반응 엔탈피 ΔH _{RX}		
ΔG _{RX} (kJ/mol)	ΔH _{RX} (kJ/mol)	생성물
-50.6	-79	Cl ₃ -Si-Ge-H ₃
-34.1	-53	Cl ₂ H-Si-Ge-H ₃
-26.9	-59	Cl ₂ H-Si-Ge-H ₂ Cl
-30.5	-81	Cl ₂ H-Si-Ge-HCl ₂
-14.9	-27	ClH ₂ -Si-Ge-H ₃
-14.7	-32	ClH ₂ -Si-Ge-H ₂ Cl
-12.8	-38	ClH ₂ -Si-Ge-HCl ₂
-1.3	-6	H ₃ -Si-Ge-H ₂ Cl
-5.5	-11	H ₃ -Si-Ge-HCl ₂
0.0	0	H ₃ -Si-Ge-H ₃

[0620]

[0621]

본 발명의 화합물의 구조 및 진동 성질의 계산

[0622]

NMR 스펙트럼으로부터 유래된 ClSiH₂GeH₃ 및 Cl₂SiHGeH₃의 분자 구조를 확증하기 위하여, 본 발명자들은 화합물의 구조 및 진동 성질을 먼저 원칙적으로 계산하였다. 본 발명자들은 그들의 진동 특징을 기준으로 하여 부탄- 유사 GeH₃SiH₂SiH₂GeH₃ 및 GeH₃GeH₂SiH₂GeH₃ 화합물의 이성질체 혼합물을 확인하기 위하여 이전의 연구에서 이 접근법을 성공적으로 사용하였다. 본 연구는 (1) 및 (2)에 초점을 두긴 하지만, 본 발명자들은 완벽을 기하기 위해 클로로(게르밀)실란 Cl_xH_{3-x}Si-GeH₃ (x=0-3)의 일반적 서열에 대하여 결합 및 진동 성질에서의 중요한 경향을 입증하고자 한다. 추가의 이점은, 더욱 복잡하고 더욱 고급의 클로로(게르밀)실란을 밝혀내기 위해 이러한 화합물에 특징적인 다양한 진동 방식의 주파수 범위 및 특징을 분류하는 것이다.

[0623]

B3LYP 하이브리드 기능을 사용하여 H₃Si-GeH₃, ClH₂Si-GeH₃, Cl₂HSi-GeH₃ 및 Cl₃Si-GeH₃ 분자의 밀도 기능 이론 모의실험을 수행하였다. Si-Ge 기초 분자에 관한 이전의 작업에서, 본 발명자들은 6-311+G 계통에서의 다양한 기본 세트를 사용하여 주요 구조적, 열화학적 및 분광학적 성질을 성공적으로 설명하였다. 여기서 주요 분자는 단지 하나의 게르마늄 원자 및 3개 이하의 염소 원자를 함유하기 때문에, 총 전자 수는 52 내지 100의 범위이고, 이를 위하여 6-311+G(3df,3pd)를 사용한 처리가 다루기 쉽다. 따라서, 여기에 나타낸 모든 결과는 B3LYP 하이브리드 밀도 기능과 함께 후자의 기본 세트를 사용한다.

표 4

	$H_3Si-GeH_3$	$ClH_2Si-GeH_3$	$Cl_2HSi-GeH_3$	$Cl_3Si-GeH_3$
전자 개수	52	68	84	100
구조적 대칭	C_{3v}	C_s	C_s	C_{3v}
회전 대칭	편장형 대칭 탑	비대칭 탑	비대칭 탑	편장형 대칭 탑
μ (D)	0.147	1.373	1.568	1.666
M (amu)	108.0	141.91	175.9	209.8
A,B,C (GHz)	41.77, 3.57, 3.57	10.18, 1.42, 1.29	2.29, 1.19, 0.83	1.28, 0.79, 0.79
b(Si-Ge) (Å)	2.393	2.392	2.391	2.388
b(Ge-H) (Å)	1.538	1.535, 1.535, 1.538	1.533, 1.535, 1.535	1.533
b(Si-H) (Å)	1.482	1.479	1.475	--
b(Si-Cl) (Å)	--	2.078	2.066	2.058
\angle (H-Ge-Si) (deg)	110.8	109.4	109.4, 109.5	108.8
\angle (H-Si-Ge) (deg)	110.2	111.3	114.2	--
\angle (Cl-Si-Ge) (deg)	--	110.0	110.0	110.9
E_0	-2370.14139	-2829.82345	-3289.50777	-3749.19190
$E_0 + ZPE$	-2370.09384	-2829.78144	-3289.47263	-3749.16281
$E_0 + \Delta E_{TH}(300K)$	-2370.08864	-2829.77545	-3289.46611	-3749.15432
$E_0 + \Delta H(300K)$	-2370.08769	-2829.77451	-3289.46517	-3749.15338
$E_0 + \Delta G(300K)$	-2370.12082	-2829.81224	-3289.50532	-3749.19740

$H_3Si-GeH_3$, $ClH_2Si-GeH_3$, $Cl_2HSi-GeH_3$ 및 $Cl_3Si-GeH_3$ 분자의 계산된 구조적 및 역학적 성질. 대칭, 쌍극자 모멘트 m (Debye), 질량 M (amu), 회전 상수 (A,B,C) (GHz), 결합 길이 (Å) 및 결합 각(도)을 기재한다. 또한, 전자 기저 상태 에너지(E_0), 및 영점 에너지(ZPE)에 대해 보정된 E_0 , 열 에너지 (ΔE_{TH}), 엔탈피 (ΔH) 및 자유-에너지(ΔG)가 표에 포함된다. 후자의 3개 열화학적 에너지를 T=300K에서 평가하였다. 모든 에너지를 Hartree로 주어진다.

[0624]

[0625]

가우시안 03 코드를 사용하여 "엄격한" 힘 수렴 기준을 사용하여 모든 구조적 최적화를 수행하였다 (문헌 [M.J.Frisch et al., Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian Inc 2003] 참조). 모든 $Cl_xH_{3-x}Si-GeH_3$ 분자의 진동 스펙트럼은 양의 정부호 진동 주파수를 나타내며, 이는 기저 상태 구조물이 동역학적으로 안정함을 가리킨다. $Cl_2HSi-GeH_3$ 분자의 거친 구조 최적화는 내부 GeH_3 회전에 상응하는 유연한 방식을 일으킨다는 것이 주목할만하다. 주요 분자 성질의 요약은 표 4에 제시하며, 이것은 서열에 걸쳐서 쌍극자모멘트, 회전 상수, 결합 길이 및 결합 각을 비교한다. 쌍극자 모멘트는 분자의 실릴 단위 내에 염소를 치환함으로써 상당히 증가되고 이는 약 0.15 D $H_3Si-GeH_3$ 로부터 $Cl_3Si-GeH_3$ 에서의 값의 10배 (1.67D)에 이른다. 서열을 통한 구조적 결합 경향은 눈에 띄지 않으며, 주 결합은 염소의 혼입에 대해 거의 변동을 나타내지 않는다. 예를 들어, Si-Ge, Ge-H 및 Si-H 결합은 분자 서열 전체에 걸쳐 천 개 당 몇 개 미만만큼만 변화되는 반면, Si-Cl 결합에서 가장 큰 변동이 발견되고, 이는 $ClH_2Si-GeH_3$ 로부터 $Cl_3Si-GeH_3$ 로 갈수록 수 %씩 감소된다. 결합-각 변동도 일반적으로 작으며, H-Si-Ge와 염소 함량을 가진 Cl-Si-Ge 각 양쪽 모두에서 증가하는 경향이 나타난다. H-Ge-Si 각은 게르밀 양성자와 염소 원자 사이에서 증가되는 긴 범위 반발과 일치하여 약간의 전체적인 감소를 나타낸다. 또한, 모든 분자의 기저 상태 전자 에너지(E)를 영점 에너지(ZPE), 열 에너지 (ΔE_{TH}), 엔탈피(ΔH) 및 300 K에서의 자유 에너지(ΔG)에 대해 보정된 값과 함께 표 3에 기재한다.

