



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년05월22일
 (11) 등록번호 10-0830529
 (24) 등록일자 2008년05월13일

(51) Int. Cl.

C07F 7/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0015350
 (22) 출원일자 2007년02월14일
 심사청구일자 2007년02월14일
 (65) 공개번호 10-2007-0083182
 (43) 공개일자 2007년08월23일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-00042934 2006년02월20일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP 2004-250431 A
 JP 2005-263771 A
 JP 2007-051042 A

(73) 특허권자
샌탈 글래스 컴퍼니 리미티드
 일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253

(72) 발명자
료카와 아츠시
 755-0001 일본국 야마구치 우베-시 오아자 오키우베 5253 샌탈글래스 컴퍼니 리미티드 케미컬 리서치 센터 내

야마다 슈헤이
 755-0001 일본국 야마구치 우베-시 오아자 오키우베 5253 샌탈글래스 컴퍼니 리미티드 케미컬 리서치 센터 내

(74) 대리인
신동준

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김동석

(54) 고순도 하프늄아미드의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 (a) 카르보닐기 또는 술포닐기를 함유하며, 화학식 $A(O_yXO_nR_f)_m$ 으로 표시되는 화합물(예를 들면, CF_3SO_3H , $Hf(CF_3SO_3)_4$, $(CF_3SO_2)_2O$, CF_3CO_2H , CH_3SO_3H , $C_6H_5SO_3H$ 및 $(CH_3SO_2)_2O$)을, 화학식 $Hf[N(R_1)(R_2)]_4$ 로 표시되고, 상기에서, R_1 및 R_2 는 독립적으로 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, 지르코늄 성분을 불순물로 함유하는 미정제된(crude) 하프늄아미드에 첨가하는 단계; 및 (b) 상기 (a)의 단계의 생성물을 감압 하에서 증류하여, 상기 미정제된(crude) 하프늄아미드로부터 상기 지르코늄 성분을 제거하는 단계;로 이루어진 고순도 하프늄아미드의 제조방법에 관한 것이다.

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00312847 2006년11월20일 일본(JP)

JP-P-2007-00002547 2007년01월10일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 카르보닐기 또는 술폰닐기를 함유하며, 화학식 $A(O_yXO_nR_f)_m$ 으로 표시되는 화합물을, 화학식 $Hf[N(R_1)(R_2)]_4$ 로 표시되고, 지르코늄 성분을 불순물로 함유하는 미정제된(crude) 하프늄아미드에 첨가하는 단계; 및

(b) 상기 (a)의 단계의 생성물을 감압 하에서 증류하여, 상기 미정제된(crude) 하프늄아미드로부터 상기 지르코늄 성분을 제거하는 단계;로 이루어진 고순도 하프늄아미드의 제조방법.

상기 화학식 $A(O_yXO_nR_f)_m$ 에서, A는 수소원자, 산소원자 또는 하프늄원자이며,

상기 A가 수소원자 또는 산소원자일 때, X는 탄소원자 또는 황원자이고,

상기 A가 하프늄원자일 때, X는 황원자이고,

상기 A 및 X가 각각 수소원자 및 탄소원자일 때, m, n 및 y 각각은 1이고,

상기 A 및 X가 각각 수소원자 및 황원자일 때, m, n 및 y 각각은 1, 2 및 1이고,

상기 A가 산소원자이고, 상기 X가 탄소원자일 때, m, n 및 y 각각은 2, 1 및 0이고,

상기 A가 산소원자이고, 상기 X가 황원자일 때, m, n 및 y 각각은 2, 2 및 0이고,

상기 A가 하프늄원자일 때, m, n 및 y 각각은 4, 2 및 1이고,

상기 A가 수소원자 또는 산소원자일 때, R_f 는 C_1 내지 C_{12} 의 알킬기, C_1 내지 C_{12} 의 퍼플루오로알킬기, C_6 내지 C_{12} 의 아릴기 또는 C_4 내지 C_{12} 의 헥테로아릴기이고,

상기 A가 하프늄원자일 때, R_f 는 C_1 내지 C_{12} 의 퍼플루오로알킬기이고,

상기 화학식 $Hf[N(R_1)(R_2)]_4$ 에서, 상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

(c) 화학식 $Li(NR_3R_4)$ 으로 표시되는 상기에서, R_3 및 R_4 가 독립적으로 메틸기 또는 에틸기를 나타내는 리튬알킬아미드를, 단계 (b)에서 수득된 증류물에 첨가하는 단계; 및

(d) 단계 (c)의 생성물을 감압 하에서 증류하는 단계;를 더 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 상기 고순도 하프늄아미드의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (a)의 화합물을 단계 (b)의 생성물에 첨가하는 단계를 반복 수행하는 것을 특징으로 하는 상기 고순도 하프늄아미드의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 미정제된 하프늄아미드가 테트라키스(디에틸아미도)하프늄인 것을 특징으로 하는 상기 고순도 하프늄아미드의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (a)의 화합물이 아세트산, 트리플루오로아세트산, 벤조산, 메탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 벤젠술폰산, 아세트산무수물, 트리플루오로아세트산무수물, 벤조산무수물, 메탄술폰산무수물, 트리플루오로메탄술폰산무수물, 아세트산무수물, 트리플루오로아세트산무수물, 벤조산무수물, 메탄술폰산무수물, 트리플루오로메탄술폰산무수물

폰산무수물, 벤젠술폰산무수물 및 하프늄 트리플루오로메탄술포네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 상기 고순도 하프늄아미드의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (a)의 화합물이 트리플루오로메탄술폰산, 하프늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리플루오로메탄술폰산무수물, 트리플루오로아세트산, 메탄술폰산, 벤젠술폰산 및 메탄술폰산무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 상기 고순도 하프늄아미드의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (a)의 화합물이 트리플루오로메탄술폰산인 것을 특징으로 하는 상기 고순도 하프늄아미드의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (b)의 증류가 0.01 내지 0.60kPa의 압력 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 상기 고순도 하프늄아미드의 제조방법.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 단계 (c)의 리튬알킬아미드에서, 화학식 R_3R_4 로 표시되는 알킬 치환체가 상기 단계 (a)의 하프늄아미드에서 화학식 $(R_1)(R_2)$ 로 표시되는 알킬 치환체와 동일한 것을 특징으로 하는 상기 고순도 하프늄아미드의 제조방법.

