



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2012-0040164

(43) 공개일자

2012년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 16/44 (2006.01)

C07F 7/30 (2006.01)

H01L 21/205 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2012-0017138(분할)

(22) 출원일자

2012년02월20일

심사청구일자

2012년03월20일

(62) 원출원

특허 10-2004-0022757

원출원일자

2004년04월02일

심사청구일자

2009년03월30일

(30) 우선권주장

60/460,791 2003년04월05일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(71) 출원인

룸 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.엘.씨.

미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455

(72) 발명자

필크 에그버트

미국 매사추세츠 01845 노스 안도버 키스 웨이 50

세나이-카트카테 데오다타 비나약

미국 매사추세츠 01923 덴버스 서레이 라인 5

(74) 대리인

최규팔, 이은선

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 게르마늄 화합물

(57) 요약

본 발명은 게르마늄 필름을 위한 증기상 증착 전구체의 사용에 적합한 게르마늄 화합물을 제공한다. 또한 이러한 화합물을 사용하여 게르마늄을 포함하는 필름의 증착 방법을 제공한다. 이러한 게르마늄 필름은 특히 전자 장치의 제조에 유용하다.

(30) 우선권주장

60/513,475 2003년10월22일 미국(US)

60/513,476 2003년10월22일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

a) 제1의 게르마늄 화합물이 일반식 $X_{4-a}^{1}GeR_a$ (여기에서 $a=0-3$ 이고, 각 X^1 은 독립적으로 할로젠이며, 각 R은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 및 NR^3R^4 로 부터 선택되고, 각각 R^3 및 R^4 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택된다)의 할로게르마늄 화합물이고,

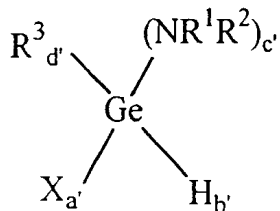
제2의 게르마늄 화합물이 알킬 게르만, 아미노 게르만 및 할로게르만 화합물로부터 선택되며 하기 화학식 1을 가지는,

기상의 두개 이상의 게르마늄 화합물들을 기관을 포함하고 있는 증착 챔버로 이송시키고;

b) 두개 이상의 게르마늄 화합물을 증착 챔버에서 분해시키며;

c) 게르마늄을 포함하는 필름을 기관 상에 증착시키는 단계를 포함하는 게르마늄을 포함하는 필름을 기관상에 증착시키는 방법:

[화학식 1]



상기식에서, 각 R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택되며; 각 R^3 는 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택되고; X는 할로젠이며; $a'=0-4$; $b'=0-4$; $c'=0-3$; $d'=0-4$ 및 $a'+b'+c'+d'=4$ 이고; 단 $X^1=Cl$, $R=H$, 및 $X=Cl$ 인 경우에는 $a'+b' \leq 3$ 이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 두개 이상의 게르마늄 화합물이 단일 증기 전달 장치로부터 제공되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 제1의 게르마늄 화합물이 제1의 증기 전달 장치로부터 제공되고, 제2의 게르마늄 화합물이 제2의 증기 전달 장치로부터 제공되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 제1의 게르마늄 화합물은 게르마늄 테트라클로라이드 및 게르마늄 테트라브로마이드로부터 선택된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, $c'=1-3$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, $a'=c'=0$, $b'=1-2$ 및 $d'=2-3$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

횡단면을 가지는 내부 표면이 있는 연장된 원통형 부분, 상부 폐쇄부 및 하부 폐쇄부를 가지되, 상부 폐쇄부는 캐리어 기체의 도입을 위한 유입 개구부와 유출 개구부를 가지고, 연장된 원통형 부분은 두개 이상의 게르마늄

화합물을 포함하는 챔버를 가지는 용기를 포함하고;

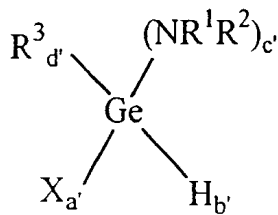
상기 유입 개구부는 챔버와 유체 연결 상태에 있고, 챔버는 유출 개구부와 유체 연결상태에 있고;

제1의 게르마늄 화합물은 일반식 $X_{4-a}^{1}GeR_a$ (여기에서, $a=0-3$ 이고, 각 X^1 은 독립적으로 할로젠이며, 각 R은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 및 NR^3R^4 로 부터 선택되고, 각각 R^3 및 R^4 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택된다)의 할로게르마늄 화합물이고,

제2의 게르마늄 화합물이 알킬 게르만, 아미노 게르만 및 할로게르만 화합물로부터 선택되며 하기 화학식 1을 가지는 것을 특징으로 하는,

증기 전달 장치:

[화학식 1]



상기식에서, 각 R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택되며; 각 R^3 는 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택되고; X는 할로젠이며; $a'=0-4$; $b'=0-4$; $c'=0-3$; $d'=0-4$ 및 $a'+b'+c'+d'=4$ 이고; 단 $X^1=Cl$, $R=H$, 및 $X=Cl$ 인 경우에는 $a'+b' \leq 3$ 이다.

청구항 8

제 7 항에 있어서, $c'=1-3$ 인 것을 특징으로 하는 전달장치.

청구항 9

제 7 항에 있어서, $a'=c'=0$, $b'=1-2$ 및 $d'=2-3$ 인 것을 특징으로 하는 전달장치.

청구항 10

제 7 항의 증기 전달 장치를 포함하는 금속 필름 증착용 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 게르마늄 화합물 분야에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 증착(vapor deposition) 공정에 사용하기에 적합한 특정 게르마늄 화합물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 금속 필름은 다양한 방법, 예를 들어, 화학적 증착("CVD"), 물리적 증착("PVD"), 또는 액상 에피택시("LPE"), 분자빔 에피택시("MBE"), 화학선 에피택시("CBE") 및 원자층 증착("ALD")과 같은 다른 에피택셜(epitaxial) 기술과 같은 다양한 방법에 의하여 비전도성 표면과 같은 표면에 증착시킬 수 있다. 금속유기 화학적 증착("MOCVD")과 같은 화학적 증착 공정은 대기압 또는 감압 하에서 상승된 온도, 즉 상온보다 높은 온도에서 유기 금속 전구체 화합물을 분해시킴으로 금속 층을 증착시킨다. CVD 또는 MOCVD와 같은 공정을 사용하여 넓은 범위의 다양한 금속을 증착시킬 수 있다.

[0003] 반도체 및 전자 장치 응용분야에 있어서, 이러한 유기금속 전구체 화합물은 매우 순수하여야 하며, 실리콘 및 아연과 같은 금속 불순물뿐만 아니라 옥시겐화된 불순물이 실질적으로 검출 농도 이하이어야 한다. 옥시겐화된 불순물은 특히 이러한 유기 금속 화합물을 제조하는데 사용하는 용매로부터 존재하고, 또한 수분 또는 산소의 다른 우발적 원료로부터 존재한다.