[0626]

최적화된 기저 상태 구조물의 대칭 분석은, 말단 요소 분자 $H_3Si-GeH_3$ 및 $Cl_3Si-GeH_3$ 가 양쪽 모두 C_{3v} 대칭을 가진 편장형 대칭 탑인 반면, 일- 및 이-염소화 변형체는 낮은 C_s 대칭을 가진 비대칭 탑임을 나타낸다. 따라서, 말단 요소의 진동 스펙트럼은 저 대칭($x=1,2$) 분자의 스펙트럼에 비해 덜 복잡하다. 이것은 분자 서열에 걸쳐 계산된 적외선 활동 진동 특징을 기재하는 표 5로부터 명백하다. 계산된 스펙트럼의 상응하는 저 및 고 주파수 그래프를 각각 도 2 및 도 3에 나타낸다. 계산된 스펙트럼에 주파수 눈금조정을 적용하지 않으며, 표 5에서 사용된 모드 지정은 이 도면에서의 표시에 따른다. 일반적으로, 고 주파수 스펙트럼은 비대칭 및 대칭 Ge-H 연장선 ($2120-2160\text{ cm}^{-1}$)에 상응하는 2개의 주된 특징과 그들의 비대칭 및 대칭 Si-H 짝 ($2220-2240\text{ cm}^{-1}$)을 함유한다. 상응하는 저 주파수 스펙트럼 ($200-1200\text{ cm}^{-1}$)은 상당히 더 복잡하고, (주파수 범위에 의한) 일반적인 지정은 다음과 같다: (i) $120-160\text{ cm}^{-1}$; Si-Cl 좌우 방식, (ii) $320-350\text{ cm}^{-1}$; Si-Ge 연장, (iii) $520-530\text{ cm}^{-1}$; Si-Cl 연장, (iv) $380-480\text{ cm}^{-1}$; 비대칭 GeH_3/SiH_x 좌우 진동, (v) $740-800\text{ cm}^{-1}$; 대칭 GeH_3/SiH_x 좌우 진동 및 (vi) $800-950\text{ cm}^{-1}$; 다양한 GeH_3 및 SiH_x 상하 진동. 이러한 방식 중에서 가장 강한 적외선 띠는 대칭 GeH_3/SiH_x 좌우 방식으로 표시된 (v) 군에 있는 것이다. 본 발명자들은 이러한 강한 띠의 주파수가 $H_3Si-GeH_3$ 에서의 796

cm⁻¹ 및 Cl₃Si-GeH₃에서의 793 cm⁻¹에서 일어나는 말단 요소 분자와 필수적으로 동일하다는 것을 주목하였다. 이러한 스펙트럼 특징부는 각각 아래쪽 대칭 분자인 ClH₂Si-GeH₃ 및 Cl₂HSi-GeH₃에서 낮은 주파수 780 cm⁻¹ 및 746 cm⁻¹으로 이동한다.

[0627]

ClH₂Si-GeH₃의 계산된 스펙트럼과 관찰된 스펙트럼의 상세한 비교를 도 4에 나타낸다. 비교가능한 기본 세트 및 모형 화학을 사용한 이전의 모의실험 연구를 근거로 하여 (문헌 [Chizmeshya et al., J.Am.Chem.Soc. 2006, 128(21), 6919-6930] 참조), 본 발명자들은 0.989 및 0.979 주파수 눈금 계수를 계산된 저- 및 고-주파수 스펙트럼에 각각 적용하였다. 도면으로부터 볼 수 있듯이, 계산된 주파수 및 강도가 그들의 실험 짝과 매우 근접하게 일치되고, 이는 표 4에 나타낸 ClH₂Si-GeH₃에 대한 진동 지정이 신뢰할 수 있음을 시사한다. 본 발명자들은 고 주파수 범위를 위해 사용되는 눈금 계수에서의 약간의 감소가 일치를 더욱 개선할 수 있음을 주목하였다. 마지막으로, 여기에 제시된 단순한 조화 진동 분석은 실험적으로 관찰된 분할의 원인을 설명하지 못한다. 본 발명자들은 이량체 상호작용 및 비조화 효과를 포함하여 이러한 분할의 몇 가지 가능한 원인을 조사하였다. 전자의 경우에, 분자들이 세부적인 상대 구조에 의존하여 결합될 때 선택적인 진동 특징이 분할된다. 상호작용 강도는 수 십 kcal/mol 정도인 것으로 계산되었으며 따라서 실온에서 작동하지 못할 수도 있다. 관찰된 전체적인 약 12 cm⁻¹ 분할의 가장 가능성 있는 원인은 비대칭 탑 분자에서의 회전에 대한 결합이다. 분할이 고-주파수 Ge-H 및 Si-H 방식을 포함한 모든 띠에서 발생한다는 것이 주목할 만하다. 이것은 Cl₂HSi-GeH₃ 분자의 비교적 낮은 대칭에 의해 설명될 수 있고 이것은 모든 진동 방식에 대해 A 대칭을 유도한다 (예를 들어, A' 또는 A" 대칭 진동이 아님). 본 발명자들은, 표 4에 기재된 ClH₂Si-GeH₃ 분자에 대한 회전 상수를 사용하여, 비대칭 탑 컴퓨터 프로그램을 사용하여 A-, B- 및 C- 유형 윤곽선에 상응하는 실온 회전 띠 프로파일을 계산하였다. 이들은 도 5에서 비교되고, 도 5는 프로파일이 뚜렷하고 C-유형 윤곽선이 관찰된 흡수 띠 형태, 특히 대략 13 cm⁻¹의 명백한 분할에 근접하게 일치함을 나타내고 있다.

표 5

<i>H₃Si-GeH₃</i>		<i>ClH₂Si-GeH₃</i>		<i>Cl₂HSi-GeH₃</i>		<i>Cl₃Si-GeH₃</i>	
Sil. (346)	Si-Ge str.	Sil. (119)	SiCl rock.			D _{v1} (162)	s. SiCl ₃ rock.
A _{v1} (374)	a.GeH ₃ +SiH ₃ rock.	B _{v1} (333)	Si-Ge str.	C _{v1} (125)	s. SiCl ₂ rock.	D _{v2} (177)	a. Si-Cl wag
A _{v2} (796)	s. GeH ₃ /SiH ₂ rock.	B _{v2} (361)	s.SiH ₂ /GeH ₂ wag.	C _{v2} (189)	Si-Cl ₂ scissor	Sil. (319)	Si-Ge str.
A _{v3} (890)	s. GeH ₂ wag.	B _{v3} (471)	a.GeH ₃ +SiH ₂ rock.	C _{v3} (320)	Si-Ge str.	D _{v3} (476)	a. GeH ₃ rock.
A _{v4} (904)	s. SiH ₃ rock.	B _{v4} (530)	Si-Cl str.	C _{v4} (448)	s. GeH ₂ wag.	D _{v4} (528)	s. Si-Cl str.
A _{v5} (955)	s. SiH ₃ wag.	B _{v5} (702)	a. SiH ₃ rock.	C _{v5} (467)	a. GeH ₃ rock.	D _{v5} (573)	a. Si-Cl str.
		B _{v6} (780)	s. GeH ₃ /SiH ₂ rock.	C _{v6} (520)	s. Si-Cl str.	D _{v6} (793)	s. GeH ₃ rock
		B _{v7} (840)	a. GeH ₂ /SiH ₂ rock.	C _{v7} (559)	a. Si-Cl str.	D _{v7} (881)	a. GeH ₃ wag.
		B _{v8} (890)	a. GeH ₃ wag.	C _{v8} (746)	s. GeH ₃ /SiH ₂ rock.		
		B _{v9} (950)	s. SiH ₂ wag.	C _{v9} (787)	SiH wag.		
				C _{v10} (808)	a. GeH ₃ /SiH ₂ rock.		
				C _{v11} (873)	a. GeH ₃ wag.		
a _{v1} (2127)	s. GeH ₃ str.	b _{v1} (2142)	s. GeH ₃ str.	c _{v1} (2113)	s. GeH ₃ str.	d _{v1} (2142)	s. GeH str.
a _{v2} (2135)	a. GeH ₃ str.	b _{v2} (2146)	a. GeH ₃ str.	c _{v2} (2124)	a. GeH ₂ str.	d _{v2} (2157)	a. GeH ₃ str.
a _{v3} (2216)	s. SiH ₃ str.	b _{v3} (2224)	s. SiH str.	c _{v3} (2132)	a. GeH str.		
a _{v4} (2227)	a. SiH str.	b _{v4} (2236)	a. SiH str.	c _{v4} (2241)	SiH str.		

H₃Si-GeH₃, ClH₂Si-GeH₃, Cl₂HSi-GeH₃ 및 Cl₃Si-GeH₃ 분자의 눈금조정되지 않은 조화 진동 주파수 및 그들의 상응하는 지정. 0으로 계산된 강도를 가진 부반응 방식을 "Sil"로 표시한다.

[0628]

- [0629] **본 발명의 방법과 이전의 방법의 비교**
- [0630] 본 발명자들은 이전에 저온에서 $\text{Si}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$ 막을 침착시키기 위해 SiH_3GeH_3 및 부탄-유사 $(\text{GeH}_3)_2(\text{SiH}_2)_2$ 화합물을 사용하였다. 양쪽 경우에, 본 발명자들은 고 품질 형태학적 및 미세구조 성질을 가진 재료를 수득하였다. 그럼에도 불구하고, 소형 장치 특징부의 저온 CMOS 선택적 성장을 위해 SiH_3GeH_3 를 사용하는 것은 $475\text{ }^\circ\text{C}$ 미만에서 성장의 급격한 감소로 인해 실용성이 없었다 (사실상 성장 속도는 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 미만에서 무시할 정도이다). 반대로, $\text{ClH}_2\text{SiGeH}_3$ 및 $(\text{GeH}_3)_2(\text{SiH}_2)_2$ 양쪽 모두는 400 내지 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 SiH_3GeH_3 로부터 수득된 것보다 적어도 10배 높은 성장 속도를 일으키며, 이러한 화합물들은 심지어 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 미만의 온도에서 상당한 막 성장을 나타낸다. 또한, $\text{Si}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$ 를 성장시키기 위해 $\text{ClH}_2\text{SiGeH}_3$ 또는 $(\text{GeH}_3)_2(\text{SiH}_2)_2$ 를 사용할 때 막 품질은 필적할 정도임을 주목해야 한다.
- [0631] 그러나, $(\text{GeH}_3)_2(\text{SiH}_2)_2$ 가 기술적 견지에서 유망할지라도, 이것은 산업적 견지에서 개념이 확실히 입증되었다기 보다는 원리상의 증명을 나타낸다. 예를 들어, 이 화합물은 수 그램보다 많은 양으로 합성하는 것이 곤란하고, 저장 및 운반에 관련된 열 안정성이 잘 이해되지 않는다.
- [0632] 따라서, $\text{ClH}_2\text{SiGeH}_3$ 가 50/50 SiGe 공급원으로서 더욱 실제적인 후보인 것으로 보인다. 이것의 합성은 규모를 크게 하는데 훨씬 용이하고 출발 물질도 쉽게 입수가능하며 저렴하다. BCl_3 과 H_3SiGeH_3 의 1 단계 반응을, 단리 및 정제를 쉽게 하는 무용매 환경에서 수행하여 반도체 등급 재료를 생성한다. 또한, 높은 증기압에 기인하여, 화합물을 단일-웨이퍼 저압 CVD 노를 포함하는 기존의 상업적 공정과 쉽게 통합할 수 있다.