청구항 10

제 2 항에 있어서,

상기 단계 (d)의 증류가 0.01 내지 0.60kPa의 압력 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 상기 고순도 하프늄아미드의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 반도체 제조에서 막 형성 원료물질로 바람직한 하프늄 착물로서, 고순도의 하프늄아미드(예를 들면, 테트라키스(디에틸아미도)하프늄; $Hf[(C_2H_5)_2N]_4$)의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 하프늄아미드는 금속유기화학기상증착(metal organic chemical vapor deposition; MOCVD) 공정에서 대규모 집적회로(LSI) 등의 게이트 절연막을 형성시키기 위한 박막물질로 사용될 수 있다.
- <2> 하프늄 착물로서, 하프늄아미드는 상대적으로 휘발성이 높고, 최근에 MOCVD 공정에서 반도체 게이트 절연막들의 하프늄 박막을 형성시키기 위한 원료물질로서 그 용도가 확장되고 있다. 게이트 절연막은 반도체의 바닥에 위치되기 때문에, 고도로 고순도의 막 조성이 요구된다. 따라서, 이를 위한 상기 하프늄아미드 역시 고순도의 제품이 되어야 할 필요가 있다.
- <3> 일반적으로, 하프늄아미드는 원료물질로서 하프늄테트라클로라이드(hafnium tetrachloride)를 사용하여 제조된다. 하프늄아미드 내에 포함된 불순물 중, 이러한 원료물질로부터 유래되는 지르코늄 성분은 일반적으로 1,000 내지 5,000중량ppm(wtppm)의 고농도로 포함된다. 하프늄과 지르코늄은 주기율표상, 같은 족에 속하고, 란타늄족

줄음(lanthanide contraction)으로 인한 유사한 화학적 특성 때문에, 하프늄과 지르코늄을 각각 분리하기가 어렵다. 따라서, 지르코늄 성분은 대체로 하프늄아미드 내에 앞서 언급된 고농도로 함유된다.

- <4> 하프늄아미드 내에 함유된 지르코늄 성분은 상기 하프늄아미드와 같은 동일한 리간드들을 갖는 지르코늄아미드이다. 예를 들면, 출발물질로서 하프늄테트라클로라이드와 리튬디에틸아미드를 이용하여 제조된 테트라키스(디에틸아미도)하프늄은 지르코늄 성분으로서 테트라키스(디에틸아미도)지르코늄을 포함하며, 이는 상기 하프늄테트라클로라이드 내에 함유된 지르코늄테트라클로라이드로부터 유래된다. 테트라키스(디에틸아미도)하프늄과 테트라키스(디에틸아미도)지르코늄은 증기압에서 거의 차이가 없으며, 유사한 화학적 특성들을 갖기 때문에, 감압 하에서의 단순증류와 같은 간단한 방법으로는 이들의 분리가 어렵다(D.M. Hausmann et al., "Chem Mater." Vol. 14, No. 10, 4350-4358(2002) 참조).
- <5> 티 오즈카(T. Otsuka)의 "Journal of the Mining Institute of Japan"(마지막 장에 영문 초록이 있는 일문판) 993 내지 999페이지(1969)에서는 헥손(hexone ; 메틸이소부틸케톤)으로 액체-액체 추출에 의한 지르코늄과 하프늄의 분리를 제안한 바 있다. 상기 분리방법은 사용된 용매 및 시약들의 회수가 열등하기 때문에, 제조단가가 높다. 더욱이, 상기 분리방법은 추출이 물과 헥손 간의 추출 분배 계수차이를 이용하기 때문에, 가수분해 경향을 갖는 하프늄아미드 분리에는 적용하기 어렵다.
- <6> 일본국 공개특허공보 제2005-298467호에는 감압 하에서의 분별증류를 통하여 지르코늄 성분을 제거하는, 하프늄아미드, 테트라키스(디메틸아미도)하프늄의 정제공정이 기술되어 있다. 상기 공개특허 상의 하프늄아미드는 하프늄 성분과 지르코늄 성분 간의 증기압 차에 관계하기 때문에 테트라키스(디메틸아미도)하프늄으로 제한된다. 달리 말하면, 상기 공개특허의 공정은 테트라키스(에틸메틸아미도)하프늄 및 테트라키스(디에틸아미도)하프늄 등과 같은 다른 하프늄아미드들의 정제에는 적용할 수 없다.
- <7> 일본국 공개특허공보 제2005-263771호에는 (a) 불활성 기체 분위기 하에서, 100ppm 이하의 수분을 함유하는 유기용매에서 하프늄테트라클로라이드와 디알킬아미노리튬과 반응하는 단계; 및 (b) 상기 (a)의 단계에서 수득된 미정제된(crude) 테트라키스(디알킬아미도)하프늄을 분별증류하는 단계;에 의한 고순도의 테트라키스(디알킬아미도)하프늄을 제조하는 방법이 기술되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <8> 본 발명의 목적은 미정제된 하프늄아미드(하프늄 착물)로부터 지르코늄 성분을 쉽고 안전하게 제거하여, 고순도의 하프늄아미드를 고수율로 제조하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <9> 본 발명에 따르면, (a) 카르보닐기 또는 술포닐기를 함유하며, 화학식 $A(O_yXO_nR_f)_m$ 으로 표시되는 화합물을, 화학식 $Hf[N(R_1)(R_2)]_4$ 로 표시되고, 지르코늄 성분을 불순물로 함유하는 미정제된(crude) 하프늄아미드에 첨가하는 단계; 및
- <10> (b) 상기 (a)의 단계의 생성물을 감압 하에서 증류하여, 상기 미정제된(crude) 하프늄아미드로부터 상기 지르코늄 성분을 제거하는 단계;로 이루어진 고순도 하프늄아미드의 제조방법을 제공한다.
- <11> 상기 화학식 $A(O_yXO_nR_f)_m$ 에서, A는 수소원자, 산소원자 또는 하프늄원자이며,
- <12> 상기 A가 수소원자 또는 산소원자일 때, X는 탄소원자 또는 황원자이고,
- <13> 상기 A가 하프늄원자일 때, X는 황원자이고,
- <14> 상기 A 및 X가 각각 수소원자 및 탄소원자일 때, m, n 및 y 각각은 1로서, 화학식 R_fCO_2H (예를 들면, CH_3CO_2H 및 CF_3CO_2H)를 제공하며,
- <15> 상기 A 및 X가 각각 수소원자 및 황원자일 때, m, n 및 y 각각은 1, 2 및 1로서, 화학식 R_fSO_3H (예를 들면, CF_3SO_3H , CH_3SO_3H 및 $C_6H_5SO_3H$)을 제공하며,
- <16> 상기 A가 산소원자이고, 상기 X가 탄소원자일 때, m, n 및 y 각각은 2, 1 및 0으로서, 화학식 $(R_fCO)_2O$ (예를 들면, $(CH_3CO)_2O$ 및 $(CF_3CO)_2O$)을 제공하며,