- [0004] 전자 장치의 고속 및 고 주파수 응답이 요구되는 특정 응용분야에서, 실리콘만의 장치, 예를 들어 실리콘 양극 트랜지스터는 말단에서 수행하고 원하는 작용을 얻기 위해서는 게르마늄의 도입이 필요하다. 이중 접합 양극 트랜지스터("HBT")에 있어서, 실리콘-게르마늄 박층은 실리콘 웨이퍼 상에서 양극 트랜지스터의 베이스로서 성장한다. 실리콘-게르마늄 HBT는 통상적인 실리콘 양극 트랜지스터와 비교하여 볼 때 속도, 주파수 응답, 및 이득(gain)에서 탁월한 이점을 가진다. 실리콘-게르마늄 HBT의 속도 및 주파수 응답은 보다 고가의 갈륨-비소화물 HBT에 비하여 손색이 없다.
- [0005] 실리콘-게르마늄 HBT의 보다 높은 이득, 속도, 및 주파수 응답은 순수한 실리콘에서 얻을 수 없는 실리콘-게르마늄의 특정 이점, 예를 들어 좁은 띠 간격(band gap) 및 감소된 저항의 결과로 얻어진다. 실리콘-게르마늄은 통상적인 실리콘 공정 및 기구를 사용하여 실리콘 기판 상에서 적층으로 성장할 수 있다. 이러한 기술은 에너지 띠 구조 및 캐리어 운동성과 같은 장치의 성질을 설계할 수 있도록 한다. 예를 들어, 실리콘-게르마늄 베이스 내에서 게르마늄의 농도를 등급화하는 것은 HBT 장치에 전기장 또는 전위 구배를 형성시키고, 이는 베이스를 통과하는 캐리어를 가속화시킴으로서, 실리콘만의 장치에 비하여 HBT 장치의 속도를 증가시킨다는 것은 당업계에서 알려져 있는 사실이다. 실리콘 및 실리콘-게르마늄 장치를 제조하는 일반적인 방법은 CVD이다. HBT 장치의 제조에 사용되는 갑압 화학적 증착 기술("RPCVD")은 베이스 층을 통한 게르마늄 농도의 등급화의 조정뿐만 아니라 도핑 프로파일 상의 정교한 조정을 가능하게 한다.
- [0006] 게르만(GeH₄)은 게르마늄 증착을 위한 통상적인 전구체이다. 게르만은 표준 조건하에서 기상이고 취급하기 어렵다. 게르만은 독성이기 때문에, 게르만을 채택하는 공정은 광범위한 안전 절차 및 장치가 필요하다. 게르만은 특히 열 CVD 방법에서는 약 500℃의 필름 성장 온도를 요구한다. 이러한 분해 온도는, 예를 들어, 200℃와 같은 더 낮은 온도가 필요한 분야에서와 같이 언제나 적합한 것은 아니다. 다른 CVD 응용분야에서는 700-1100℃와 같은 더 높은 성장 온도를 요구하며, 이는 게르만이 조속하게 파괴되는 원인이 되고 이는 차례로 파티클의 형성 및 금속 필름 성장 속도의 감소를 초래한다. 게르마늄 전구체의 또 다른 문제점은 상대적으로 안정한 실리콘 전구체 및 상대적으로 불안정한 게르마늄 전구체(게르만)가 실리콘-게르마늄 필름을 증착시키는데 사용하는 실리콘-게르마늄 증착에서 발생하는데, 이러한 전구체의 안정성의 차이는 실리콘-게르마늄 조성물의 제어를 어렵게 한다.
- [0007] 미국 특허 출원 번호 제2003/0111013호 (우스터레이젠 외)는 실리콘 게르마늄 층의 증착을 위한 장치를 개시하고 있다. 이 출원은 모노-, 디-, 트리-, 및 테트라-클로로게르마늄과 같은 게르마늄 증착을 위한 특정한 소스(source) 화합물을 개시하고 있다. 이러한 화합물들은 그들의 분해 온도가 너무 낮기 때문에 모든 게르마늄 증착 분야에 적합하지는 않다. 예를 들어, 모노클로로게르만은 25℃ 이하의 온도에서 분해되는 것으로 알려져 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

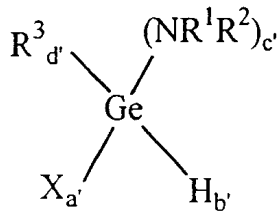
- [0008] 다양한 성장 온도에서 최적의 게르마늄-함유 필름의 증착을 제공하는 게르마늄 전구체가 요구되고 있다. 이러한 성장 온도는 게르마늄-함유 필름의 물성을 결정한다. 성장 온도에 있어서의 한계는 게르마늄-함유 필름 특성의 충분한 이용을 제한하고 있다. 취급하기에 보다 안전한 CVD용 게르마늄 전구체가 요구되고 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명자들은 놀랍게도 CVD에 의한 게르마늄의 증착에 대한 상기 한계를 개선할 수 있다는 사실을 밝혀냈다. 본 발명은
- [0010] a) 제1의 게르마늄 화합물이 일반식 $X_{4-a}^{1}GeR_a$ (여기에서 $a=0-3$ 이고, 각 X^1 은 독립적으로 할로젠이며, 각 R은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 및 NR^3R^4 로 부터 선택되고, 각각 R^3 및 R^4 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택된다)의 할로게르마늄 화합물이고, 제2의 게르마늄 화합물이 하기 화학식 1을 가지는 기상의 두개 이상의 게르마늄 화합물들을 기판을 포함하고 있는 증착 챔버로 이송시키고;
- [0011] b) 두개 이상의 게르마늄 화합물을 증착 챔버에서 분해시키며;
- [0012] c) 게르마늄을 포함하는 필름을 기판 상에 증착시키는 단계를 포함하는 게르마늄을 포함하는 필름을 기판상에

증착시키는 방법을 제공한다.

[화학식 1]



상기식에서, 각 R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택되며; 각 R^3 는 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택되고; X는 할로젠이며; $a'=0-4$; $b'=0-4$; $c'=0-3$; $d'=0-4$ 및 $a'+b'+c'+d'=4$ 이고; 단 $X^1=Cl$, $R=H$, 및 $X=Cl$ 인 경우에는 $a'+b' \leq 3$ 이다.

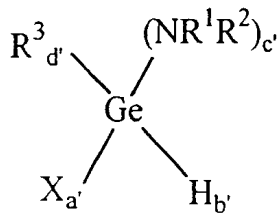
또한 본 발명은 필름이

a) 제1의 게르마늄 화합물이 일반식 $X^1_{4-a}GeR_a$ (여기에서 $a=0-3$ 이고, 각 X^1 은 독립적으로 할로젠이며, 각 R은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 및 NR^3R^4 로 부터 선택되고, 각각 R^3 및 R^4 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택된다)의 할로게르마늄 화합물이고, 제2의 게르마늄 화합물이 하기 화학식 1을 가지는 기상의 두개 이상의 게르마늄 화합물들을 기판을 포함하고 있는 증착 챔버로 이송시키고;

b) 두개 이상의 게르마늄 화합물을 증착 챔버에서 분해시키며;

c) 게르마늄을 포함하는 필름을 기판 상에 증착시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로하는 게르마늄을 포함하는 필름을 기판상에 증착시키는 단계를 포함하는 전자 장치의 제조방법을 제공한다.

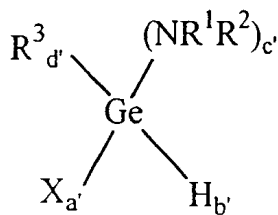
[화학식 1]



상기식에서, 각 R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택되며; 각 R^3 는 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택되고; X는 할로젠이며; $a'=0-4$; $b'=0-4$; $c'=0-3$; $d'=0-4$ 및 $a'+b'+c'+d'=4$ 이고; 단 $X^1=Cl$, $R=H$, 및 $X=Cl$ 인 경우에는 $a'+b' \leq 3$ 이다.

본 발명은 또한 제1의 게르마늄 화합물은 일반식 $X^1_{4-a}GeR_a$ (여기에서 $a=0-3$ 이고, 각 X^1 은 독립적으로 할로젠이며, 각 R은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 및 NR^3R^4 로 부터 선택되고, 각각 R^3 및 R^4 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택된다)의 할로게르마늄 화합물이고, 제2의 게르마늄 화합물은 하기 화학식 1을 가지는 것을 특징으로 하는 두개 이상의 게르마늄 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다.

[화학식 1]

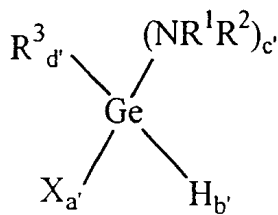


상기식에서, 각 R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택되며; 각 R^3 는 독립적으

로 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택되고; X는 할로젠이며; $a'=0-4$; $b'=0-4$; $c'=0-3$; $d'=0-4$ 및 $a'+b'+c'+d'=4$ 이고; 단 $X^1=Cl$, $R=H$, 및 $X=Cl$ 인 경우에는 $a'+b' \leq 3$ 이다.

[0027] 본 발명은 또한 횡단면을 가지는 내부 표면이 있는 연장된 원통형 부분, 상부 폐쇄부 및 하부 폐쇄부를 가지되, 상부 폐쇄부는 캐리어 기체의 도입을 위한 유입 개구부와 유출 개구부를 가지고, 연장된 원통형 부분은 두개 이상의 게르마늄 화합물을 포함하는 챔버를 가지며, 상기 유입 개구부는 챔버와 유체 연결 상태에 있고, 챔버는 유출 개구부와 유체 연결상태에 있는, 용기를 포함하는 화학적 기상 증착 시스템으로 게르마늄을 포함하는 필름의 증착에 적합한 게르마늄 화합물로 포화되어 있는 유체 흐름을 공급하기에 적합한 증기 전달 장치를 제공한다. 하나의 구체예에서, 두개 이상의 게르마늄 화합물은 일반식 $X_{4-a}^{1}GeR_a$ (여기서, $a=0-3$ 이고, 각 X^1 은 독립적으로 할로젠이며, 각 R은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 및 NR^3R^4 로 부터 선택되고, 여기에서 각각 R^3 및 R^4 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택된다)의 제1의 할로게르마늄 화합물과 하기 화학식 1을 가지는 제2의 게르마늄 화합물을 포함한다.