실시예

- [0633] 표준 고 진공 관 및 건조상자 기술을 사용하여 불활성 조건 하에서 모든 조작을 수행하였다. 사용에 앞서서, 무수 CaCl_2 또는 소듐 벤조페논 케틸로부터 건조한 탈기 용매를 증류하였다. 모든 NMR 스펙트럼을 제미니(Gemini) 300 MHz 분광계에서 수집하였다. 샘플을 중수소화 톨루엔에 용해시키고 모든 핵을 나타낸 바와 같이 TMS의 양성자 시그널 또는 잔류 용매 피크에 직접적으로 또는 간접적으로 대조하였다. KBr 윈도우가 장착된 10-cm 셀에서 기체 적외선 스펙트럼을 수득하였다. 레이볼드-인피콘(Leybold-Inficon) 4중극 질량 분광계를 사용하여 질량 분광법 데이터를 수득하였다. 삼염소화붕소 (매테슨 기체 생성물 99.95%)를 증류시켜 잔류 HCl 오염물을 제거하고, 사용에 앞서서 적외선 및 질량 스펙트럼에 의해 그의 순도를 입증하였다. 리튬 테트라히드로알루미늄에이트 (알드리치), 페닐 트리클로로실란 (알드리치), 트리플루오로메탄 술폰산 (알파 에사르), 세슘 클로라이드 (알드리치) 및 전자 등급 게르만 기체 (볼텍스 인코포레이티드(Voltaix, Inc.)에 의해 증여됨)을 받은 채로 사용하였다. 페닐 트리클로로실란을 LiAlH_4 로 환원시킴으로써 출발 물질 페닐실란을 제조하고, 페닐실란과 기체 HCl의 반응에 의하여 페닐 모노클로로실란을 제조하였다. 문헌의 절차에 따라서 페닐실릴게르만 (문헌 [Lobreyer et al., Chem.Ber. 1991, 124, 2405-2410]), 게르밀실릴 트리플루오로메탄술폰포네이트 및 게르밀실란 (문헌 [Hu et al., J.Appl.Phys.Lett. 2005, 87 (18), 181903/1-3])을 제조하였다. 모든 출발 물질을 그들의 순도를 확인하기 위해 NMR 분광법에 의해 검사하였다. 기체 GeH_4 와 미세 분산된 소듐-포타슘 (80% K) 합금의 반응에 의하여 모노클립에서 변형된 문헌 제조법을 통해 포타슘 게르밀(KGeH_3)을 합성하였다. 주: 테플론과 Na-K 합금과의 높은 반응성으로 인하여, $\text{GeH}_4/\text{Na-K}$ /모노클립 용액을 교반하기 위해 사용된 테플론 막대를 유리에 캡슐화하였다.
- [0634] 매우 높은 진공(UHV) 침착 시스템에서 Si(100) 기판 위에서 성장 연구를 수행하였다. 성장을 위해, 표면으로부터 원래 있었던 산화물을 제거하기 위하여 UHV (10^{-10} 토르) 하에 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 발화시킴으로써 기판을 준비하였다.
- [0635] **실시예 1**
- [0636] **$\text{ClSiH}_2\text{GeH}_3$ 및 $\text{Cl}_2\text{SiHGeH}_3$ 의 합성**
- [0637] **방법 A (CsCl 과 $(\text{CF}_3\text{SO}_3)\text{SiH}_2\text{GeH}_3$ 의 반응)**
- [0638] 50 mL 쉬링크 플라스크에 n-데칸 (15 mL) 및 $(\text{CF}_3\text{SO}_3)\text{SiH}_2\text{GeH}_3$ (0.60 g, 2.35 밀리몰)을 넣었다. 세슘 클로라이드 (0.42 g, 2.49 밀리몰)를 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 분말 첨가 깔때기를 통해 플라스크에 서서히 첨가하고, $22\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 12시

간 동안 질소 하에 교반하였다. 휘발성물질을 기계적 진공 하에 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 및 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 U-트랩을 통해 분별 증류하였다. $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 트랩은 용매를 함유하며, $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 트랩은 미량의 GeH_4 를 함유하였다. $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 트랩은 순수하고 무색의 $\text{ClSiH}_2\text{GeH}_3$ (0.186 g, 56% 수율)을 보유하였다. 증기압: 약 147 토르 ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$). IR (기체, cm^{-1}) 2183 (vs), 2171 (s), 2156 (vw), 2092 (vw), 2082 (vs), 2070 (s), 1076 (vw), 948 (m), 936 (m), 896 (m), 839 (vw), 830 (vw), 790 (s), 774 (vs), 764 (vs), 549 (m), 540 (m), 470 (w), 360 (vw). ^1H NMR (300 MHz, 톨루엔- d_8): 4.63 (q, 2H, Si-H₂), 3.07 (t, 3H, Ge-H₃). 질량 스펙트럼: 141 (M^+), 106 ($\text{H}_3\text{GeSiH}_3^+$), 75 (GeH_4^+), 65 ClSiH_2^+ , 36 (Cl^+), 31 (SiH_4^+)에 중심을 둔 m/q 등방성 엔벨로프.

[0639] **실시예 2**

[0640] **$\text{ClSiH}_2\text{GeH}_3$ 및 $\text{Cl}_2\text{SiHGeH}_3$ 의 합성**

[0641] **방법 B (H_3SiGeH_3 와 BCl_3 의 반응)**

[0642] 기체 BCl_3 (0.35 g, 3 밀리몰) 및 H_3SiGeH_3 (0.96 g, 9 밀리몰)를 높은 진공 밸브가 장착된 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 150 mL 스테인레스 스틸 실린더 내로 응축하였다. 실린더 및 그의 내용물을 8시간 동안 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지하고, 그 후에 내용물을 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 및 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 U-트랩을 통해 증류하였다. IR 분광법에 의해 입증된 바와 같이 후자는 주로 B_2H_6 및 소량의 H_3SiGeH_3 를 함유하였다. 액체를 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 응축시키고 ^1H NMR (300 MHz, 톨루엔- d_8)에 의해 분석하였다. 스펙트럼은 $\text{ClSiH}_2\text{GeH}_3$ [δ 4.63 (q, 2H, Si-H₂), δ 3.07 (t, 3H, Ge-H₃)] 및 $\text{Cl}_2\text{SiHGeH}_3$ [δ 5.51 (q, H, Si-H), δ 3.20 (d, 3H, Ge-H₃)]의 혼합물을 나타내었다. Ge-H₃ 공명의 통합된 ^1H NMR 피크 강도는 약 4:1 비율의 $\text{ClSiH}_2\text{GeH}_3$ 대 $\text{Cl}_2\text{SiHGeH}_3$ 를 나타내었다. 이 반응은 5.70 밀리몰의 $\text{ClH}_2\text{SiGeH}_3$ 및 1.48 밀리몰의 $\text{HCl}_2\text{SiGeH}_3$ 를 생성하며, 이것은 출발 H_3SiGeH_3 물질에 대해 약 80% 몰 전환을 나타낸다. 나머지 반응되지 않은 H_3SiGeH_3 의 대부분은 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 트랩에서 회수되었다. 상기 기재된 것과 동일한 화학량론비 및 반응 조건을 사용하여 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 BCl_3 및 H_3SiGeH_3 을 조합하면 12:1 비율의 $\text{ClH}_2\text{SiGeH}_3$ 대 $\text{Cl}_2\text{HSiGeH}_3$ 이 얻어졌으며, 이것은 온도의 저하에 따라 단일 치환이 유리하다는 것을 나타낸다.