- <17> 상기 A가 산소원자이고, 상기 X가 황원자일 때, m, n 및 y 각각은 2, 2 및 0으로서, 화학식 $(R_fSO_2)_2O$ (예를 들면, $(CF_3SO_2)_2O$ 및 $(CH_3SO_2)_2O$)을 제공하며,
- <18> 상기 A가 하프늄원자일 때, m, n 및 y 각각은 4, 2 및 1로서, 화학식 $Hf(R_fSO_3)_4$ (예를 들면, $Hf(CF_3SO_3)_4$)을 제공하며,
- <19> 상기 A가 수소원자 또는 산소원자일 때, R_f 는 C_1 내지 C_{12} 의 알킬기, C_1 내지 C_{12} 의 퍼플루오로알킬기, C_6 내지 C_{12} 의 아릴기 또는 C_4 내지 C_{12} 의 헤테로아릴기이고,
- <20> 상기 A가 하프늄원자일 때, R_f 는 C_1 내지 C_{12} 의 퍼플루오로알킬기이며,
- <21> 상기 화학식 $Hf[N(R_1)(R_2)]_4$ 에서, 상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기이다.
- <22> 본 발명의 상기 공정에 의하여, 미정제된 하프늄아미드로부터 지르코늄 성분을 쉽고 안전하게 제거함으로써, 고순도의 하프늄아미드를 고수율로 제조할 수 있다. 더욱이, 상기 공정을 반복하는 것에 의하여 상기 지르코늄 성분의 농도를 반도체 막 형성물질로 사용되는 고순도의 하프늄아미드에 요구되는 정도까지 낮출 수 있다. 이와 관련하여, 1,000 내지 5,000중량ppm 농도의 지르코늄 성분을 갖는 미정제된 하프늄아미드를 100중량ppm 이하, 바람직하게는 10중량ppm 이하, 더욱 바람직하게는 1중량ppm 이하의 지르코늄 농도를 갖는 고순도의 하프늄아미드로 전환시키는 것이 가능하다.
- <23> 본 발명은 반도체 게이트 절연막 형성 등에서 요구되는 고순도의 하프늄아미드의 제조에 적용될 수 있다. 본 발명에 의해 수득된 상기 고순도의 하프늄아미드는, 예를 들면, 반도체 제조 공정에서 높은 유전상수의 게이트 절연막을 형성하기 위한 MOCVD 물질로서 사용될 수 있다.
- <24> 앞서 언급한 단계 (a) 및 (b) 단계는, 지르코늄 성분 농도, 예를 들면, 1 내지 5,000중량ppm을 갖는 미정제된 하프늄아미드로부터 지르코늄 성분을 제거하기 위한 목적으로 수행될 수 있다. 이와 관련하여, 상기 단계 (b)에 의해 수득된 증류물 중, 지르코늄 농도는 미정제된 하프늄아미드의 원래의 지르코늄 농도의 1/10 내지 9/10으로 감소시킬 수 있다. 반대로, 상기 지르코늄 농도는 단계 (b)의 증류물 내에서 증가된다. 단계 (a)에서 상기 화합물(예를 들면, 퍼플루오로알킬술폰닐기를 함유하는 화합물)을 미정제된 하프늄아미드에 첨가함으로써, 미정제된 하프늄아미드의 지르코늄 성분(지르코늄 아미드 착물)이 증기압이 낮은 비휘발성 물질로 전환되는 것으로 예상된다.
- <25> 단계 (a)에서 사용되는 화합물의 구체적인 일례로는 아세트산, 트리플루오로아세트산, 벤조산, 메탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 벤젠술폰산, 아세트산무수물, 트리플루오로아세트산무수물, 벤조산무수물, 메탄술폰산무수물, 트리플루오로메탄술폰산무수물, 벤젠술폰산무수물 및 하프늄 트리플루오로메탄술폰네이트(hafnium trifluoromethanesulfonato)가 포함된다. 이들 중, 트리플루오로메탄술폰산을 사용하는 것이 바람직하며, 이는 가격이 저렴하고, 작용에 있어서 효과적이다.
- <26> 단계 (a)의 상기 화합물은 하프늄아미드와의 부반응을 억제한다는 관점에서 미정제된 하프늄아미드 중, 지르코늄 성분의 몰수(100몰%)에 대해, 1 내지 100몰%, 바람직하게는 5 내지 50몰%의 양으로 첨가될 수 있다.
- <27> 상기 화합물을 단계 (a)의 미정제된 하프늄아미드에 첨가하는 것에 의해 열이 격렬하게 발생된다. 따라서, 상기 반응온도(즉, 반응 혼합물의 온도)는 부반응들의 억제라는 관점에서 -78 내지 +100℃, 바람직하게는 -78 내지 +30℃의 범위 이내로 유지될 수 있다.
- <28> 상기 반응 혼합물을 균질화하는 관점에서, 단계 (a)에서 상기 화합물을 미정제된 하프늄아미드에 첨가한 후, 단계 (b)에서 감압 하에서의 증류하기 전에, 반응액체를 1 내지 3시간 동안 교반하는 것이 바람직하다.
- <29> 단계 (b)의 증류는 통상의 방법으로 수행될 수 있으며, 바람직하게는 0.01 내지 0.60kPa의 압력 하에서 수행될 수 있다. 상기에서 기술한 바와 같이, 단계 (a)에서의 상기 화합물의 첨가로 인해, 지르코늄 성분과 하프늄 성분 간의 증기압 차를 발생시키므로, 단계 (b)에서 감압 하에서의 단순증류를 수행하는 것으로 미정제된 하프늄아미드에서 상기 지르코늄 농도를 충분히 감소시킬 수 있다.
- <30> 비록 단계 (b)에서 수득된 하프늄아미드가 실질적으로 낮은 농도의 지르코늄 성분을 함유하기는 하나, 이는 단계 (a)에서 사용된 화합물의 약 0.1 내지 4중량%를 포함할 수 있다. 따라서, 본 발명의 제조방법은
- <31> (c) 화학식 $Li(NR_3R_4)$ 으로 표시되고, 상기에서, R_3 및 R_4 독립적으로 메틸기 또는 에틸기를 나타내는 리튬알킬아