[0028] [화학식 1]



[0029] 상기식에서, 각 R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택되며; 각 R^3 는 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택되고; X는 할로젠이며; $a'=0-4$; $b'=0-4$; $c'=0-3$; $d'=0-4$ 및 $a'+b'+c'+d'=4$ 이고; 단 $X^1=Cl$, $R=H$, 및 $X=Cl$ 인 경우에는 $a'+b' \leq 3$ 이다.

[0030] 본 발명의 다른 구체예는 상기 언급한 것과 같은 두개 이상의 게르마늄 화합물을 포함하는 유체 흐름을 공급하기 위한 하나 이상의 장치를 포함하는 금속 필름의 기상 증착 장치이다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따르면 게르마늄 소스의 성질을 원하는 반응 조건에 맞출 수 있으며, 게르마늄 화합물 내의 할로젠의 존재로 인하여 기상의 염화수소 및 불화수소와 같은 증기 상에서 수소 할라이드 산의 형성을 유발하여 사용 중 인 반응기를 청소하는데 유용하다. 또한 본 발명에 따르면 게르마늄 화합물들이 아연 및 알루미늄과 같은 금속 불순물이 없어서, 게르마늄 함유 필름의 특성을 제한없이 충분히 이용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 명세서 전반에 걸쳐, 하기 약어는 본문에서 다른 의미라는 것을 명확하게 지시하지 않는 한 다음의 의미를 갖는다. °C= 섭씨; mol=몰; g=그램; ca.= 약; 및 μm=마이크론=마이크로미터.

[0033] "할로젠"은 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 의미하고, "할로"는 플루오로, 클로로, 브로모, 및 아이오도를 의미한다. 유사하게, "할로겐화"는 불소화, 염소화, 브롬화 및 요오드화를 의미한다. "알킬"은 직쇄, 측쇄 및 사이클릭 알킬을 포함한다. 유사하게, "알케닐" 및 "알키닐"은 각각 직쇄, 측쇄 및 사이클릭 알케닐 및 알키닐을 포함한다. "SiGe"라는 용어는 실리콘-게르마늄을 의미한다. 본 명세서에서 사용한 "CVD"는 MOCVD, MOVPE, OMVPE, OMCVD 및 RPCVD 등과 같은 모든 형태의 화학 증착을 포함하는 것을 의미한다.

[0034] 다른 지적이 없는 한 모든 양은 중량 퍼센트이고 모든 비율은 몰비이다. 모든 수치 범위는 수치 범위는 합해서 100% 된다는 것과 같은 명시적인 제한이 없는 한 포함적이고 어떤 순서로도 조합가능하다.

[0035] 본 발명은

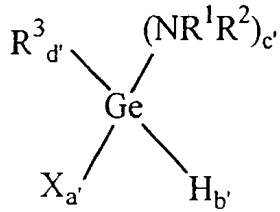
[0036] a) 제1의 게르마늄 화합물이 일반식 $X_{4-a}^{1}GeR_a$ (여기서 $a=0-3$ 이고, 각 X^1 은 독립적으로 할로젠이며, 각 R은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 및 NR^3R^4 로 부터 선택되고, 각각 R^3 및 R^4 는 독립적으로 수소, 알킬,

알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택된다)의 할로게르마늄 화합물이고, 제2의 게르마늄 화합물이 하기 화학식 1을 가지는 기상의 두개 이상의 게르마늄 화합물들을 기판을 포함하고 있는 증착 챔버로 이송시키고;

b) 두개 이상의 게르마늄 화합물을 증착 챔버에서 분해시키며;

c) 게르마늄을 포함하는 필름을 기판 상에 증착시키는 단계를 포함하는 게르마늄을 포함하는 필름을 기판상에 증착시키는 방법을 제공한다.

[화학식 1]



상기식에서, 각 R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택되며; 각 R^3 는 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택되고; X는 할로젠이며; $a'=0-4$; $b'=0-4$; $c'=0-3$; $d'=0-4$ 및 $a'+b'+c'+d'=4$ 이고; 단 $X=Cl$, $R=H$, 및 $X=Cl$ 인 경우에는 $a'+b' \leq 3$ 이다.

일 구체예로 제2의 게르마늄 화합물은 알킬 게르만이다. 예시적인 알킬 게르만은, 제한없이, 상기 식에서 $a'=c'=0$, $d'=2-3$, 및, $b'=1-2$ 를 가지는 화합물들을 포함한다. 또 다른 구체예에서 알킬 게르마늄 화합물은 헤테로렐렉틱(heteroleptic) 알킬 게르마늄 화합물이다. "헤테로렐렉틱 알킬 게르마늄 화합물"은 이중 알킬 그룹들, 즉, 적어도 두개의 알킬 그룹들이 서로 다른 두개 이상의 알킬 그룹들을 가지는 게르마늄 화합물이다. 예시적인 헤테로렐렉틱 알킬 게르마늄 화합물은 일반식 $R^5_zGeH_y$ 를 포함하는 화합물이고, 상기에서 R^5 는 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로부터 선택되고; z 는 2-3이며; y 는 1-2 이다.

다른 구체예에서, 적어도 두개의 할로게르마늄 화합물을 사용한다. 여기에서 사용한 용어, "할로게르마늄 화합물"은 직접 게르마늄에 결합한 하나 또는 두개의 할로젠을 가지는 화합물이라면 어떠한 화합물이라도 포함한다. 본 발명의 할로게르마늄 화합물들은 적어도 하나의 할로젠이 게르마늄에 결합되어 있는한 게르마늄에 결합된 다양한 다른 그룹을 가질 수 있다. 3개, 4개 또는 그 이상의 다른 게르마늄 화합물들, 특히 할로게르마늄 화합물들이 본 발명에서 유리하게 사용될 수 있다는 것은 당업자에게 명확한 일이다.

테트라할로게르만 및 각 R은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 및 NR^1R^2 로 부터 선택되고; 여기에서 각각 R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택되며; 각 X^1 은 독립적으로 할로젠이며; $a=0-3$ 인 일반식 $X^1_{4-a}GeR_a$ 의 할로게르마늄 화합물들과 같은 넓은 범위의 다양한 할로게르마늄 화합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 테트라할로게르만은 일반식 GeX^1_4 를 가지며, 여기에서 각 X는 독립적으로 할로젠이다. 두개 이상의 할로젠이 할로게르마늄 화합물 내에 존재하는 경우, 이러한 할로젠은 동일하거나 상이할 수 있다.

넓은 범위의 다양한 알킬, 알케닐 및 알키닐 그룹을 R, R^1 및 R^2 에 사용할 수 있다. 적합한 알킬 그룹은 (C_1-C_{12})알킬, 특히 (C_1-C_6)알킬, 더욱 특히 (C_1-C_4)알킬을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 예시적인 알킬 그룹은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, 세크-부틸, 터트-부틸, 펜틸, 사이클로펜틸, 헥실, 및 사이클로헥실을 포함하나 이에 제한되지 않는다. 더욱 특히, 바람직한 알킬 그룹은 에틸, 이소-프로필, 및 터트-부틸이다. 바람직한 알케닐 그룹은, 제한없이, (C_2-C_{12})알케닐, 특히 (C_2-C_6)알케닐, 및 더욱 특히 (C_2-C_4)알케닐을 포함한다. 예시적인 알케닐 그룹은, 비닐, 알릴, 메트알릴 및 크로틸이다. 특히, 알킬닐 그룹은, 제한없이, (C_2-C_{12})알키닐, 특히 (C_2-C_6)알키닐, 더욱 특히 (C_2-C_4)알키닐을 포함한다. 적합한 아릴 그룹은 (C_6-C_{10})아릴이고, 페닐, 톨릴, 자일릴, 벤질 및 펜테닐을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 두개 이상의 알킬, 알케닐 또는 알키닐 그룹이 존재하는 경우 이러한 그룹은 동일하거나 상이할 수 있다.