[0643] **실시예 3**

[0644] **1:3 $\text{BCl}_3/\text{SiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ 의 반응**

[0645] 기체 BCl_3 (0.12 g, 1.05 밀리몰) 및 $\text{SiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ (0.57 g, 3.14 밀리몰)를 50 mL 둥근 바닥 플라스크 내에서 응축하였다. 플라스크 및 그의 내용물을 2 시간 동안 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지하고, 그 후에 휘발성 물질을 -40 , -60 및 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 U-트랩을 통해 통과시켰다. IR 분광법에 의해 입증된 바와 같이 후자는 주로 B_2H_6 (0.5 밀리몰, 100% 수율) 및 소량의 출발 물질을 함유하였다. $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 트랩은 투명한 무색 액체로서 순수한 물질(1)을 함유하였다. $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 트랩은 ^1H NMR에 의해 입증되는 바와 같이 (1) 및 (2)의 혼합물을 함유하였다. (1) 및 (2)의 수율은 각각 0.38 밀리몰 (36%) 및 0.03 밀리몰 (3%)인 것으로 밝혀졌다. $\text{ClHSi}(\text{GeH}_3)_2$: IR (기체, cm^{-1}): 2153 (m), 2088 (s), 2075 (s), 880 (s), 793 (s), 767 (vs), 697 (vs), 573 (w), 549 (w), 469 (w), 411 (vw). ^1H NMR (500 MHz, C_6D_6): δ 5.07 (septet, H, J = 3.5 Hz, SiH), 3.28 (d, 6H, J = 3.5 Hz, Ge-H₃). ^{29}Si (500 MHz, C_6D_6): δ -14.71. 질량 스펙트럼: 207 (M^+), 172 (SiGe_2Hx^+), 144 (Ge_2Hx^+), 141 (ClSiGeH_x^+), 101 (SiGeH_x^+), 73 (GeH_x^+), 63 ClSiH_x^+ , 36 (Cl^+), 29 (SiH_x^+)에 중심을 둔 m/z 등방성 엔벨로프.

[0646] **실시예 4**

[0647] **2:3 $\text{BCl}_3/\text{SiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ 의 반응**

[0648] BCl_3 (0.23 g, 1.97 밀리몰) 및 $\text{SiH}_2(\text{GeH}_3)_2$ (0.53 g, 2.95 밀리몰)를 50 mL 둥근 바닥 플라스크 내에서 응축하

였다. 플라스크 및 그의 내용물을 1 시간 동안 0 °C로 유지하고, 그 후에 휘발성 물질을 -40, -78 및 -196 °C로 유지된 U-트랩을 통해 통과시켰다. IR 분광법에 의해 입증된 바와 같이 -196 °C 트랩은 순수한 B₂H₆를 함유하였다. -78 °C 트랩은 IR 분광법에 의해 입증된 바와 같이 순수한 물질(1)을 함유하였다. -40 °C 트랩은 (1) 및 (2)의 혼합물을 함유하였다. ¹H NMR 스펙트럼에서 Ge-H 피크의 통합은 3:2 비율의 ClHSi(GeH₃)₂:Cl₂Si(GeH₃)₂를 나타내었다. 전체적으로 0.62 밀리몰 (21% 수율)의 (1) 및 0.38 밀리몰 (13% 수율)의 (2)를 수득하였다.

[0649] **실시예 5**

[0650] **1:1 BCl₃:SiH₂(GeH₃)₂의 반응**

[0651] BCl₃ (0.086 g, 0.74 밀리몰) 및 SiH₂(GeH₃)₂ (0.13 g, 0.74 밀리몰)를 50 mL 둥근 바닥 플라스크 내에서 응축하였다. 플라스크 및 그의 내용물을 0 °C에서 30분간 유지하고, 그 후에 휘발성 물질을 -40, -78 및 -196 °C로 유지된 U-트랩을 통해 통과시켰다. IR 분광법에 의해 입증된 바와 같이 후자는 B₂H₆를 함유하였다. -78 °C 트랩은 순수한 물질(1) (0.007 밀리몰, 1% 수율)을 함유하였다. -40 °C 트랩은 순수한 물질(2)를 투명한 무색 액체 (0.15 밀리몰, 20% 수율)로서 함유하였다. Cl₂Si(GeH₃)₂: 증기압 7 토르(23 °C). IR (기체, cm⁻¹): 2088 (vs), 2077 (s), 880 (m), 796 (s), 767 (vs), 572 (w), 551 (w), 472 (w). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ 3.42 (s, 6H, Ge-H₃). ²⁹Si (500 MHz, C₆D₆): δ 30.22. 질량 스펙트럼: 246 (M⁺), 208 (ClSiGe₂H_x⁺), 178 (Cl₂SiGeH_x⁺), 171 (SiGe₂H_x⁺), 145 (Ge₂H_x⁺), 141 (ClSiGeH_x⁺), 128 (ClSiGeH_x⁺), 103 (Cl₂SiH_x⁺), 100 (SiGeH_x⁺), 75 (GeH_x⁺), 65 ClSiH_x⁺, 36 (Cl⁺), 29 (SiH_x⁺)에 중심을 둔 m/z 등방성 엔벨로프.

[0652] **실시예 6**

[0653] **ClSi(GeH₃)₃의 합성**

[0654] 25 mL 둥근 바닥 플라스크에 (GeH₃)₃SiH (0.46 g, 1.8 밀리몰)를 넣고 이어서 BCl₃ (0.21 g, 1.8 밀리몰)을 플라스크에 연속하여 응축하였다. 플라스크 및 그의 내용물을 0 °C에서 10분 동안 유지시키고, 그 후에 휘발성 물질을 -78 °C 및 -196 °C의 온도에서 트랩을 통해 통과시켰다. IR 분광법에 의해 입증된 바와 같이 -196 °C 트랩은 B₂H₆ (0.9 밀리몰, 100% 수율)을 함유하였다. -78 °C 트랩은 투명한 무색 액체 (0.36 밀리몰, 19% 수율)로서 순수한 물질(3)을 함유하였다. ClSi(GeH₃)₃: 증기압 2토르 (23 °C). IR (기체, cm⁻¹): 2082 (s), 2071 (s), 2065 (s), 787 (w), 770 (vs), 680 (vw), 551 (vw), 466 (w). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ 3.49 (s, 6H, Ge-H₃). ²⁹Si (500 MHz, C₆D₆): δ -8.13.

[0655] **실시예 7**

[0656] **2:3 BCl₃:(SiH₂)₂(GeH₃)₂의 반응**

[0657] 25 mL 둥근 바닥 플라스크에 (GeH₃)₂(SiH₂)₂ (0.20 g, 0.95 밀리몰)을 넣고 이어서 BCl₃ (0.07 g, 0.63 밀리몰)을 플라스크에 연속하여 응축하였다. 플라스크 및 그의 내용물을 0 °C에서 1 시간 동안 유지시키고, 그 후에 휘발성 물질을 -20, -50 및 -196 °C에서 트랩을 통해 증류시켰다. 기체 IR 분광법에 의해 입증된 바와 같이 -196 °C 트랩은 B₂H₆를 함유하였다. -50 °C 트랩은 ClHSiSiH₂(GeH₃)₂ 및 반응되지 않은 출발 물질을 함유하는 반면, -20 °C 트랩은 투명한 무색 액체로서 순수한 H₃GeSiHClSiH₂GeH₃를 보유하였다. ClHSiSiH₂(GeH₃)₂: 증기압 1.5 토르 (23 °C). IR (기체, cm⁻¹): 2152 (s), 2137 (s), 2076 (vs), 2072 (vs), 2065 (m), 916 (m), 880 (w), 801 (s), 744 (w), 686 (s), 654 (m), 539 (vw), 471 (vw), 439 (vw). ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ 3.05 (t, 3H, Ge-H₃), δ 3.26 (d, 3H, Ge-H₃), δ 3.33 (pentet, 2H, Si-H₂), δ 5.02 (sextet, H, Si-H). ²⁹Si (500 MHz, C₆D₆): δ -97.0 (Si-H₂), -15.0 (Si-HCl).

[0658] **실시예 8**

[0659] **1:1 BC₁₃:(SiH₂)₂(GeH₃)₂의 반응**

[0660] 25 mL 둥근 바닥 플라스크에 (SiH₂)₂(GeH₃)₂ (0.26 g, 1.3 밀리몰)을 넣고 이어서 BC₁₃ (0.15 g, 1.3 밀리몰)을 플라스크에 연속하여 응축하였다. 플라스크 및 그의 내용물을 0 °C에서 20 분 동안 유지시키고, 그 후에 휘발성물질을 -15 및 -196 °C에서 트랩을 통해 증류시켰다. 기체 IR 분광법에 의해 입증된 바와 같이 -196 °C 트랩은 B₂H₆를 함유하였다. -15 °C 트랩은, IR 및 NMR에 의해 (ClHSi)₂(H₃Ge)₂ 및 Cl₂SiSiH₂(GeH₃)₂의 혼합물인 것으로 특징화된, 0.5 토르의 증기압을 가진 투명한 무색 액체를 함유하였다. (ClHSi)₂(H₃Ge)₂: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ 3.26 (d, 6H, Ge-H₃), δ 4.98 (pentet, H, Si-H). ²⁹Si (500 MHz, C₆D₆): δ -17.0. Cl₂SiSiH₂(GeH₃)₂: ¹H NMR (500 MHz, C₆D₆): δ 3.43 (s, 3H, Ge-H₃), δ 3.42 (q, 2H, Si-H₂), δ 3.07 (t, 3H, Ge-H₃). ²⁹Si (500 MHz, C₆D₆): δ -88.7 (Si-H₂), 24.4 (Si-Cl₂).