미드를, 단계 (b)에서 수득된 증류물에 첨가하는 단계; 및

- <32> (d) 단계 (c)에 의해 수득된 상기 증류물을 감압 하에서 증류하여, 단계 (b)에서 수득된 증류물로부터 단계 (a)의 화합물을 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 이와 관련하여, 상기 하프늄아미드의 증발안정성(vaporization stability)의 저하 및 막 형성 공정에서의 배관에 도입되는 원료물질의 부식을 피할 수 있다.
- <33> 단계 (c)에서 리튬알킬아미드를 첨가하는 것에 의하여, 단계 (a)의 상기 화합물을 퍼플루오로알킬술폰닐 함유 리튬염 등과 같은 비휘발성 화합물로 전환시키는 것이 가능하다. 계속해서, 목표하는 하프늄아미드를 분리하기 위하여, 단계 (d)의 증류를 수행함으로써, 하프늄아미드 내의 상기 화합물의 농도를 이온크로마토그래피의 검출 한계(예를 들면, 10중량ppm) 이하의 농도까지 낮추는 것이 가능하다. 하프늄아미드 내의 상기 지르코늄 농도는 단계 (c) 및 (d)에 의한, 단계 (a) 화합물의 제거 전, 후에는 거의 변하지 않음을 주목하여야 한다.
- <34> 상기 리튬알킬아미드의 구체적인 예로는 리튬디메틸아미드, 리튬에틸메틸아미드 및 리튬디에틸아미드가 있다. 화학식 R_3R_4 로 표시되는 상기 리튬알킬아미드의 알킬치환체는 단계 (a)의 하프늄아미드의 알킬 치환체로 표시되는 $(R_1)(R_2)$ 와 동일한 것이 될 수 있다. 예를 들면, 상기 하프늄아미드가 테트라키스(디에틸아미도)하프늄인 경우, 상기 리튬알킬아미드는 리튬디에틸아미드가 될 수 있다. 더욱이, 상기 하프늄아미드가 테트라키스(디메틸아미도)하프늄인 경우, 상기 리튬알킬아미드는 리튬디메틸아미드가 될 수 있다.
- <35> 하프늄아미드 내에 함유된 상기 화합물 1당량에 대해, 단계 (c)에서 리튬알킬아미드는 1 내지 50당량이 사용되는 것이 바람직하다. 1당량 미만인 경우, 상기 화합물이 충분히 감소되지 못할 수 있다. 50당량을 초과하는 경우에서도, 상기 화합물의 더 이상의 감소를 기대하기는 어렵다. 이는 또한 비경제적이다.
- <36> 상기 리튬알킬아미드는 상온 하에서 분말상의 고체이다. 단계 (c)에서, 단계 (b)에 의해 수득된 상기 하프늄아미드에 상기 리튬알킬아미드 고체 자체를 첨가하는 것이 가능하다. 또는, 상기 리튬알킬아미드를 유기용매에 용해시킨 후, 그 반응 용액을 상기 하프늄아미드에 첨가하는 것도 가능하다. 하프늄아미드의 용해성, 반응성 등의 관점에서, 상기 유기용매의 예로는 디에틸에테르, 헥산 및 톨루엔이 포함된다. 이들 중, 톨루엔을 사용하는 것이 바람직하며, 이는 쉽게 획득할 수 있고, 가격이 저렴하다.
- <37> 단계 (c)에서 상기 리튬알킬아미드를 하프늄아미드에 첨가하는 온도는 -78 내지 +200℃, 바람직하게는 0 내지 +100℃가 될 수 있다. 200℃를 초과하는 경우에는, 상기 리튬알킬아미드가 열분해될 수 있다. 단계 (d)의 증류는 상기 단계 (c)에서 상기 리튬알킬아미드의 첨가 직후에 수행될 수 있다. 또는, 상기 단계 (d)의 증류에 앞서, 교반기 등으로 교반이 수행될 수 있다.
- <38> 단계 (d)의 증류는 목표하는 하프늄아미드를 분리하기 위하여 수행된다. 단계 (b)와 유사하게, 이 증류는 감압 하에서, 바람직하게는 0.01 내지 0.60kPa의 범위 내에서 통상의 방법에 의하여 수행될 수 있다. 이와 관련하여, 상기 화합물의 농도가 10중량ppm 이하인 고순도의 하프늄아미드를 수득하는 것이 가능하다. 이러한 고순도의 하프늄아미드는 실시예 16 내지 23의 결과에서 볼 수 있는 바와 같이, 상기 단계 (c) 및 (d)의 수행에 앞서, 단계 (a) 및 (b)의 반복수행에 의해 상기 지르코늄 성분이 실질적으로 거의 제거할 수 있다.
- <39> 이하의 실시예들은 본 발명을 설명하는 것으로서, 이에 한정되는 것이 아니다.

<40> 실시예 1

<41> 500ml의 5구 유리플라스크에 적하깔대기(dropping funnel), 환류콘덴서(reflux condenser), 온도계 및 교반기를 장착하고, 이어서 그 내부의 공기를 질소가스로 대체시켰다. 이 플라스크에 1,000중량ppm의 지르코늄 농도를 갖는 미정제된 테트라키스(디에틸아미도)하프늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄) 100.0g(214mmol)을 충전시키고, 0℃로 냉각시키고, 트리플루오로메탄술폰산(CF₃SO₃H) 15.6g(104mmol)을 상기 적하깔대기로부터 방울방울 적하시키는 방식(dropwise)법으로 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 적하 후, 온도를 20℃로 상승시켜 1시간 동안 교반하였다. 그 반응용액을 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여 증류물 66.5g을 수득하였다. ¹H-NMR에 의하여 상기 증류물이 주성분으로서 테트라키스(디에틸아미도)하프늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)을 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도를 유도결합플라즈마(inductively coupled plasma ; ICP) 분광분석법으로 측정하여, 상기 지르코늄 농도가 1,000중량ppm에서 138중량ppm으로 감소되었다는 것이 밝혀졌다. 나아가, 상기 증류물이 2.1중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온 농도를 갖는 것이 이온크로마토그래피로 밝혀졌다. 증류 후, 상기 잔류물은 35.0g이었으며, 1,884중량ppm의 지르코늄 농도와 29.0중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온농도를 갖는다.

<42>

실시예 2

- <43> 환류콘덴서, 온도계 및 교반기가 장착된 500ml의, 5구 유리플라스크에 실시예 1에서 수득된 증류물 65.0g을 충전시켰다. 계속해서, 1.5g(19mmol)의 리튬디에틸아미드(LiN(C₂H₅)₂)를 상기 플라스크에 투입하고, 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 그 반응 액체를 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여 42g의 증류물을 수득하였다. ¹H-NMR에 의하여, 상기 증류물이 테트라키스(디에틸아미도)haf늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)을 주성분으로 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도는 115중량ppm이었다. 나아가, 상기 증류물 중, 상기 트리플루오로메탄술폰산 이온 농도가 10중량ppm 이하로 감소되었다는 것이 밝혀졌다.
- <44> 증류 후의 잔류물은 19.0g 이었으며, 217중량ppm의 지르코늄 농도와 7.2중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온 농도를 갖는다.
- <45> 상기 수득된 고순도의 테트라키스(디에틸아미도)haf늄의 수율은 1,000중량ppm의 지르코늄 농도를 갖는 미정제된 테트라키스(디에틸아미도)haf늄을 기준으로 하여 46중량% 이었다.