- [0047] R에 대한 대표적인 아미노 (NR^1R^2) 그룹은 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디-이소-프로필아미노, 에틸메틸아미노, 이소-프로필아미노, 및 터트-부틸아미노를 포함하나 이에 제한되지 않는다. 그러나 다른 적합한 아미노 그룹을 사용할 수 있다.
- [0048] R , R^1 및 R^2 에 대한 상기 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴 그룹은 임의로 하나 이상의 아미노 (NR^3R^4) 그룹으로 치환될 수 있고, 여기에서 R^3 및 R^4 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로부터 선택된다. "치환된"이라는 것은 알킬, 알케닐, 알키닐 또는 아릴 그룹 상의 하나 이상의 수소가 하나 이상의 (NR^3R^4) 그룹으로 대체된 것을 의미한다. 예시적인 NR^3R^4 그룹으로 치환 알킬은, 제한 없이, 디메틸아미노-메틸($(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-$), 디메틸아미노-에틸($(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-$), 디에틸아미노-에틸($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-$), 디메틸아미노-프로필($(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-$), 및 디에틸아미노-프로필($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-$)을 포함한다.
- [0049] 예시적인 할로게르마늄 화합물은, 제한 없이, 테트라클로로 게르만, 테트라플로오로 게르만, 테트라브로모 게르만, 테트라아이오도 게르만, 클로로 트리브로모 게르만, 디클로로 디브로모 게르만, 트리클로로 브로모 게르만, 트리클로로 아이오도 게르만, 디클로로 디아이오도 게르만, 트리클로로 아이오도 게르만, 트리브로모 아이오도 게르만, 디브로모 디아이오도 게르만, 브로모 트리아이오도 게르만, 디클로로 브로모 아이오도 게르만, 클로로 디브로모 아이오도 게르만, 클로로 브로모 디아이오도 게르만, 트리클로로 플로오로 게르만, 디클로로 디플로오로 게르만, 클로로 트리플로오로 게르만, 트리브로모 플로오로 게르만, 디브로모 디플로오로 게르만, 브로모 트리플로오로 게르만, 아이오도 트리플로오로 게르만, 디아이오도 디플로오로 게르만, 트리아이오도 플로오로 게르만, 클로로 브로모 아이오도 플로오로 게르만, 디클로로 브로모 플로오로 게르만, 클로로 디브로모 플로오로 게르만, 디브로모 아이오도 플로오로 게르만, 브로모 디아이오도 플로오로 게르만, 디클로로 아이오도 플로오로 게르만 및 클로로 디아이오도 플로오로 게르만과 같은 테트라할로게르마늄 화합물; 및 이소-프로필(디메틸아미노) 게르마늄 디클로라이드; 메틸(디메틸아미노) 게르마늄 디클로로라이드; 메틸(디메틸아미노) 게르마늄 디브로마이드; 디클로로(디에틸아미노) 게르만; 디클로로 에틸(디에틸아미노) 게르만; 디클로로 터트-부틸(디에틸아미노) 게르만; 디클로로 비스(디메틸아미노) 게르만; 및 클로로 에틸(디메틸아미노)프로필(디메틸아미노) 게르만; 디클로로 터트-부틸(디메틸아미노) 게르만; 클로로 디-이소-프로필(디메틸아미노) 게르만; 트리메틸 게르마늄 클로라이드; 메틸게르마늄 트리클로라이드; 트리메틸 게르마늄 플로오라이드; 트리메틸 게르마늄 브로마이드; 트리스(트리플로오로메틸) 게르마늄 아이오다이드; 메틸 게르마늄 트리플로오라이드; 디메틸 게르마늄 디플로오라이드; 디클로로 메틸 게르만; 디메틸 게르마늄 디클로라이드; 트리메틸 게르마늄 아이오다이드; 비닐 게르마늄 트리클로라이드; 에틸 게르마늄 트리클로라이드; 클로로 터트-부틸 디메틸 게르만; 알릴 게르마늄 트리클로라이드; 이소-부틸 게르마늄 트리클로라이드; 터트-부틸 게르마늄 트리클로라이드; 디에틸 게르마늄 디클로라이드; 트리메틸 게르마늄 클로라이드; n-부틸 게르마늄 트리클로라이드; 트리메틸 게르마늄 브로마이드; 디-n-부틸 게르마늄 디클로라이드; 페닐 게르마늄 디클로라이드; 트리-n-부틸 게르마늄 브로마이드; 트리-n-부틸 게르마늄 클로라이드; 및 벤질 게르마늄 트리클로라이드를 포함한다.
- [0050] 제2의 게르마늄 화합물의 사용에 적합한 예시적인 게르마늄 화합물은, 제한 없이, 게르만, 테트라메틸 게르만, 테트라에틸 게르만, 테트라-n-프로필 게르만, 메틸 게르만, 디메틸 게르만, 트리메틸 게르만, 에틸 게르만, 디에틸 게르만, 트리메틸 게르만, 디메틸 디에틸 게르만, 터트-부틸 메틸 게르만, 터트-부틸 디메틸 게르만, 터트-부틸 트리에틸 게르만, 터트-부틸 에틸 게르만, 터트-부틸 디에틸 게르만, 터트-부틸 트리메틸 게르만, 터트-부틸 이소-프로필 게르만, 메틸 터트-부틸 이소-프로필 게르만, 이소-프로필 게르만, 디-이소-프로필 게르만, 디-이소-프로필 디메틸 게르만, 트리-이소-프로필 게르만, 트리-이소-프로필 메틸 게르만, 터트-부틸 게르만, 이소-부틸 게르만, n-프로필 게르만 및 디-이소-프로필 디에틸 게르만과 같은 알킬 게르만; (디메틸아미노) 게르만, 비스-(디메틸아미노) 게르만, 메틸 (디메틸아미노) 게르만, 에틸 (디메틸아미노) 게르만, 디에틸 (디메틸아미노) 게르만, 터트-부틸 (디메틸아미노) 게르만, 터트-부틸 비스 (디메틸아미노) 게르만, 에틸 터트-부틸 비스(디메틸아미노) 게르만, 이소-프로필 (디메틸아미노) 게르만, 이소-프로필 (디에틸아미노) 게르만, 디-이소-프로필 비스(디메틸아미노) 게르만, n-프로필 (디메틸아미노) 게르만, 및 n-프로필 (디에틸아미노) 게르만과 같은 아미노 게르만; 및 터트-부틸 디메틸 게르마늄 클로라이드, 터트-부틸 디메틸 게르마늄 브로마이드, 터트-부틸 디에틸 게르마늄 클로라이드, 터트-부틸 디에틸 게르마늄 아이오다이드, 디메틸 게르마늄 디클로라이드, 트리메틸 게르마늄 클로라이드, 트리메틸 게르마늄 브로마이드, 터트-부틸 게르마늄 트리클로라이드, 이소-부틸 게르마늄 트리클로라이드, 이소-프로필 게르마늄 클로라이드, 이소-프로필 게르마늄 트리클로라이드, 디-이소-프로필 게르마늄 디브로마이드, 이소-프로필 디메틸 게르마늄 클로라이드, 이소-프로필 메틸 게르마늄 디클로라이드

이드, 및 이소-프로필 디메틸 게르마늄 브로마이드와 같은 할로게르마늄 화합물을 포함한다.

[0051] 두개 이상의 게르마늄 화합물은 1:99 내지 99:1의 몰 비와 같은 넓은 범위의 비율로 존재할 수 있다. 특히, 두개의 할로게르마늄 화합물과 같은 두개의 게르마늄 화합물은 25:75 내지 75:25의 몰 비로 존재할 수 있고, 더욱 특히, 35:65 내지 65:35의 비율로 존재할 수 있다. 일 구체예에서 적어도 두개의 할로게르마늄 화합물이 존재한다. 다른 구체예에서, 적어도 하나의 할로게르마늄 화합물, 특히 테트라할로게르마늄 화합물 및 게르만을 사용한다.