[0661] **실시예 9**

[0662] BC₁₃ 대 H₃SiGeH₃의 기재된 비율을 사용하여 실시예 2의 방법에 따라서 표 6의 화합물을 제조하였다. 모든 반응을 0 °C에서 2시간 동안 수행하였다.

표 6

BC ₁₃ :SiH ₃ GeH ₃	관찰된 생성물	관찰된 부산물
1:3	ClSiH ₂ -GeH ₃	Cl ₂ SiH-GeH ₃
2:3	ClSiH ₂ -GeH ₃ Cl ₂ SiH-GeH ₃	
1:1	Cl ₂ SiH-GeH ₃	ClSiH ₂ -GeClH ₂ , Cl ₂ SiH-GeClH ₂ , ClSiH ₂ -GeCl ₂ H, Cl ₂ SiH-GeCl ₂ H
2:1	Cl ₂ SiH-GeClH ₂ , Cl ₂ SiH-GeCl ₂ H, ClSiH ₂ -GeCl ₂ H	ClSiH ₂ -GeClH ₂ , Cl ₂ SiH-GeH ₃

[0663] 당업자에게 공지된 방법에 따라서 ²⁹Si HMQC (이종핵 다중-양자 코히어런스 (heteronuclear multiple-quantum coherence)) 및 ¹H COSY (동종핵 상관 분광법)를 사용함으로써 표 6에서 생성된 염소화 실릴 게르만에 대한 ¹H 및 ²⁹Si NMR 데이터 (표 7)을 결정하였다. (문헌 [Feibolin, Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy, 3rd Ed. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1998]).

[0665] ¹N NMR 스펙트럼은 다양한 SiH_x 및 GeH_x 피크 및 ²⁹Si 위성 피크에서 예상된 다중성을 나타내었으며, 각각 200-300Hz 및 20-50 Hz의 공칭 값과 함께 ¹J_{Si-H} 및 ²J_{Si-H} 결합 상수를 나타낸다. 결합 상수와 조합된 이러한 기술은, 이들이 다양한 생성물 혼합물에서 각각의 화합물에 대해 Si-Ge 분자 코어에 대해 다양한 H 및 Cl 원자의 연결성을 명확하게 확립하기 때문에, 특히 유용하다.

[0666] 표 7은 앞서 언급된 (1) 및 (2) 뿐만 아니라 SiH₃GeH₃ 반응물을 포함하여 모든 염소화된 생성물에 대한 측정으로부터 유래된 ¹H 및 ²⁹Si 화학적 이동을 기재한다. 본 발명자들은 이러한 데이터에서 다음과 같은 경향을 주목한다: (a) Si 부위 위에서 고정된 수의 Cl 원자에 대해, Ge 부위에서 Cl 원자의 수가 증가하면 SiH_x 양성자의 차폐가 증진되고 그 결과 후자의 체계적인 높은 장 이동이 일어난다. 예를 들어, 서열 Cl₂SiHGeH₃, Cl₂SiHGeH₂Cl 및 Cl₂SiHGeHCl₂에서, Si-H 이동은 각각 5.57, 5.35 및 5.15 ppm (약 0.2ppm의 단계)이다. 유사하게, ClSiH₂GeH₃, ClSiH₂GeH₂Cl 및 ClSiH₂GeHCl₂에 대해서, SiH₂ 이동은 각각 4.68, 4.54 및 4.38 ppm이다 (약 0.1 ppm의 단계). (b) 반대로, GeH_x 이동은 Si 부위에서의 Cl의 수와 무관하고 Ge 부위에서의 Cl 원자의 수에 비례하여 단순히 낮은 장 쪽으로 움직인다 (δGeH_x: "-GeH₃"에 대해 약 3.2 ppm; "-GeH₂Cl"에 대해 4.8 ppm 및 "-

GeHCl₂"에 대해 6.0 ppm, Si에 부착된 Cl의 수와는 거의 무관함). (c) ²⁹Si 이동에서의 경향은 더욱 미묘하며, 본 발명자들의 연구는 Si 부위 위에서 고정된 수의 Cl에 대하여 약간의 낮은 장 이동이 Ge 부위에서 증가하는 Cl의 수와 연관된다는 것을 알아내었다. ("ClH₂Si-" 분자에 대하여, δSi는 Ge 부위에서의 0, 1 및 2개 Cl에 대하여 각각 -24.6, -24.3, -22.9이다.) (d) 또한, 이러한 효과는 Si 부위에서의 Cl의 수가 증가함에 따라 더욱 현저해 진다 ("Cl₂HSi" 분자에 대하여, δSi는 Ge 부위에서의 0, 1 및 2개 Cl에 대해 각각 9.8, 3.4, -1.1이다). 이것은, Ge에 결합된 염소가 Cl 원자의 수가 증가함에 따라 Si 핵을 체계적으로 차폐한다는 것을 시사한다.

표 7

화합물	¹ H, δ		²⁹ Si, δ
H ₃ SiGeH ₃ ^b	3.52 (q, SiH ₃)	3.18 (q, GeH ₃)	-91.60
ClGeH ₂ SiH ₃	3.25 (t, SiH ₃)	4.86 (q, GeH ₂)	
ClSiH ₂ GeH ₃	4.68 (q, SiH ₂)	3.12 (t, GeH ₃)	-24.61
ClSiH ₂ GeH ₂ Cl	4.47 (t, SiH ₂)	4.80 (t, GeH ₂)	
ClSiH ₂ GeHCl ₂	4.38 (t, SiH ₂)	6.12 (t, GeH ₂)	-22.87
Cl ₂ SiHGeH ₃	5.57 (q, SiH)	3.25 (d, GeH ₃)	9.77
Cl ₂ SiHGeH ₂ Cl	5.35 (t, SiH)	4.82 (d, GeH ₂)	3.36
Cl ₂ SiHGeHCl ₂	5.15 (d, SiH)	5.97 (d, GeH)	-1.12
^b C ₇ D ₈ 용액			
C ₆ D ₆ 은 용매로서 사용되고 모든 값은 TMS를 기준으로 한다.			

[0667]

[0668]

실시예 10

[0669]

규소 기판 위에서 Si-Ge 막의 침착

[0670]

저온에서 반도체 합금을 형성하기 위하여 ClH₂SiGeH₃의 적용성을 조사하기 위해 성장 실험을 수행하였다. HCl 및 H₂ 부산물의 탈착을 통해 막을 형성하기 위하여 깨끗한 Si 표면 위에서 화학 증기(1)를 반응시켰다. 전구체 분압 및 반응 온도는 전형적으로 각각 10⁻⁵ 내지 10⁻⁶ 토르 및 350 °C 내지 450 °C의 범위이다. 러더포드(Rutherford) 역산란(RBS)에 의해, 막 조성이 ClH₂Si-GeH₃ 전구체의 Si/Ge 비율을 정확하게 반영하는 Si_{0.50}Ge_{0.50}인 것으로 결정되었다. 무작위 채널 RBS에 의하여 합성된 막의 헤테로에피택셜 특징을 먼저 조사하였으며, 이것은 재료가 기판과 완벽하게 정렬됨을 나타낸다. 도 6은, 결정성 정도를 측정하는 정렬 대 무작위 피크 높이 (X_{min})의 비율이 계면에서 25%로부터 표면에서 10%로 저하됨을 나타낸다. 이것은 전형적인 결합이 계면 근처에서 "축적"되는 반면, 막의 윗 부분은 비교적 결합이 없다는 것을 나타낸다. 막 결정성은 높은 해상도 단면 전자 현미경(XTEM)에 의해 철저히 조사되었으며, 이것은 같은 크기의 SiGe/Si 계면 및 완벽한 단결정성 에피층 미세구조를 나타내었다 (도 6 참조). TEM 샘플은 RBS 채널 관찰과 일치하는 층을 통해 침투된 매우 작은 결함을 나타내었다. X-선 회절(XRD)은 변형된 정도만큼 낮은 모자이크 전개를 가진 고 정렬 층을 나타내었다. 층은 성장될 때 약간 "변형"되고, 약 80 nm 막 두께에서 75%의 공칭 XRD 이완이 관찰되었다. 원자력 현미경(AFM) 연구는, 80-100 nm의 두께를 가진 막이, 10×10 μm² 면적에 대하여 각각 0.7 및 1.1 nm의 RMS 값을 나타낸다는 것을 보여주며, 이는 매우 평평한 표면임을 나타내는 것이다. 변형 이완 동안에 생성된 부적합 변위에 의해 유발되는 "크로스 해치된" 표면 패턴은, 심지어 700 °C 이하에서 어닐링된 막에 대해서도 관찰되지 않았다. 사실상, 표면 조도는 동일하게 유지되거나 또는 어닐링에 의해 약간 개선되었으며, 이것은 샘플 평면도가 열적으로 강하다는 것을 나타낸다.