<46>

실시예 3

- <47> 500ml의 5구 유리플라스크에 분말 적하깔대기(powder dropping funnel), 환류콘덴서, 온도계 및 교반기를 장착하고, 이어서 그 내부의 공기를 질소가스로 대체시켰다. 이 플라스크에 1,000중량ppm의 지르코늄 농도를 갖는 미정제된 테트라키스(디에틸아미도)haf늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄) 100.0g(214mmol)을 충전시키고, 0℃로 냉각시킨 후, haf늄 트리플루오로메탄술폰네이트(Hf(CF₃SO₃)₄) 20.0g(25.8mmol)을 상기 분말 적하깔대기로부터 방울방울 적하시키는 방식(dropwise)법으로 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 적하 후, 온도를 20℃로 상승시켜 1시간 동안 교반하였다. 그 반응용액을 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여 증류물 79.5g을 수득하였다. ¹H-NMR에 의하여 상기 증류물이 주성분으로서 테트라키스(디에틸아미도)haf늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)을 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도를 ICP 분광분석법으로 측정하여, 상기 지르코늄 농도가 1,000중량ppm에서 198중량ppm으로 감소되었다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물이 4.2중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온 농도를 갖는다는 것이 이온크로마토그래피로 밝혀졌다. 증류 후, 상기 잔류물은 31.0g이었으며, 2,840중량ppm의 지르코늄 농도와 28.8중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온농도를 갖는다.

<48>

실시예 4

- <49> 분말 적하깔대기, 환류콘덴서, 온도계 및 교반기가 장착된 500ml의 5구 유리플라스크에 실시예 3에서 수득된 증류물 75.0g을 충전시키고, 계속해서 0℃로 냉각시키고, 1.8g(2mmol)의 haf늄 트리플루오로메탄술폰네이트(Hf(CF₃SO₃)₄)를 상기 분말 적하깔대기로부터 방울방울 적하시키는 방식(dropwise)법으로 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 상기 적하 후, 온도를 20℃로 상승시켜 1시간 동안 교반하였다. 그 반응 액체를 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여 63.9g의 증류물을 수득하였다. ¹H-NMR에 의하여 상기 증류물이 테트라키스(디에틸아미도)haf늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)을 주성분으로 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도를 ICP 분광분석법으로 측정하여, 상기 지르코늄 농도가 61중량ppm으로 감소되었다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물이 1.8중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온 농도를 갖는다는 것이 이온크로마토그래피로 밝혀졌다. 증류 후, 상기 잔류물은 8.7g이었으며, 1,200중량ppm의 지르코늄 농도와 17.0중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온 농도를 갖는다.

<50>

실시예 5

- <51> 환류콘덴서, 온도계 및 교반기가 장착된 500ml의 5구 유리플라스크에 실시예 4에서 수득된 증류물 60.0g을 충전시켰다. 계속해서, 4.7g(59mmol)의 리튬디에틸아미드(LiN(C₂H₅)₂)를 상기 플라스크에 투입하고, 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 그 반응 액체를 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여 55.0g의 증류물을 수득하였다. ¹H-NMR에 의하여 상기 증류물이 테트라키스(디에틸아미도)haf늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)을 주성분으로 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도는 48중량ppm이었다. 나아가, 상기 증류물 중, 트리플루오로메탄술폰산 이온 농도가 10중량ppm 이하로 감소되었다는 것이 밝혀졌다.
- <52> 증류 후의 잔류물은 3.5g 이었으며, 291중량ppm의 지르코늄 농도와 28.5중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온

농도를 갖는다.

<53> 상기 수득된 고순도의 테트라키스(디에틸아미도)하프늄의 수율은 1,000중량ppm의 지르코늄 농도를 갖는 미정제된 테트라키스(디에틸아미도)하프늄을 기준으로 하여 61중량% 이었다.

<54> 실시예 6

<55> 500ml의 5구 유리플라스크에 적하깔대기, 환류콘덴서, 온도계 및 교반기를 장착하고, 이어서 그 내부의 공기를 질소가스로 대체시켰다. 이 플라스크에 733중량ppm의 지르코늄 농도를 갖는 미정제된 테트라키스(디에틸아미도)하프늄($\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$) 100.0g(214mmol)을 충전시키고, 0°C로 냉각시키고, 계속해서 트리플루오로메탄술폰산무수물($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$) 29.5g(104mmol)을 상기 적하깔대기로부터 방울방울 적하시키는 방식(dropwise)법으로 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 적하 후, 온도를 20°C로 상승시켜 1시간 동안 교반하였다. 그 반응용액을 0.12kPa 하, 125°C에서 증류하여 증류물 69.5g을 수득하였다. $^1\text{H-NMR}$ 에 의하여, 상기 증류물이 주성분으로서 테트라키스(디에틸아미도)하프늄($\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$)을 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도를 ICP 분광분석법으로 측정하여, 상기 지르코늄 농도가 733중량ppm에서 80중량ppm으로 감소되었다는 것이 밝혀졌다. 또한, 상기 증류물이 2.4중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온 농도를 갖는다는 것이 이온크로마토그래피로 밝혀졌다. 증류 후, 상기 잔류물은 31.7g이었으며, 2,112중량ppm의 지르코늄 농도와 33.8중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온농도를 갖는다.

<56> 실시예 7

<57> 환류콘덴서, 온도계 및 교반기가 장착된 500ml의 5구 유리플라스크에 실시예 6에서 수득된 상기 증류물 65.0g을 충전시켰다. 계속해서, 8.8g(111mmol)의 리튬디에틸아미드($\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)를 상기 플라스크에 투입하고, 이어서 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 그 반응 액체를 0.12kPa 하, 125°C에서 증류하여 49.0g의 증류물을 수득하였다. $^1\text{H-NMR}$ 에 의하여 상기 증류물이 테트라키스(디에틸아미도)하프늄($\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$)을 주성분으로 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도는 66중량ppm이었다. 또한, 상기 증류물 중, 상기 트리플루오로메탄술폰산 이온 농도가 10중량ppm 이하로 감소되었다는 것이 밝혀졌다.

<58> 증류 후의 잔류물은 7.5g 이었으며, 147중량ppm의 지르코늄 농도와 16.7중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온 농도를 갖는다.

<59> 상기 수득된 고순도의 테트라키스(디에틸아미도)하프늄의 수율은 733중량ppm의 지르코늄 농도를 갖는 미정제된 테트라키스(디에틸아미도)하프늄을 기준으로 하여 52중량% 이었다.

<60> 실시예 8

<61> 500ml의 5구 유리플라스크에 적하깔대기, 환류콘덴서, 온도계 및 교반기를 장착하고, 이어서 그 내부의 공기를 질소가스로 대체시켰다. 이 플라스크에 733중량ppm의 지르코늄 농도를 갖는 미정제된 테트라키스(디에틸아미도)하프늄($\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$) 100.0g(214mmol)을 충전시키고, 0°C로 냉각시키고, 계속해서 트리플루오로아세트산($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) 11.9g(104mmol)을 상기 적하깔대기로부터 방울방울 적하시키는 방식(dropwise)법으로 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 적하 후, 온도를 20°C로 상승시켜 1시간 동안 교반하였다. 그 반응용액을 0.12kPa 하, 125°C에서 증류하여 증류물 58.4g을 수득하였다. $^1\text{H-NMR}$ 에 의하여 상기 증류물이 주성분으로서 테트라키스(디에틸아미도)하프늄($\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$)을 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물의 상기 지르코늄 농도를 ICP 분광분석법으로 측정하여, 상기 지르코늄 농도가 733중량ppm에서 388중량ppm으로 감소되었다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물이 2.7중량%의 트리플루오로아세트산 이온 농도를 갖는다는 것이 이온크로마토그래피로 밝혀졌다. 증류 후, 상기 잔류물은 26.5g이었으며, 1,786중량ppm의 지르코늄 농도와 35.7중량%의 트리플루오로아세트산 이온농도를 갖는다.