[0052] 일반적으로, 본원 발명에서 사용하는 두개 이상의 게르마늄 화합물은 증기 상에서 게르마늄 소스의 안정한 농도를 제공할 수 있는 게르마늄 화합물의 혼합물로부터 선택한다. 이러한 점은 제1의 화합물이 할로게르마늄 화합물인 두개 이상의 게르마늄 화합물의 조합에 의하여 얻어진다. 제2의 게르마늄 화합물로는 어떠한 게르마늄 화합물이라도 사용할 수 있으나, 할로게르마늄 화합물이 바람직하다. 일 구체예에서, 두개 이상의 게르마늄 화합물은 일단 혼합된 경우 분리하기 매우 어렵다. 혼합된 게르마늄 화합물을 분리하는 것이 어려울수록, 증기 상에서 게르마늄 소스의 농도는 더욱 안정하다. 본 발명의 이점은 게르마늄 소스의 성질을 원하는 반응 조건에 맞출 수 있다는 점에 있다. 예를 들어, 개별적으로는 요구되는 증기압을 가지지 않는 두개 이상의 게르마늄 화합물을 조합함으로써 특정 증기압을 가지는 게르마늄 소스를 제조할 수 있다. 구체적으로 설명하면 요구되는 증기압보다 높은 증기압을 가지는 게르마늄 화합물과 요구되는 증기압보다 낮은 증기압을 가지는 게르마늄을 혼합하여 요구되는 증기압을 가지는 게르마늄 소스를 제공할 수 있다. 여기에서 사용된, "게르마늄 소스"는 게르마늄을 포함하는 필름을 증착시키기 위해 반응기에 제공되는 증기 상의 게르마늄 화합물 또는 화합물들을 의미한다.

[0053] 본 발명의 또 다른 이점은 게르마늄 화합물 내의 할로겐의 존재로 인하여 기상의 염화수소 및 불화수소와 같은 증기 상에서 수소 할라이드 산의 형성을 유발한다는 것이다. 이러한 기상의 수소 할라이드 산은 사용 중인 반응기를 청소하는데 유용하다. 예를 들어, 기상의 할라이드 산은 반응기 벽에 침착된 고체 입자를 제거할 수 있고, 따라서 반응기 유지 보수를 최소화한다.

[0054] 본 발명의 할로게르마늄 화합물은 다양한 방법에 의하여 제조할 수 있다. 특히, 이러한 화합물은 Y가 할로겐, 아세테이트 또는 (C₁-C₄)알콕시와 같은 반응 그룹이고, 가장 대표적으로는 할로겐인 일반식 GeY₄의 화합물을 출발물질로 하여 제조할 수 있다. 여기에서 사용한, "반응 그룹"은 연이은 반응에서 교체되거나 교환되는 게르마늄에 부착된 그룹이라면 어떠한 그룹이라도 의미한다.

[0055] 디알킬아미노-치환된 할로게르마늄 화합물은 액체 또는 기상 형태의 디알킬아민과 하나 이상의 반응 그룹을 가진 게르마늄 화합물의 반응에 의하여 제조할 수 있으며, 더욱 대표적으로는 디알킬아미노 리튬 시약을 하나 이상의 반응 그룹을 가진 게르마늄 화합물과 반응시켜 제조할 수 있다. 이러한 반응들은 특히, 제한 없이, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 도데칸, 톨루엔, 및 자일렌과 같은 탄화수소 용매 내에서 수행한다. 이러한 용매들은 사용하기 전에 탈산소화시키는 것이 바람직하다. 용매들은 불활성 기체로 퍼징, 진공하에서 용매의 탈가스화, 또는 이들의 조합과 같은 다양한 방법으로 탈산소화시킬 수 있다. 적합한 불활성 기체는 아르곤, 질소 및 헬륨을 포함하고, 바람직하게는 아르곤 또는 질소이다. 예를 들어, 게르마늄 테트라클로라이드는 충분한 양의 디알킬아미노 리튬 시약과 반응하여 원하는 디알킬아미노 게르마늄 할라이드 화합물을 얻을 수 있다. 이러한 반응을 반응식 1에 표시하였다.

[0056] [반응식 1]



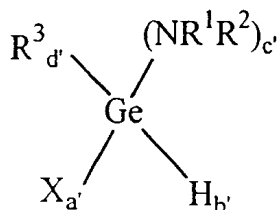
[0058] 알킬, 알케닐, 알키닐, 및 아릴 치환된 할로게르마늄 화합물들은 그리그나드 또는 유기리튬 반응을 사용하여 제조할 수 있다. 이러한 반응들은 당업자에게 잘 알려져 있다. 특히 그리그나드 반응에 있어서, 하나 이상의 반응 그룹을 가지는 화합물이 에테르성 용매 내의 메틸 마그네슘 브로마이드 또는 알릴 마그네슘 브로마이드와 같은 그리그나드 시약과 반응한다. 특히 에테르성 용매는, 제한 없이, 디에틸 에테르, 디-이소프로필 에테르, n-부틸 에테르, 이소-펜틸 에테르, 디헥실 에테르, 디헵틸 에테르, 테트라하이드로퓨란, 디옥산, 모노글림, 디글림, 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노헥실 에테르, 에틸렌 글리콜 모노벤질 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 부틸 페닐 에테르, 및 디사이클로헥실 헥테르를 포함한다. 이러한 용매들은 특히 상기에 서 언급한 바와 같이 사용하기 전에 탈산소화시킨다. 이러한 반응을 반응식 2에 나타내었다.

- [0059] [반응식 2]
- [0060] $(\text{NMe}_2)_2\text{GeCl}_2 + \text{AllyMgBr} \rightarrow (\text{NMe}_2)_2\text{Ge}(\text{Allyl})\text{Cl} + \text{MgBrCl}$
- [0061] 대표적인 유기 리튬 반응에 있어서, 하나 이상의 반응 그룹을 가지는 화합물은 탄화수소 용매 내에서 메틸 리튬, 터트-부틸 리튬, n-부틸 리튬 및 페닐 리튬과 같은 유기 리튬 시약과 반응한다. 디알킬아미노 리튬 반응에 바람직한 용매들은 상기에서 언급한 것과 같다. 반응식 3에 비스(디메틸아미노) 게르마늄 디클로라이드와 이소-프로필 리튬의 반응을 나타내었다.
- [0062] [반응식 3]
- [0063] $(\text{NMe}_2)_2\text{GeCl}_2 + i\text{-PrLi} \rightarrow (\text{NMe}_2)_2\text{Ge}(i\text{-Pr})\text{Cl} + \text{LiCl}$
- [0064] 다른 구체예에서, 하나 이상의 반응 그룹을 가지는 게르마늄 화합물은 두개의 다른 리튬 시약과 하나의 용기내에서 반응할 수 있다. 이러한 다른 리튬 시약은 두개의 다른 유기 리튬 시약, 두개의 다른 디알킬아미노 리튬 시약 또는 유기리튬 시약 및 디알킬아미노 리튬 시약의 혼합물일 수 있다. 이러한 반응에 있어서, 다른 리튬 시약들은 반응과 동시에 부가하거나 단계적 방법으로 부가할 수 있다. 반응식 4에 게르마늄 테트라클로라이드와 터트-부틸 리튬 및 디메틸아미노 리튬 반응의 반응 시퀀스를 나타내었다.
- [0065] [반응식 4]
- [0066] $t\text{-BuLi} + \text{GeCl}_4 + \text{LiNMe}_2 \rightarrow (\text{NMe}_2)(t\text{Bu})\text{GeCl}_2 + 2 \text{LiCl}$
- [0067] 다른 구체예에서, 알킬-, 알케닐-, 알킬닐- 및 아릴- 치환된 게르만은 적절하게 치환된 알루미늄 화합물을 사용하여 트랜스알킬화 반응에 의하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 메틸-치환된 게르만은 3급 아민의 존재하에 적당한 양의 트리메틸알루미늄을 적정한 양의 게르마늄 테트라클로라이드와 반응시켜 제조할 수 있다. 이러한 양은 당업자의 통상의 능력 범위 내이다. 반응식 5는 게르마늄 테트라클로라이드와 트리메틸알루미늄의 반응의 반응시퀀스를 나타내었다.
- [0068] [반응식 5]
- [0069] $2 \text{GeCl}_4 + \text{AlMe}_3 \rightarrow 2\text{MeGeCl}_3 + \text{MgAlCl}_2$
- [0070] 알킬 알루미늄 화합물을 사용하는 이러한 트랜스알킬화 반응은 바람직하게는 3급 아민의 존재하에서 이루어진다. 어떠한 3급 아민이라도 적합하게 사용할 수 있다. 예시적인 3급 아민은, 제한 없이, 일반식 $\text{NR}'\text{R}''\text{R}'''$ 을 가지는 것으로, 여기서 R' , R'' , 및 R''' 는 독립적으로 $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ 알킬, 디 $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ 알킬아미노-치환된 $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ 알킬, 및 페닐로부터 선택되고, R' 및 R'' 는 그들에 결합된 질소와 함께 5-7 멤버의 헤테로사이클릭 환을 형성할 수 있다. 이러한 헤테로사이클릭 환은 방향족 또는 비-방향족일수 있다. 특히 적합한 3급 아민은, 제한 없이, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-이소-프로필아민, 트리-이소-부틸아민, 디메틸아미노사이클로헥산, 디에틸아미노사이클로헥산, 디메틸아미노사이클로펜탄, 디에틸아미노사이클로펜탄, N-메틸피롤리딘, N-에틸피롤리딘, N-n-프로필피롤리딘, N-이소-프로필피롤리딘, N-메틸피페리딘, N-에틸피페리딘, N-n-프로필피페리딘, N-이소-프로필피페리딘, N,N'-디메틸피페라진, N,N'-디에틸피페라진, N,N'-디프로필피페라진, N,N,N',N'-테트라메틸-1,2-디아미노에탄, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 아민은 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리-이소-프로필아민, 및 트리-n-부틸아민을 포함한다. 가장 바람직하게는 3급 아민은 트리에틸아민 또는 트리-n-프로필아민이다. 본 발명에서 하나 이상의 3급 아민을 사용할 수 있다는 것은 당업자에게 잘 이해되어질 수 있다. 이러한 3급 아민은 일반적으로 다양한 출처로부터 상업적으로 이용 가능하다. 이러한 3급 아민은 바로 사용할 수 있으나, 사용하기 전에 정제하는 것이 바람직하다.
- [0071] 하나 이상의 게르마늄-수소 결합을 포함하고 있는 할로게르만은 문헌에 공지되어 있는 다양한 방법에 의하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 게르마늄 원소는 기상의 염산과 같은 기상의 무기 산과 반응하여 할로게르만을 형성할 수 있다. 반응식 6을 참조하라.
- [0072] [반응식 6]
- [0073] $\text{Ge}^0 + 2 \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{GeCl}_2$