[0671]

실시예 11

[0672]

규소 기판 위에서 Si-Ge 막의 침착

[0673]

450 °C (10⁻⁵ 토르)에서 Cl₂HSiGeH₃의 침착을 수행하고, ClH₂SiGeH₃의 침착으로부터 수득된 것보다 약간 높은 1nm에 근접한 성장 속도로 10 내지 80 nm 범위의 두께를 가진 막을 생성하였다. 10 내지 20 nm 두께를 넘는 막에 대하여, RBS를 기초로 한 정량적 분석은 Si 함량이 43% 만큼 낮을 수 있음을 나타내었다. 더욱 얇은 샘플 (10

nm 미만)에 대하여, RBS를 사용하여 기판 배경으로부터 Si 함량을 추출하는 것이 어렵기 때문에 고-해상도 XRD 데이터로부터 막 조성이 유도되었다. 더욱 두꺼운 샘플에 대하여, 침착 압력이 5×10^5 토르로부터 1×10^5 토르로 감소될 때, 본 발명자들은 예상된 (이상적인) 50% 화학량론으로부터 전체적인 감소를 관찰하였다. 안정한 SiH_2Cl_2 분해 부산물과 같은 다-염소화 Si 종의 손쉬운 표면 탈착으로 인하여 낮은 압력 조건 하에서도 규소 소모가 증가될 가능성이 있다. 이러한 막의 결정학적 정렬 및 표면 형태는 $\text{ClH}_2\text{SiGeH}_3$ 의 분해로부터 수득된 것과 필적하는 품질인 것으로 밝혀졌다. 그럼에도 불구하고, 이들의 XTEM 특징결정은, 층의 낮은 나사각기 여극남 밀도 및 계면 영역의 뛰어난 미세구조 품질을 나타내었다. 이것은 막과 기판 사이에서 흠없는 에피택셜 등록 및 원자적으로 갑작스런 전이를 포함하며, 이는 낮은 성장 온도에서 2개 재료 간에 상호 원소혼합이 부재하는 것과 일치한다.

[0674] HR-XRD를 사용하여 막의 변형 상태 성질을 광범위하게 특징화하였다. 약 10 nm 및 60 nm의 층 두께를 가진 2개의 대표적인 샘플을 더욱 언급한다. 전체 구조의 고 해상도 (224) 및 (004) 은 및 오프 축 역 공간 지도에 의하여 정확한 평면-내 및 수직 격자 상수를 결정하였다.

[0675] 더욱 얇은 샘플의 경우에, XRD 데이터는 성장이 2개의 분리가 가능한 층을 생성한다는 것을 나타내었으며, 여기서 계면에 인접한 초기 층이 Si 기판으로 완전히 변형되고 ($a_{\parallel}=a_{\text{Si}}=5.4309$ 및 $a_{\perp}=5.5991$ Å), 그것의 두께는 5 내지 7nm이다 (도 7 참조). 도 7에서, [2] (개략적인 삽입에 나타난 바와 같이 계면에 인접한 층에 해당됨)는 Si(224) 피크 아래로 직접 떨어지고, 이것은 계면 평면 내에서 완벽한 격자 일치치를 나타낸다. 그의 신장은 층의 작은 두께에 기인한다. 더 많은 확산 피크[1]가 명백히 눈에 보이고 이것은 막의 상부에 해당된다. 피크 [1]이 Si 피크를 원점에 연결시키는 이완 선 아래에 놓여있고, 이것은 부분 이완(약 50%)를 나타낸다는 것을 주목한다.

[0676] 기본적인 탄성 변형 관계 ($\epsilon_{\perp}=-2C_{12}/C_{11} \epsilon_{\parallel}$, 여기서 C_{11} 및 C_{12} 는 벌크 SiGe 탄성 상수이고, ϵ_{\perp} 및 ϵ_{\parallel} 는 수직 및 평행 변형이다), 벌크 Si-Ge 합금의 공지된 휘어지는 거동, 및 상기 구조적 데이터를 사용하여, 초기 합금 층의 조성이 $45\% \pm 2$ Ge 및 $55\% \pm 2$ Si인 것으로 결정되었다. XRD 데이터는 널리 퍼진 고 모자이크성 피크 (도 7의 피크[1])를 나타내었으며, 이것은 막의 윗 부분 (초기 층 이후에 성장됨)이 50% 이완되고 약 $47 \pm 2\%$ Ge 및 $53 \pm 2\%$ Si의 조성에 상응하는 격자 상수 $a_{\parallel}=5.4845$ Å 및 $a_{\perp} = 5.5654$ Å를 갖는다는 것을 나타낸다. 이것은 윗 층이 전구체 Si-Ge 함량에 따라서 예상된 50/50 값에 근접한 화학량론을 갖는다는 것을 나타낸다. 이러한 확산 제한 저온 성장 방법에서, 계면 층에 과량의 Si를 혼입함으로써 Si와의 변형-일치 경향이 유일하게 달성될 수 있다. 특정한 임계 두께를 넘어서면 (이러한 조건 하에서 약 50 내지 60 Å), 측정가능한 결함 형성 없이 변형이 서서히 완화되고 이것은 전구체의 충분한 화학량론이 혼입될 수 있도록 한다.

[0677] 본 발명자들은, 60 nm 두께 막의 경우에, 성장이 계면에 근접하여 초기의 완전히 변형된 동일한 층 (약 10 nm 두께)을 생성한 다음 공칭 표적 값에 가까운 Si 함량을 가진 일부 변형된 벌크 막으로 전이된다는 것을 알아내었다. 도 8은 (100) 투영으로 전체 막 두께의 XTEM 현미경사진을 나타낸다. 막 표면이 원자적으로 편평하고, 벌크 재료는 넓은 시야 (전형적으로 2 μm) 내에서 나사각기 결함을 갖고 있지 않다는 것을 주목한다. 계면 영역의 고 해상도 영상은 완벽한 균형압힘을 나타내고, 큰 부정합에도 불구하고 부적합 변위가 나타나지 않는다. 이러한 관찰은 XRD에 의해 결정된 바와 같이 전체 유사형태 성장과 일치한다. 막 전체에 걸쳐 변형을 수용하는 고유의 조성 구배를 관찰함으로써 결함의 부재를 설명할 수 있다. 이러한 메카니즘은 본 연구에서 사용된 특별히 고안된 전구체 화학에 의하여 제공되는 저온 성장 프로토콜에 특유한 것이다.

[0678] **실시예 12**

[0679] **$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 막의 선택적 성장**

[0680] 이어서, 본 발명자들은, 표준 마이크로전자 장치에서 그들의 선택적 부위 성장 잠재력을 평가하기 위하여, 새로 제조된 염소화 화합물을 사용하여 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 합금의 예비 성장 연구를 수행하였다. 이 실험은, 비결정성 질화물 및 산화물 얇은 층에 의해 차폐된 간단한 트랜지스터 및 다양한 패턴을 포함한 장치 구조물의 배열을 함유하는 시험 웨이퍼를 사용하였다. 10^{-10} 토르의 기본 압력에서 챔버 내로 화합물 증기압을 직접 삽입하는 것을 통해, 약 5×10^{-5} 토르 및 400 내지 450 °C에서 기체 공급된 분자빔 에피택시 (GSMBE)를 사용하여 침착을 수행하였다. 막 성장은 약 65 내지 75% 범위의 Ge-풍부 조성물의 형성을 목표로 하고, 이것은 광검출기 및 변조기와 같은 IR 광전자공학에서 용도를 갖는다. 웨이퍼의 표면에서 질화물/산화물 차폐 영역의 색이 변화없이 유지되는 반

면 순수한 Si 영역의 색은 금속성 회색으로부터 연갈색으로 바뀌는 것을 나타내는 광학 현미경에 의하여 "침착된" 샘플을 검사하였다. 후자는 높은 Ge 함량 Si_xGe_{1-x} 의 특징이고, 이는 선택적 침착이 잠재적으로 발생함을 시사하는 것이다. 다만 전자 현미경(XTEM), 라만 산란, 러더포드 역산란(RBS) 및 원자력 현미경(AFM)에 의하여 웨이퍼의 추가의 특징결정을 수행하였으며, 데이터는 공동으로 샘플 전체에 걸쳐서 단일 결정 미세구조를 가진 원자적으로 편평한 Si-Ge 막의 존재를 나타내었다. 무작위 RBS에 의하여 막 공칭 두께를 산출하였으며, XTEM에 의하여 드레인/소스(S/D) 오목 영역의 전체 높이에 걸쳐 50 nm 범위인 것으로 확인되었다. 이 실험에서 1분 당 약 7 nm 이하의 평균 성장 속도가 수득되었다. 모든 샘플의 XTEM 현미경사진은, 드레인/소스 오목 영역(S/D)을 채우는 전형적인 장치 구조물에서 Si-Ge 막이 선택적으로 일치하여 침착된다는 것을 명백히 증명한다.