<62> 실시예 9

<63> 환류콘덴서, 온도계 및 교반기가 장착된 500ml의 5구 유리플라스크에 실시예 8에서 수득된 상기 증류물 55.0g을 충전시켰다. 계속해서, 2.1g(26mmol)의 리튬디에틸아미드($\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)를 상기 플라스크에 투입하고, 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 그 반응 액체를 0.12kPa 하, 125°C에서 증류하여, 그에 의하여 49.0g의 증류물을 수득하

였다. $^1\text{H-NMR}$ 에 의하여 상기 증류물이 테트라키스(디에틸아미도)하프늄($\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$)을 주성분으로 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도는 364중량ppm이었다. 또한, 상기 증류물의 상기 트리플루오로아세트산 이온 농도가 10중량ppm 이하로 감소되었다는 것이 밝혀졌다.

<64> 상기 증류 후의 잔류물은 3.5g 이었으며, 950중량ppm의 지르코늄 농도와 41.5중량%의 트리플루오로아세트산 이온 농도를 갖는다.

<65> 상기 수득된 고순도의 테트라키스(디에틸아미도)하프늄의 수율은 733중량ppm의 지르코늄 농도를 갖는 미정제된 테트라키스(디에틸아미도)하프늄을 기준으로 하여 55중량% 이었다.

<66> 실시예 10

<67> 500ml의 5구 유리플라스크에 적하깔대기, 환류콘덴서, 온도계 및 교반기를 장착하고, 이어서 그 내부의 공기를 질소가스로 대체시켰다. 이 플라스크에 733중량ppm의 지르코늄 농도를 갖는 미정제된 테트라키스(디에틸아미도)하프늄($\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$) 100.0g(214mmol)을 충전시키고, 이어서 0℃로 냉각시키고, 계속해서 메탄술폰산($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) 10.0g(104mmol)을 상기 적하깔대기로부터 방울방울 적하시키는 방식(dropwise)법으로 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 적하 후, 온도를 20℃로 상승시켜 1시간 동안 교반하였다. 그 반응용액을 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여 증류물 67.2g을 수득하였다. $^1\text{H-NMR}$ 에 의하여 상기 증류물이 주성분으로서 테트라키스(디에틸아미도)하프늄($\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$)을 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도를 ICP 분광분석법으로 측정하여, 상기 지르코늄 농도가 733중량ppm에서 258중량ppm으로 감소되었다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물이 2.5중량%의 메탄술폰산 이온 농도를 갖는다는 것이 이온크로마토그래피로 밝혀졌다. 증류 후, 상기 잔류물은 27.0g이었으며, 2,003중량ppm의 지르코늄 농도와 30.6중량%의 메탄술폰산 이온농도를 갖는다.

<68> 실시예 11

<69> 환류콘덴서, 온도계 및 교반기가 장착된 500ml의 5구 유리플라스크에 실시예 10에서 수득된 상기 증류물 65.0g을 충전시켰다. 계속해서, 2.7g(34mmol)의 리튬디에틸아미드($\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)를 상기 플라스크에 투입하고, 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 그 반응 액체를 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여, 49.0g의 증류물을 수득하였다. $^1\text{H-NMR}$ 에 의하여 상기 증류물이 테트라키스(디에틸아미도)하프늄($\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$)을 주성분으로 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도는 246중량ppm이었다. 더욱이, 상기 증류물의 상기 메탄술폰산 이온 농도가 10중량ppm 이하로 감소되었다는 것이 밝혀졌다.

<70> 상기 증류 후의 잔류물은 4.0g이었으며, 742중량ppm의 지르코늄 농도와 39.7중량%의 메탄술폰산 이온 농도를 갖는다.

<71> 상기 수득된 고순도의 테트라키스(디에틸아미도)하프늄의 수율은 733중량ppm의 지르코늄 농도를 갖는 미정제된 테트라키스(디에틸아미도)하프늄을 기준으로 하여 58중량% 이었다.

<72> 실시예 12

<73> 500ml의 5구 유리플라스크에 분말 적하깔대기, 환류콘덴서, 온도계 및 교반기를 장착하고, 이어서 그 내부의 공기를 질소가스로 대체시켰다. 이 플라스크에 3,129중량ppm의 지르코늄 농도를 갖는 미정제된 테트라키스(디에틸아미도)하프늄($\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$) 100.0g(214mmol)을 충전시키고, 이어서 0℃로 냉각시키고, 계속해서 벤젠술폰산($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$) 16.5g(104mmol)을 상기 분말 적하깔대기로부터 방울방울 적하시키는 방식(dropwise)법으로 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 적하 후, 온도를 20℃로 상승시켜 1시간 동안 교반하였다. 그 반응용액을 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여 증류물 70.5g을 수득하였다. $^1\text{H-NMR}$ 에 의하여 상기 증류물이 주성분으로서 테트라키스(디에틸아미도)하프늄($\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$)을 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도를 ICP 분광분석법으로 측정하여, 상기 지르코늄 농도가 3,129중량ppm에서 1,478중량ppm으로 감소되었다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물이 0.1중량%의 벤젠술폰산 이온 농도를 갖는다는 것이 이온크로마토그래피로 밝혀졌다. 증류 후, 상기 잔류물은 34.0g이었으며, 6,078중량ppm의 지르코늄 농도와 47.4중량%의 벤젠술폰산 이온농도를 갖는다.

<74> 실시예 13

<75> 환류콘덴서, 온도계 및 교반기가 장착된 500ml의 5구 유리플라스크에 실시예 12에서 수득된 증류물 65.0g을 충전시켰다. 계속해서, 0.1g(1mmol)의 리튬디에틸아미드(LiN(C₂H₅)₂)를 상기 플라스크에 투입하고, 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 그 반응 액체를 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여, 62.3g의 증류물을 수득하였다. ¹H-NMR에 의하여 상기 증류물이 테트라키스(디에틸아미도)haf늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)을 주성분으로 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도는 1,456중량ppm이었다. 더욱이, 상기 증류물의 상기 벤젠술폰산 이온 농도가 10중량ppm 이하로 감소되었다는 것이 밝혀졌다.