- [0074] 선택적으로 게르만(GeH_4)은, 특히 AlCl_3 와 같은 촉매의 존재하에서, 테트라할로게르만과 반응하여 할로게르만을 생산할 수 있다. 얻어지는 대표적인 할로게르만은 출발물질의 입체화학에 의존할 것이다.
- [0075] 상기 기술한 각각의 반응에 있어서, 시약 대 게르마늄 화합물의 몰 비는 교환되어질 게르마늄 화합물 내의 반응 그룹의 수에 의존한다. 특히, 상기 시약 대 반응 그룹의 몰비는 1:1 내지 1.3:1이다. 따라서, 만일 게르마늄 화합물 내의 두개의 반응 그룹이 교환되는 경우, 시약 대 게르마늄 화합물의 몰비는 2:1 내지 2.6:1이고, 이는 1:1 내지 1.3:1의 시약 대 반응 그룹의 몰비에 대응한다. 다른 양 및 몰 비 또한 채용된 특정 반응 조건에 따라서 사용할 수 있다.
- [0076] 상기 반응들의 순서는 어떠한 순서로도 진행될 수 있음은 당업자에게 쉽게 이해될 수 있다. 비록 다른 반응의 순서가 유익할 수 있어도, 게르마늄-할라이드 화합물을 환원하여 게르마늄-수소 화합물을 형성하는 단계를 가장 늦게 수행하는 것이 대표적이다.
- [0077] 원하는 할로게르마늄 전구체 화합물을 제조하는 상기 언급한 방법은 배치, 세미-배치, 연속 또는 세미-연속 모드로 수행할 수 있다. 예를 들어, 본 발명은 알킬화가 진행되기에 충분한 미리 계산된 온도로 유지되고 있는 반응 구역으로 게르마늄 화합물과 알킬화제를 독립적으로 전달하는 단계 및 반응이 종결된 후 생성물을 분리하는 단계를 포함하는 할로게르마늄 화합물의 제조를 위한 배치뿐만 아니라 세미-연속 공정을 제공한다. 비-증기 상태의 부산물이 반응의 종결 후에 반응기로부터 폐기물로 제거되는 동안 할로게르마늄 생성물은 바람직하게는 반응기 상부에 위치한 출구로부터 수집된다. 다단계의 알킬화에서 시약은 동시 또는 순차적 방법으로 부가될 수 있다. 다양한 시약의 부가 속도는 당업계에서 공지되어 있는 적절한 유량 제어기를 사용하여 제어할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 이점은 두개 이상의 게르마늄 화합물들이 아연 및 알루미늄과 같은 금속 불순물이 실질적으로 없고, 바람직하게는 아연 및 알루미늄이 없다는 점이다. 특히, 이러한 게르마늄 화합물들은 아연, 알루미늄 및 실리콘이 실질적으로 없고, 바람직하게는 이러한 불순물들이 없다. "실질적으로 없다"는 것은 화합물들이 이러한 불순물들을 0.5ppm 이하, 바람직하게는 0.25ppm 이하로 함유함을 의미한다. 다른 구체예에서, 본 발명의 게르마늄 화합물들은 "5-나인" 순도, 즉, 99.999% 이상의 순도를 가진다. 더욱 대표적으로는, 게르마늄 화합물들은 "6-나인", 즉, 99.9999% 이상의 순도를 가진다.
- [0079] 본 발명의 두개 이상의 게르마늄 화합물, 특히 두개 이상의 할로게르마늄 화합물들은 LPE, ME, CBE, ALD와 같은 게르마늄-함유 에피택셜 필름의 증착의 전구체로 사용하기에 적합하며, 특히 CVD에서 전구체로 사용하기에 적합하다. 더욱 대표적으로는, 게르마늄 화합물들은 실리콘-게르마늄("SiGe") 필름의 증착에서 전구체로 사용하기에 적합하다. 이러한 필름은 직접회로, 및 광 전자장치와 같은 전자 장치의 제조에 유용하며, 특히 이중 접합 양극 트랜지스터의 제조에 유용하다.
- [0080] 적합한 게르마늄 화합물은 고체, 액체, 또는 기체일 수 있다. 게르마늄 화합물이 고체, 액체, 또는 기체일 경우에, 이들은 기포기(bubbler)와 같은 단일 전달 장치에 의하여 결합시킬 수 있다. 예를 들어, 두개 이상의 기체, 두개 이상의 액체, 두개 이상의 고체. 또는 액체 및 고체 게르마늄 화합물의 조합은 단일 전달 장치에 의하여 결합시킬 수 있다. 선택적으로, 다중 전달 장치를 사용할 수 있다. 예를 들어, 제1의 게르마늄 화합물을 제1의 전달 장치에 부가하고, 제2의 게르마늄 화합물을 제2의 전달 장치에 부가할 수 있다. 제1의 전달 장치, 제2의 전달 장치 또는 양자의 전달 장치가 하나 이상의 게르마늄 화합물을 포함할 수 있다는 것은 당업자가 쉽게 이해할 수 있다. 또한 두 개 이상의 전달 장치를 사용할 수 있다는 것도 쉽게 이해할 수 있다. 게르만과 같은 하나 이상의 기체 게르마늄 화합물을 게르마늄 테트라클로라이드와 같은 하나 이상의 고체 또는 액체 게르마늄 화합물과 함께 사용하는 경우, 기체 게르마늄 화합물은 고체 또는 액체 게르마늄 화합물과 같은 전달 장치에 존재하지 않는 것이 바람직하다.
- [0081] 일 구체예에서, 요구되는 두개 이상의 할로게르마늄 전구체 화합물, 즉, 소스 화합물들을 증착 챔버에 연결된 유출구를 갖는 증기 전달 장치에 위치시켜서 게르마늄을 포함하는 필름들을 증착시킨다. 사용하는 특정 증착 장치에 따라 넓은 범위의 다양한 증기 전달 장치를 사용할 수 있다. 전구체 화합물의 혼합물이 고상인 경우, 미국 특허 제6,444,038호 (랑가라장 등) 및 제6,607,785호 (티몬스 등)에 개시되어 있는 장치뿐만 아니라 다른 디자인들도 사용할 수 있다. 액상 전구체 화합물의 혼합물인 경우, 미국 특허 제4,506,815호 (멜라스 등) 및 제5,755,885호 (미코시바 등)호에 개시되어 있는 장치들뿐만 아니라 다른 액상 전구체 증기 전달 장치들을 사용할 수 있다. 소스 화합물의 혼합물은 증기 전달 장치 내에서 액체 또는 고체로 유지되어 있다. 고체 소스 화합물들은 특히 증착 챔버로 이송되기 전에 증기화 또는 승화시킨다.