[0681]

도 9는 420 °C에서 $Cl_2Si(GeH_3)_2$ 의 분해를 통해 S/D 영역에서 20 nm 두께 $Si_{0.26}Ge_{0.74}$ 층이 선택적으로 성장하는 단일 트랜지스터의 회절 대조 영상이다. 이 경우에 막 두께는 전체에 걸쳐 균일하지만, 전체 오목부의 50 nm 높이보다 상당히 적다는 것을 주목한다. 후자는 도 7에서 트렌치 바닥으로부터 게이트/채널 계면 (점선)까지 뻗은 화살표의 길이에 의해 표시된다. 여기서, 수평 Si(100) 트렌치 바닥 대 경사진 Si(111) 측벽 표면 위에서 재료의 상대적 성장 속도를 결정하기 위해 침착 공정을 고의로 중단하였다. 도 9에 나타난 바닥 오른손 현미경 사진으로부터 알 수 있듯이, 두께가 균일하고 이것은 트렌치의 전체 표면 (측벽 및 바닥)에 걸쳐 동일한 속도로 동시에 성장이 일어날 수 있음을 나타낸다. 특히, 고 선택적 성장 거동의 경우에서 예상된 바와 같이, 질화물 스페이서 위에서 또는 구조물의 차폐된 폴리규소 게이트 하드마스크 특징부 위에서 식별가능한 성장이 발생하지 않는다는 것을 주목한다. 회절 데이터는 일반적으로, 장치 대 위에서 성장 표면에서의 결정학적 배향에도 불구하고, 완전하게 일치하는 연속적인 층을 나타낸다. 또한, 원자 분석 XTEM 영상은, 막이 Si 기판과 유사형태이고 원자적으로 편평하다는 것을 나타내었다. AFM 스캔은 0.5 nm의 전형적인 조도를 보여주며 이것은 적층 성장 방식과 일치한다.

[0682]

성장의 선택성을 연구하고 ~1 μm 의 공간 해상도에서 웨이퍼 표면에 걸쳐 Si-Ge 조성을 결정하기 위하여 마이크로 라만 분광법을 사용하였다. 질화물/산화물로 피복된 특징부로부터 수득된 모든 샘플의 스펙트럼은 기본 기판의 Si-Si 진동에 해당하는 단지 하나의 피크를 나타내었으며, 이것은 XTEM 관찰과 일치하여 이 부분에서 식별 가능한 Si-Ge 성장이 일어나지 않는다는 것을 가리킨다. 그러나, 보호되지 않은 Si 영역으로부터 수득된 라만 스펙트럼은, 특징적인 Si-Si, Si-Ge 및 Ge-Ge 합금 진동에 상응하는 추가의 피크를 나타내고, 이것은 $Si_{0.26}Ge_{0.74}$ 의 조성을 가진 결정성 Si_xGe_{1-x} 막의 의미있는 성장을 가리킨다. 라만 조성은 전체 웨이퍼에 걸쳐서 개별 장치 특징부의 다수 측정치의 평균으로서 수득되며, RBS로부터 수득된 벌크 막 조성에 근접하게 일치한다는 것을 주목하는 것이 중요하다. RBS/라만 결과는 공동으로, 본 발명의 화합물의 선택적 부분 침착에 의하여 정확한 조성 조절이 달성될 수 있음을 제시한다. 이들은 저온 침착을 부여하고 이것은 개별 장치 구조 내에서 조절가능하고 상당히 균질한 합금을 생성한다. 이러한 균일성 수준은 신뢰할 수 있고 재생가능하고 비용 효율적인 장치 조립 및 성능을 달성하기 위해 결정적으로 중요하다. 추가로, 단일 공급원의 사용은, 통상적인 방법에서 선택적 침착을 촉진하기 위해 필요한 복잡한 다-성분 반응 및 부식성 Cl_2 에칭제를 피함으로써 통합 계획을 상당히 단순화한다.

[0683]

선택적 침착 실험에 추가로, 본 발명자들은 침착된 막에서 매우 변형된 상태를 달성할 가능성을 조사하였다. 도 10은 $ClHSi(GeH_3)_2$ 의 침착에 의하여 성장된 약 40 nm 두께 $Si_{0.33}Ge_{0.67}$ 층의 역 공간 지도(RSM)를 나타낸다. RBS에 의해 측정된 막의 조성은 상응하는 전구체의 조성에 근접하게 일치하고, 이것은 전체 $SiGe_2$ 코어가 재료 내로 혼입됨을 나타낸다. 평면내 및 수직 격자 매개변수는 각각 5.4986 Å 및 5.6530 Å인 것으로 결정되었다. 이러한 값 및 표준 탄성 이론을 사용하여, 본 발명자들은 1.6%의 전례없는 압축 변형을 수득한다. 이 값은 30 % Ge를 함유하는 현재의 막 기술 상태에서부터 가능한 1.2% 변형보다 상당히 높은 값을 주목한다. 도 10에서 RSM 그래프는, 본 발명의 막이 약 40% 이완됨을 나타내고, 이것은 성장 속도 및 온도와 같은 침착 조건을 최적 화함으로써 여기서 기록된 현재 증명된 원리적인 상태를 뛰어넘어 충분히 변형된 막을 실현할 수 있음을 시사한다.

[0684]

본 명세서에 언급되고/되거나 출원 데이터 시트에 기재된 미국 특허, 미국 특허출원 공개, 미국 특허 출원, 외국 특허, 외국 특허 출원 및 비-특허 문헌의 전부는 여기서 그 전체내용이 참고문헌으로 포함된다.

[0685]

상기 내용으로부터, 예증의 목적을 위하여 본 발명의 특정한 구현양태들이 여기서 설명되긴 하지만, 본 발명의 범주 및 범위로부터 벗어나지 않으면서 다양한 변형을 행할 수 있다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명은 첨부된 청구의 범위에 의해 제한되는 것을 제외하고는 제한되지 않는다. 또한, 본 발명은 여기에 기재된 본 발

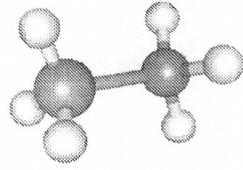
명의 대안적인 측면의 모든 조합을 포함한다. 본 발명의 추가의 구현양태를 설명하기 위해, 본 발명의 구현양태의 어느 것 및 전부를 다른 어느 구현양태와 함께 이용할 수 있다는 것을 이해해야 한다. 또한, 추가의 구현양태를 설명하기 위하여, 구현양태의 어느 요소라도 어떠한 구현양태로부터의 어느 다른 요소 및 모든 다른 요소와 조합할 수 있다.

도면의 간단한 설명

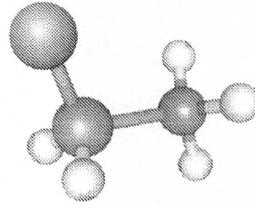
- [0018] 도 1은 $\text{H}_3\text{Si-GeH}_3$, $\text{ClH}_2\text{Si-GeH}_3$, $\text{Cl}_2\text{HSi-GeH}_3$ 및 $\text{Cl}_3\text{Si-GeH}_3$ 분자의 공막대 구조적 묘사이다.
- [0019] 도 2는 $\text{H}_3\text{Si-GeH}_3$, $\text{ClH}_2\text{Si-GeH}_3$, $\text{Cl}_2\text{HSi-GeH}_3$ 및 $\text{Cl}_3\text{Si-GeH}_3$ 분자의 계산된 저 주파수 ($100\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$) 적외선 스펙트럼이다.
- [0020] 도 3은 $\text{H}_3\text{Si-GeH}_3$, $\text{ClH}_2\text{Si-GeH}_3$, $\text{Cl}_2\text{HSi-GeH}_3$ 및 $\text{Cl}_3\text{Si-GeH}_3$ 분자의 계산된 고 주파수 ($900\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$) 적외선 스펙트럼이다.
- [0021] 도 4는 $\text{ClH}_2\text{Si-GeH}_3$ 분자의 계산 및 관찰된 적외선 스펙트럼의 비교를 나타낸다. 0.989 및 0.979의 주파수 눈금 계수를 계산된 저- 및 고-주파수 스펙트럼 (각각 부분(a) 및 (b)로 나타냄)에 적용하였다.
- [0022] 도 5는 표 3에 주어진 $\text{ClH}_2\text{SiGeH}_3$ 에 대한 회전 상수를 사용하여 수득된 모의실험 회전 띠 윤곽선 A-, B- 및 C-유형 띠를 나타낸다.
- [0023] 도 6은 (위) $400\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $\text{ClH}_2\text{SiGeH}_3$ 의 분해를 통해 성장된 $\text{Si}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$ 막의 밝은 시야 현미경사진; (왼쪽 아래) 균형잡힌 무-결함 계면을 나타내는, $\langle 110 \rangle$ 투영에서 Si/SiGe 계면의 고 해상도 영상; (오른쪽 아래) $\text{Si}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$ 조성 및 고도의 에피택셜 정렬을 나타내는 RBS 무작위 및 채널 스펙트럼을 각각 나타낸다.
- [0024] 도 7은 10 nm 두께 샘플 및 Si 기관의 (224) 역 공간 지도이고, 2층 구조물에 대해 피크[1] 및 [2]를 보여준다.
- [0025] 도 8은 (위) 편평한 표면 및 결함이 없는 벌크 영역을 보여주는 전체 막 두께의 XTEM 현미경사진; (아래) 완벽한 유사형태 성장을 보여주는 계면 영역의 고 해상도 현미경 사진을 나타낸다.
- [0026] 도 9는 (a) $420\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{GeH}_3)_2$ 의 침착을 통해 장치의 오목한 "소스" 및 "드레인" 부위에서 선택적으로 성장된 SiGe 막 (어둡고 좁은 띠)의 XTEM 현미경 사진이다. 화살표는 트렌치의 바닥으로부터 게이트/채널 계면(점선)까지 뻗은 오목부의 높이를 나타낸다; (b) 2개 재료 간에 균형잡힌 성장을 나타내는 Si 채널/ $\text{Si}_{0.26}\text{Ge}_{0.74}$ 계면의 고 해상도 영상; 및 (c) 측벽 및 수평 영역에서 SiGe 막 두께가 필수적으로 균일함을 보여주는 후자의 이질접합부의 확대도를 나타낸다.
- [0027] 도 10은 Si 피크에 대한 역 격자 단위(rlu)에서 $\text{Si}_{0.33}\text{Ge}_{0.67}$ 의 (224) 반사의 고-해상도 XRD 2-D 역 공간 지도이다.