<76> 증류 후의 잔류물은 1.8g이었으며, 2,874중량ppm의 지르코늄 농도와 3.5중량%의 벤젠술폰산 이온 농도를 갖는다.

<77> 상기 수득된 고순도의 테트라키스(디에틸아미도)haf늄의 수율은 3,129중량ppm의 지르코늄 농도를 갖는 미정제된 테트라키스(디에틸아미도)haf늄을 기준으로 하여 67중량%이었다.

<78> 실시예 14

<79> 500ml의 5구 유리플라스크에 분말 적하깔대기, 환류콘덴서, 온도계 및 교반기를 장착하고, 이어서 그 내부의 공기를 질소가스로 대체시켰다. 이 플라스크에 3,129중량ppm의 지르코늄 농도를 갖는 미정제된 테트라키스(디에틸아미도)haf늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄) 100.0g(214mmol)을 충전시키고, 이어서 0℃로 냉각시키고, 계속해서 메탄술폰산 무수물(CH₃SO₂)₂O) 18.0g(104mmol)을 상기 분말 적하깔대기로부터 방울방울 적하시키는 방식(dropwise)법으로 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 적하 후, 온도를 20℃로 상승시켜 1시간 동안 교반하였다. 그 반응용액을 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여 증류물 69.0g을 수득하였다. ¹H-NMR에 의하여 상기 증류물이 주성분으로서 테트라키스(디에틸아미도)haf늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)을 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도를 ICP 분광분석법으로 측정하여, 상기 지르코늄 농도가 3,129중량ppm에서 639중량ppm으로 감소되었다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물이 1.7중량%의 메탄술폰산 이온 농도를 갖는다는 것이 이온크로마토그래피로 밝혀졌다. 증류 후, 상기 잔류물은 35.0g이었으며, 7,580중량ppm의 지르코늄 농도와 25.0중량%의 메탄술폰산 이온농도를 갖는다.

<80> 실시예 15

<81> 환류콘덴서, 온도계 및 교반기가 장착된 500ml의 5구 유리플라스크에 실시예 14에서 수득된 상기 증류물 65.0g을 충전시켰다. 1.8g(23mmol)의 리튬디에틸아미드(LiN(C₂H₅)₂)를 상기 플라스크에 투입하고, 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 그 반응 액체를 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여, 62.3g의 증류물을 수득하였다. ¹H-NMR에 의하여 상기 증류물이 테트라키스(디에틸아미도)haf늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)을 주성분으로 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도는 610중량ppm이었다. 더욱이, 상기 증류물 중, 메탄술폰산 이온 농도가 10중량ppm 이하로 감소되었다는 것이 밝혀졌다.

<82> 증류 후의 잔류물은 1.8g이었으며, 1,910중량ppm의 지르코늄 농도와 45.1중량%의 메탄술폰산 이온 농도를 갖는다.

<83> 상기 수득된 고순도의 테트라키스(디에틸아미도)haf늄의 수율은 3,129중량ppm의 지르코늄 농도를 갖는 미정제된 테트라키스(디에틸아미도)haf늄을 기준으로 하여 68중량%이었다.

<84> 실시예 16

<85> 500ml의 5구 유리플라스크에 적하깔대기, 환류콘덴서, 온도계 및 교반기를 장착하고, 이어서 그 내부의 공기를 질소가스로 대체시켰다. 이 플라스크에 900중량ppm의 지르코늄 농도를 갖는 미정제된 테트라키스(디에틸아미도)haf늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄) 100.0g(214mmol)을 충전시키고, 이어서 0℃로 냉각시키고, 계속해서 트리플루오로메탄술폰산(CF₃SO₃H) 3.5g(23mmol)을 상기 적하깔대기로부터 방울방울 적하시키는 방식(dropwise)법으로 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 적하 후, 온도를 20℃로 상승시켜 1시간 동안 교반하였다. 그 반응용액을 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여 증류물 95.8g을 수득하였다. ¹H-NMR에 의하여 상기 증류물이 주성분으로서 테트라키스(디에틸아미도)haf늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)을 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물의

상기 지르코늄 농도를 ICP 분광분석법으로 측정하여, 상기 지르코늄 농도가 900중량ppm에서 492중량ppm으로 감소되었다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물이 1.6중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온 농도를 갖는다는 것이 이온크로마토그래피로 밝혀졌다. 증류 후, 상기 잔류물은 6.5g이었으며, 6,591중량ppm의 지르코늄 농도와 28.5중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온농도를 갖는다.

<86> 실시예 17

<87> 적하깔대기, 환류콘덴서, 온도계 및 교반기가 장착된 500ml의 5구 유리플라스크에 실시예 16에서 수득된 상기 증류물 90.0g을 충전시키고, 0℃로 냉각시키고, 계속해서, 3.1g(21mmol)의 트리플루오로메탄술폰산(CF₃SO₃H)을 상기 적하깔대기로부터 방울방울 적하시키는 방식(dropwise)법으로 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 적하 후, 온도를 20℃로 상승시켜 1시간 동안 교반하였다. 그 반응용액을 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여 증류물 83.9g을 수득하였다. ¹H-NMR에 의하여 상기 증류물이 주성분으로서 테트라키스(디에틸아미도)하프늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)을 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도를 ICP 분광분석법으로 측정하여, 상기 지르코늄 농도가 163중량ppm으로 감소되었다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물이 1.7중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온 농도를 갖는다는 것이 이온크로마토그래피로 밝혀졌다. 증류 후, 상기 잔류물은 7.2g이었으며, 4,250중량ppm의 지르코늄 농도와 41.1중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온농도를 갖는다.

<88> 실시예 18

<89> 적하깔대기, 환류콘덴서, 온도계 및 교반기가 장착된 500ml의 5구 유리플라스크에 실시예 17에서 수득된 상기 증류물 80.0g을 충전시키고, 0℃로 냉각시키고, 계속해서, 2.8g(19mmol)의 트리플루오로메탄술폰산(CF₃SO₃H)을 상기 적하깔대기로부터 방울방울 적하시키는 방식(dropwise)법으로 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 적하 후, 온도를 20℃로 상승시켜 1시간 동안 교반하였다. 그 반응용액을 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여 증류물 71.4g을 수득하였다. ¹H-NMR에 의하여 상기 증류물이 주성분으로서 테트라키스(디에틸아미도)하프늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)을 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도를 ICP 분광분석법으로 측정하여, 상기 지르코늄 농도가 48중량ppm으로 감소되었다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물이 1.4중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온 농도를 갖는다는 것이 이온크로마토그래피로 밝혀졌다. 증류 후, 상기 잔류물은 9.6g이었으며, 997중량ppm의 지르코늄 농도와 31.5중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온농도를 갖는다.