- [0082] 다른 구체예에서, 제1의 할로게르마늄 화합물은 제1의 증기 전달 장치에 위치시키고, 제2의 할로게르마늄 화합물과 같은 제2의 게르마늄 화합물은 제2의 증기 전달 장치에 위치시킬 수 있다. 각 증기 전달 장치는 동일한 증착 장치에 연결시킨다. 각 게르마늄 화합물들을 각각의 전달 장치로부터 증착 챔버로 이동시켜서 증기상의 두개의 게르마늄 화합물을 생성한다. 증기상의 두개 이상의 게르마늄 화합물들을 제공하기 위하여 게르마늄 화합물들을 포함하는 두개 이상의 게르마늄 화합물들을 사용할 수 있다는 것을 이해할 수 있다. 다른 구체예에서, 두개 이상의 게르마늄 화합물들을 단일 전달 장치에 위치시킬 수 있다.
- [0083] 또 다른 구체예에서, 게르마늄과 같은 제1의 할로게르마늄 화합물은 제1의 증기 전달 장치에 위치시키고, 제2의 게르마늄 화합물, 특히 게르마늄 테트라클로라이드, 게르마늄 테트라브로마이드 및 이들의 조합과 같은 할로게르마늄 화합물을 제2의 증기 전달 장치에 위치시킬 수 있다. 게르마늄 화합물 및 할로게르마늄 화합물 양자를 증기 상에서 증착 챔버로 전달시킨다. 일 구체예에서, 이러한 게르마늄 화합물 및 할로게르마늄 화합물은 증기 상에서 반응하여 단일 화합물 게르마늄 소스를 형성한다. 이러한 방식은 증기 상에서 안정적인 게르마늄 소스의 농도를 제공한다.
- [0084] 따라서, 본 발명은 게르마늄을 포함하는 필름의 증착에 적합한 게르마늄 화합물로 포화되어 있는 유체 흐름을 횡단면을 가지는 내부 표면이 있는 연장된 원통형 부분, 상부 폐쇄부 및 하부 폐쇄부를 가지되, 상부 폐쇄부는 캐리어 기체의 도입을 위한 유입 개구부와 유출 개구부를 가지고, 연장된 원통형 부분은 상기 언급한 두개 이상의 게르마늄 화합물을 포함하는 챔버를 가지며, 상기 유입 개구부는 챔버와 유체 연결 상태에 있고, 챔버는 유출 개구부와 유체 연결상태에 있는, 용기를 포함하는 화학적 기상 증착 시스템으로 공급하기에 적합한 증기 전달 장치를 제공한다.
- [0085] 다른 구체예에서, 본 발명은 상기 언급한 두 개 이상의 게르마늄 화합물들로 포화된 유체 흐름을 공급하기 위한 하나 이상의 증기 전달 장치를 포함하는 금속 필름의 화학적 증착을 위한 장치를 제공한다. 이러한 증기 전달 장치는 게르마늄 화합물들을 단일 증착 챔버 또는 복수개의 증착 챔버로 제공하기 위하여 사용할 수 있다.
- [0086] 캐리어 기체를 증기 전달 장치를 통하여 통과시킴으로서 소스 화합물들을 특히 증착 챔버로 운송할 수 있다. 적합한 캐리어 기체는 질소, 수소, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 일반적으로는 캐리어 기체를 소스 화합물의 포면 아래로 도입시키고, 소스 화합물을 통과하여 버블시켜서 그 상부 공간으로 보내고, 소스 화합물의 증기를 캐리어 기체에 포함시켜 운송한다. 포함된 또는 운송되는 증기는 증착 챔버로 이송된다.
- [0087] 증착 챔버는 특히 적어도 하나 및 가능한 많은 기관들이 내부에 위치한 가열된 용기이다. 증착 챔버는 특히 챔버로부터 부산물들을 끌어내고, 적합한 경우 감압을 제공하기 위한 진공 펌프와 연결된 유출구를 가지고 있다. MOCVD는 대기압 또는 감압하에서 수행할 수 있다. 증기 챔버는 소스 화합물의 분해를 유도하기에 충분한 온도를 유지하고 있다. 증착 챔버 온도는 200℃ 내지 1200℃이고, 최적화된 정확한 온도는 효과적인 증착을 제공한다. 임의적으로, 증착 챔버의 온도는 기관이 상승된 온도에서 유지되는 경우 또는 라디오 주파수("RF")에너지와 같은 다른 에너지가 RF 소스에 의하여 발생하는 경우에는 전체적으로 감소시킬 수 있다.
- [0088] 전자 장치 제조의 경우 증착을 위한 바람직한 기관들은 실리콘, 갈륨 비화물, 인듐 포스파이드, 사파이어 등과 같은 것이다. 이러한 기관들은 특히 직접회로의 제작에 유용하다.
- [0089] 증착이 요구되는 한 계속시켜 원하는 물성을 가지는 게르마늄을 포함하는 필름을 생성한다. 특히, 필름의 두께는 수십 나노미터 부터 수백 마이크로미터까지이다.
- [0090] 본 발명은 또한
- [0091] a) 제1의 게르마늄 화합물이 일반식 $X_{4-a}^{1}GeR_a$ (여기에서 $a=0-3$ 이고, 각 X^1 은 독립적으로 할로젠이며, 각 R은 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 및 NR^3R^4 로 부터 선택되고, 각각 R^3 및 R^4 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택된다)의 할로게르마늄 화합물이고, 제2의 게르마늄 화합물이 하기 화학식 1을 가지는 기상의 두개 이상의 게르마늄 화합물들을 기관을 포함하고 있는 증착 챔버로 이송시키고;
- [0092] b) 두개 이상의 게르마늄 화합물을 증착 챔버에서 분해시키며;
- [0093] c) 게르마늄을 포함하는 필름을 기관 상에 증착시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로하는 게르마늄을 포함하는 필름을 기관상에 증착시키는 단계를 포함하는 전자 장치의 제조방법을 제공한다.

[0094] [화학식 1]



[0095]

[0096] 상기식에서, 각 R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택되며; 각 R^3 는 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴로 부터 선택되고; X는 할로젠이며; $a'=0-4$; $b'=0-4$; $c'=0-3$; $d'=0-4$ 및 $a'+b'+c'+d'=4$ 이고; 단 $\text{X}^1=\text{Cl}$, $\text{R}=\text{H}$, 및 $\text{X}=\text{Cl}$ 인 경우에는 $a'+b' \leq 3$ 이다.

[0097] 본 발명은 특히 SiGe 필름과 같은 게르마늄-함유 필름의 증착에 적합하다. SiGe 필름들은 두가지 기술에 채택되고 있다. 잘 알려진 하나의 주요 응용분야는 박막(40 내지 80nm) SiGe 필름을 고주파 HBT의 베이스로 사용하는 양극 CMOS 또는 BiCMOS이다. 이러한 SiGe 베이스 필름 및 서브시퀀드 Si 콜렉터 (subsequen Si collector) 필름의 증착용 기판은 CMOS 회로가 거의 완성된 고도 구조의 실리콘 웨이퍼이다. SiGe CVD의 다른 응용분야는 스트레인드(strained) 실리콘 또는 s-Si 분야이다. 여기서는 3 내지 5 마이크로미터 두께의 SiGe 층의 증착이 평탄한 실리콘 웨이퍼 상에서 일어난다. SiGe 필름의 성장에 연이어 박막(20nm)의 Si 필름이 성장한다. 이러한 실리콘 필름은 하부의 SiGe 층(스트레인드 실리콘)의 결정 라티스를 채용한다. 스트레인드 실리콘은 일반적인 실리콘 보다 빠른 전기적 응답을 보인다.