도면

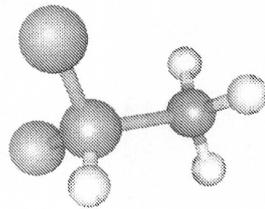
도면1



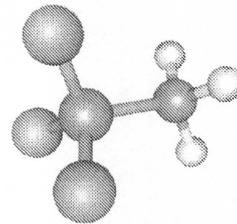
$H_3Si-GeH_3$



$ClH_2Si-GeH_3$

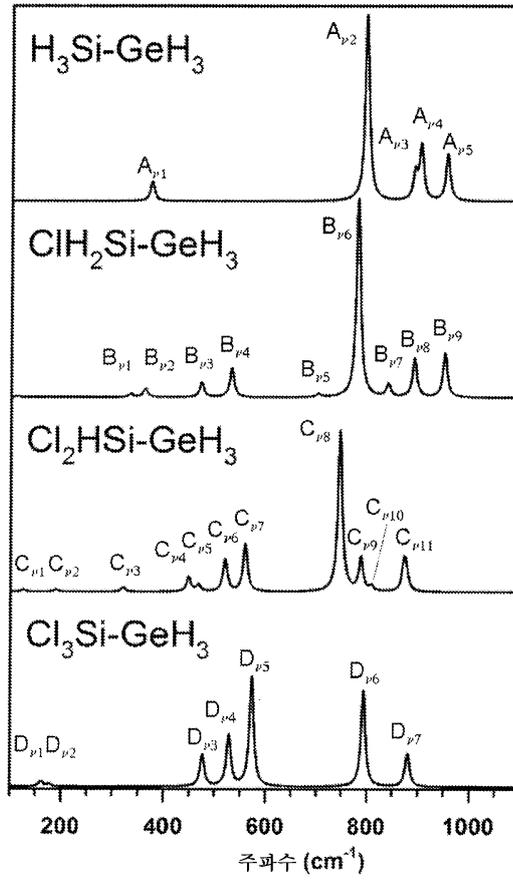


$Cl_2HSi-GeH_3$

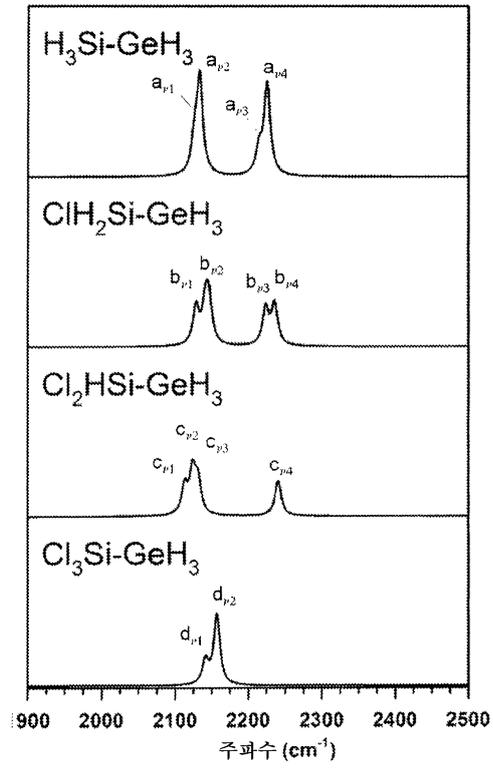


$Cl_3Si-GeH_3$

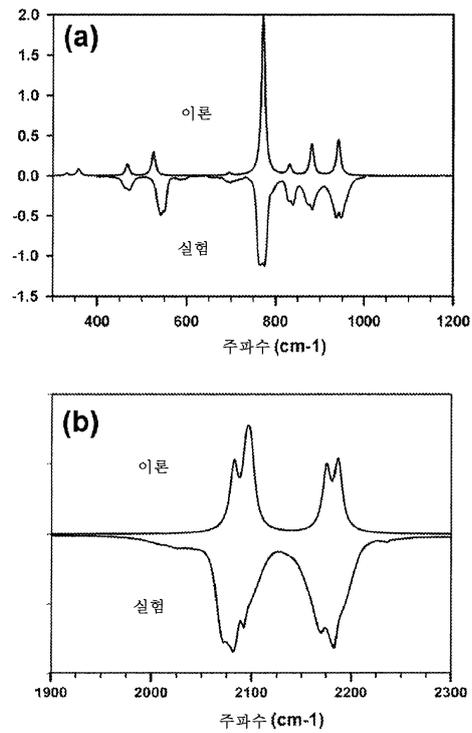
도면2



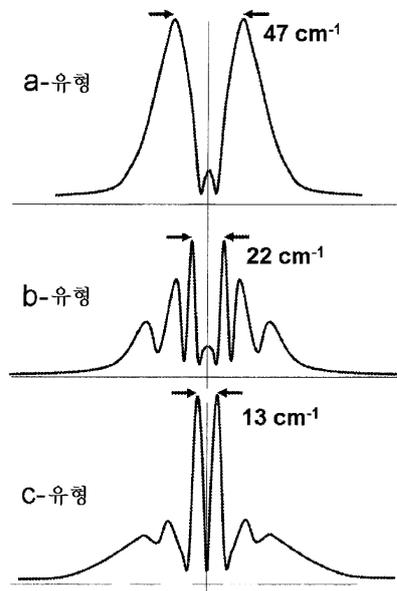
도면3



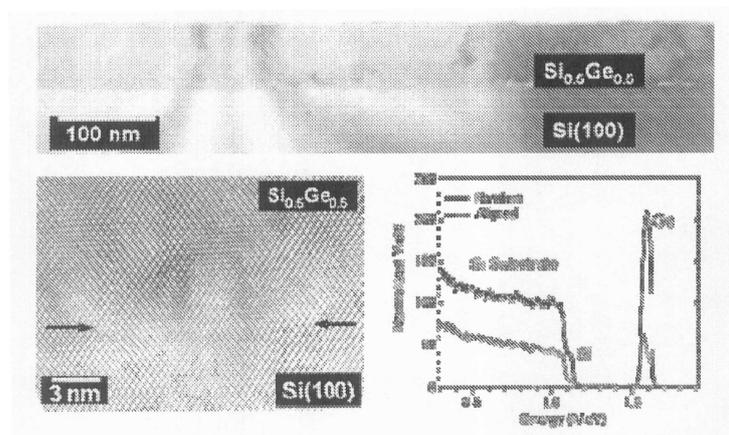
도면4



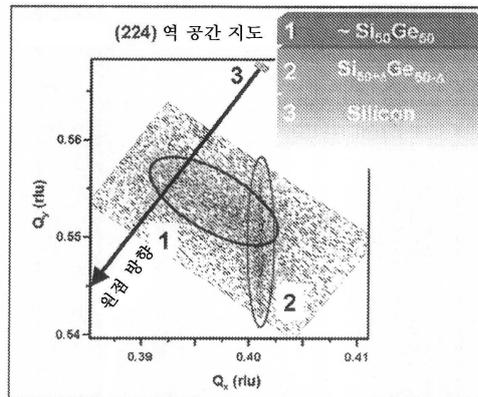
도면5



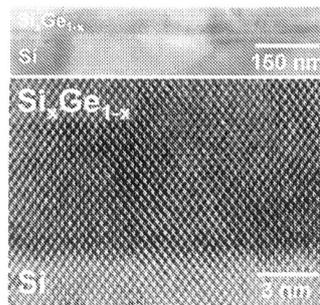
도면6



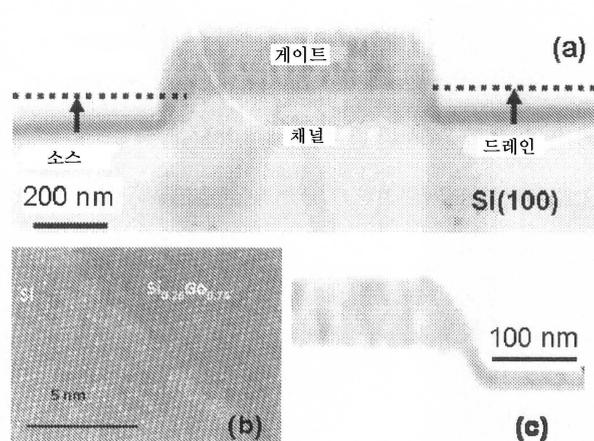
도면7



도면8



도면9



도면10