<90> 실시예 19

<91> 적하깔대기, 환류콘덴서, 온도계 및 교반기가 장착된 500ml의 5구 유리플라스크에 실시예 18에서 수득된 상기 증류물 65.0g을 충전시키고, 0℃로 냉각시키고, 계속해서, 2.3g(15mmol)의 트리플루오로메탄술폰산(CF₃SO₃H)을 상기 적하깔대기로부터 방울방울 적하시키는 방식(dropwise)법으로 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 적하 후, 온도를 20℃로 상승시켜 1시간 동안 교반하였다. 그 반응용액을 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여 증류물 60.2g을 수득하였다. ¹H-NMR에 의하여 상기 증류물이 주성분으로서 테트라키스(디에틸아미도)하프늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)을 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도를 ICP 분광분석법으로 측정하여, 상기 지르코늄 농도가 20중량ppm으로 감소되었다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물이 1.5중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온 농도를 갖는다는 것이 이온크로마토그래피로 밝혀졌다. 증류 후, 상기 잔류물은 4.6g이었으며, 413중량ppm의 지르코늄 농도와 47.3중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온농도를 갖는다.

<92> 실시예 20

<93> 적하깔대기, 환류콘덴서, 온도계 및 교반기가 장착된 500ml의 5구 유리플라스크에 실시예 19에서 수득된 상기 증류물 55.0g을 충전시키고, 0℃로 냉각시키고, 계속해서, 2.0g(13mmol)의 트리플루오로메탄술폰산(CF₃SO₃H)을 상기 적하깔대기로부터 방울방울 적하시키는 방식(dropwise)법으로 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 적하 후, 온도를 20℃로 상승시켜 1시간 동안 교반하였다. 그 반응용액을 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여 증류물 49.7g을 수득하였다. ¹H-NMR에 의하여 상기 증류물이 주성분으로서 테트라키스(디에틸아미도)하프늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)을 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도를 ICP 분광분석법으로 측정하여, 상기 지르코늄 농도가 6중량ppm으로 감소되었다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물이 1.6중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온 농도를 갖는다는 것이 이온크로마토그래피로 밝혀졌다. 증류 후, 상기 잔류물은 5.7g이었으며, 138중량ppm의 지르코늄 농도와 33.2중량%의 트리플루오로메탄술폰산 이온농도를 갖는다.

<94> 실시예 21

<95> 적하깔대기, 환류콘덴서, 온도계 및 교반기가 장착된 500ml의 5구 유리플라스크에 실시예 20에서 수득된 증류물 45.0g을 충전시키고, 0℃로 냉각시키고, 계속해서, 1.6g(11mmol)의 트리플루오로메탄술포산(CF₃SO₃H)을 상기 적하깔대기로부터 방울방울 적하시키는 방식(dropwise)법으로 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 적하 후, 온도를 20℃로 상승시켜 1시간 동안 교반하였다. 그 반응용액을 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여 증류물 40.5g을 수득하였다. ¹H-NMR에 의하여 상기 증류물이 주성분으로서 테트라키스(디에틸아미도)하프늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)을 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도를 ICP 분광분석법으로 측정하여, 상기 지르코늄 농도가 2중량ppm으로 감소되었다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물이 1.6중량%의 트리플루오로메탄술포산 이온 농도를 갖는다는 것이 이온크로마토그래피로 밝혀졌다. 증류 후, 상기 잔류물은 6.8g이었으며, 27중량ppm의 지르코늄 농도와 23.6중량%의 트리플루오로메탄술포산 이온농도를 갖는다.

<96> 실시예 22

<97> 적하깔대기, 환류콘덴서, 온도계 및 교반기가 장착된 500ml의 5구 유리플라스크에 실시예 21에서 수득된 증류물 35.0g을 충전시키고, 0℃로 냉각시키고, 계속해서, 1.2g(8mmol)의 트리플루오로메탄술포산(CF₃SO₃H)을 상기 적하깔대기로부터 방울방울 적하시키는 방식(dropwise)법으로 1시간에 걸쳐 첨가하였다. 적하 후, 온도를 20℃로 상승시켜 1시간 동안 교반하였다. 그 반응용액을 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여 증류물 31.1g을 수득하였다. ¹H-NMR에 의하여 상기 증류물이 주성분으로서 테트라키스(디에틸아미도)하프늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)을 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도를 ICP 분광분석법으로 측정하여, 상기 지르코늄 농도가 0.8중량ppm으로 감소되었다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물이 1.5중량%의 트리플루오로메탄술포산 이온 농도를 갖는다는 것이 이온크로마토그래피로 밝혀졌다. 증류 후, 상기 잔류물은 3.5g이었으며, 11중량ppm의 지르코늄 농도와 34.2중량%의 트리플루오로메탄술포산 이온농도를 갖는다.

<98> 실시예 23

<99> 환류콘덴서, 온도계 및 교반기가 장착된 500ml의 5구 유리플라스크에 실시예 22에서 수득된 상기 증류물 25.0g을 충전시켰다. 계속해서, 1.0g(13mmol)의 리튬디에틸아미드(LiN(C₂H₅)₂)를 상기 플라스크에 투입하고, 상온에서 1시간 동안 교반시켰다. 그 반응 액체를 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여, 24.5g의 증류물을 수득하였다. ¹H-NMR에 의하여 상기 증류물이 테트라키스(디에틸아미도)하프늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)을 주성분으로 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도는 0.7중량ppm이었다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 메탄술포산 이온 농도가 10중량ppm 이하로 감소되었다는 것이 밝혀졌다.

<100> 증류 후의 잔류물은 1.3g이었으며, 2.2중량ppm의 지르코늄 농도와 13.2중량%의 메탄술포산 이온 농도를 갖는다.

<101> 상기 수득된 고순도의 테트라키스(디에틸아미도)하프늄의 수율은 900중량ppm의 지르코늄 농도를 갖는 미정제된 테트라키스(디에틸아미도)하프늄을 기준으로 하여 52중량% 이었다.

<102> 비교예

<103> 트리플루오로메탄술포산을 첨가하지 않는 것을 제외하고 상기 실시예 1을 반복하였다. 실제로, 1,000중량ppm의 지르코늄 농도를 갖는 미정제된 테트라키스(디에틸아미도)하프늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄) 100g을 0.12kPa 하, 125℃에서 증류하여 증류물 98g을 수득하였다. ¹H-NMR에 의하여 상기 증류물이 주성분으로서 테트라키스(디에틸아미도)하프늄(Hf[N(C₂H₅)₂]₄)을 함유한다는 것이 밝혀졌다. 더욱이, 상기 증류물 중, 상기 지르코늄 농도는 ICP 분광분석법에 의하여 950중량ppm이 되는 것으로 밝혀졌다.

발명의 효과

<104> 따라서 본 발명은 반도체 제조에서 막 형성 원료물질로 바람직한 하프늄 착물로서, 고순도 하프늄아미드의 제조 방법을 제공하는 효과가 있다.