[0098] 다른 구체예에서, 실리콘 게르마늄 층을 포함하는 장치의 제조 방법은 i) IV족 원소의 표면층을 포함하는 기판을 제공하고, ii) 400℃ 내지 600℃의 온도 범위에서 기판을 유지하고, iii) 두개 이상의 상기 언급한 게르마늄 화합물들을 사용한 MOCVD에 의하여 기판상에 x 가 0 내지 0.5 범위의 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 층을 형성하고 iv) 대략 단계 i)의 온도에서 기판을 유지하고, 돌연 계면(abrupt interface)을 얻기 위하여, 완전히 스위치 오프시키고 게르마늄 화합물의 흐름과 함께 실리콘 전구체 흐름을 계속시키고, v) 대략 단계 i)의 온도에서 기판을 유지하고, 장치의 속도와 전자의 운동성을 향상시키는 스트레인드 실리콘의 캡(cap)층을 형성하는 단계로 설명된다.

[0099] 하기의 실시예는 본 발명의 다양한 측면을 설명하기 위한 것으로서, 어떠한 의미로든 본 발명의 범위를 제한하기 위함이 아니다. 모든 조작은 불활성 조건, 특히 건조 질소 분위기하에서 수행하였다.

[0100] 실시예 1

[0101] 디메틸아미노 게르마늄 트리클로라이드는 하기 반응식에 의해 합성된다고 생각된다.



[0103] 0℃를 유지하면서, 교반된 펜탄(100mL)내의 게르마늄 테트라클로라이드 (50g, 0.233몰) 용액에 에틸 에테르 내의 리튬 디메틸아미드 (11.898g, 0.233몰, 50 mL)의 용액을 등압 부가 깔대기를 통하여 적가하였다. 부가를 대략 30분 동안 진행시켰다. 부가가 종료된 후, 결과 혼합물을 실온으로 서서히 가열한 후 현탁액을 얻었다.

[0104] 현탁이 고정된 후, 상청 모액을 사이폰 기술을 이용하여 분리하였다. 리튬 클로라이드 부산물의 침전물을 신선한 펜탄으로 세척하고, 세척물을 사이폰을 통하여 질소 분위기 하에서 분리하고, 연이어서 모액과 결합시켰다. 반응물의 온도를 60℃까지 가열하여 펜탄/에테르 용매를 대기압 증류로 제거시켰다. 얻어진 조생성물을 진공증류로 더 정제하여 금속 불순물 및 유기 용매가 없는 고 순도의 (디메틸아미노) 게르마늄 트리클로라이드를 수득하였다.

[0105] 실시예 2

[0106] (디메틸아미노) 게르마늄 트리클로라이드 및 게르마늄 테트라클로라이드를 45:55의 몰비로 통상적인 증기 전달 장치에 부가하였다.

[0107] 실시예 3

[0108] 하기 표 1에 제시된 게르마늄 화합물과 몰비를 제외하고는 실시예 2와 동일한 과정을 반복하였다. 제시된 몰비는 할로게르마늄 화합물 : 제2의 게르마늄 화합물의 몰비의 예상치이다.

표 1

샘플	할로게르마늄 화합물	2차 게르마늄 화합물	몰 비율
A	GeCl ₄	Me ₄ Ge	95:5
B	GeCl ₄	t-Bu(Me)GeH ₂	70:30
C	GeCl ₄	i-PrGeMe ₃	25:75
D	GeBr ₄	Me ₄ Ge	80:20
E	GeBr ₄	(H ₂ C=CH)GeMe ₃	40:60
F	GeBr ₄	t-BuGeH ₃	5:95
G	GeI ₄	Et ₂ GeCl ₂	70:30
H	GeI ₄	(NMe ₂)GeCl ₃	45:55
I	GeI ₄	(NMe ₂)GeCl ₃	20:80
J	Me ₃ GeCl	t-Bu(Me)GeH ₂	95:5
K	Me ₃ GeCl	t-Bu(Me)GeH ₂	22:78
L	Me ₃ GeCl	i-PrGeMe ₃	65:35
M	MeGeCl ₃	Et ₄ Ge	90:10
N	MeGeCl ₃	(H ₂ C=CH)GeMe ₃	35:65
O	MeGeCl ₃	i-PrGeMe ₃	10:90
P	t-BuGeCl ₃	(NMe ₂)GeCl ₃	50:50
Q	t-BuGeCl ₃	Me(NMe ₂)GeCl ₂	38:62
R	t-BuGeCl ₃	t-BuGeH ₃	25:75
S	H ₂ GeCl ₂	Me ₂ (i-Pr)GeH	57:43
T	GeCl ₄	GeBr ₄	22:78
U	GeBr ₄	HGeCl ₃	42:58
V	Et ₂ GeBr ₂	t-Bu(NMe ₂)GeCl ₂	30:70
W	Me ₂ GeHCl	i-Pr(Me)GeH ₂	47:53
X	MeGeHCl ₂	Me(Et)GeH ₂	21:79
Y	MeGeF ₃	Me ₂ GeEt ₂	34:66
Z	Me ₂ GeF ₂	Et ₂ (Me)GeH	15:85
AA	i-BuGeCl ₃	i-BuGeH ₃	50:50
BB	n-PrGeCl ₃	n-PrGeH ₃	42:58

[0109]

[0110] 상기 표에서, 하기의 약어를 사용하였다. Me=메틸, Et=에틸, i-Pr=이소-프로필, n-Pr= n-프로필, i-Bu=이소-부틸, 및 t-Bu=tert-부틸

[0111] 실시예 4

[0112] MOCVD 장치에 부착된 실시예 3의 샘플 B를 포함하는 전달 장치를 사용하여 사파이어 기판 상에서 게르마늄 필름이 성장되는 것으로 예상되었다. 전달 장치를 가열하고 캐리어 기체(수소 및/또는 질소)을 가열된 전달 장치로 통과시켰다. 증기 상의 게르마늄 화합물로 포화된 캐리어 기체는 사파이어 기판을 포함하고 있는 증착 챔버로 향하였다. 증착 챔버를 증기 상의 게르마늄 화합물의 분해를 유도하기에 충분한 온도로 유지시켰다. 게르마늄 필름이 사파이어 기판에 증착시켰다. 원하는 게르마늄 필름의 두께를 얻을 때까지 증착을 계속하였다.

[0113] 실시예 5

[0114] 2개의 전달 장치를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 과정을 반복하였다. 제1의 전달 장치는 테트라클로로게르마늄을 포함하고 제2의 전달 장치는 게르마늄(GeH₄)을 포함하였다.

[0115] 실시예 6

[0116] 제1의 전달 장치는 게르마늄 테트라클로라이드를 포함하고 제2의 전달 장치는 tert-부틸 메틸 게르마늄을 포함하는 2개의 전달 장치를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 과정을 반복하였다.

[0117] 실시예 7

[0118] Si_xGe_{1-x} 에피택셜 구조의 그룹을 MOCVD에 의하여 (0001) 사파이어 기판 상에서 성장시켰다. 디실란을 포함하고

있는 제1의 전달 장치를 MOCVD 장치에 결합시켰다. 실시예 2의 제2의 전달 장치를 MOCVD 장치에 결합시켰다. 전달 장치를 가열하고 캐리어 기체(수소 및/또는 질소)를 각 가열된 전달 장치를 통하여 통과시켰다. 증기 상의 디실란으로 포화된 캐리어 기체 및 증기 상의 게르마늄 화합물로 포화된 캐리어 기체를 사파이어 기판을 포함하고 있는 증착 챔버로 보냈다. 증착 챔버를 증기 상 화합물의 분해를 유도하기에 충분한 온도 (예를 들어 650°C 및 750°C)로 유지시켰다. 이 층의 그룹은 1 내지 2 μ m 두께의 Si_{0.9}Ge_{0.1} 층이 실리콘 기판 상에서 먼저 성장하였다. 연이어서 게르마늄 전구체의 질량 유속을 증가시킴에 따라 Si_{0.8}Ge_{0.2}, Si_{0.7}Ge_{0.3}, 및 Si_{0.6}Ge_{0.4} 층이 성장하였다. Si_{1-x}Ge_x 등급화된 층의 증착 후에 돌연 계면을 얻기 위하여 완전히 스위치 오프하고 게르마늄 전구체 흐름과 함께 실리콘 전구체 흐름을 계속 주었다. 등급화된 SiGe 을 하층으로 사용하여 실리콘 증착을 수행하였고, 에피택셜 스트레인드 실리콘층을 캡층으로 증착시켰다.