

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ C07F 5/06	(45) 공고일자 2001년01월15일	(11) 등록번호 10-0279067	(24) 등록일자 2000년10월26일
(21) 출원번호 10-1998-0014522	(65) 공개번호 특1999-0080919	(43) 공개일자 1999년11월15일	
(22) 출원일자 1998년04월23일			
(73) 특허권자 주식회사유피케미칼 신현국			
(72) 발명자 신현주			
	경기도 평택시 칠괴동 576-2		
	서울특별시 양천구 신정동 327 목동 신시가지아파트 1303-405		
	신현국		
(74) 대리인	경기도 수원시 팔달구 매탄동 1162 임광아파트 10-703		
	특허법인 엘엔케이 강석주, 특허법인 엘엔케이 김현철, 특허법인 엘엔케이 이상호, 특허법인 엘엔케이 오종근, 특허법인 엘엔케이 이현수, 특허법인 엘엔케이 박희식		

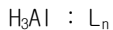
심사관 : 이재웅

(54) 화학증착용알루미늄화합물및그제조방법

요약

본 발명은 반도체 소자의 배선재료로 쓰이는 알루미늄 금속 박막을 화학 증착법에 의해 실리콘 기판상에 증착시키는데 사용되는 전구체 화합물과 그 화합물의 제조 방법 및 그 화합물을 이용하여 실리콘 기판에 알루미늄 박막을 증착시키는 방법에 관한 것으로, 본 발명은 하기의 화학식 1로 정의되는 유기 금속 착물 및 그 제조 방법을 제공한다.

화학식 1



상기 화학식 1에서 L은 헤테로 사이클릭 아민 중 알킬 아지리딘(aziridine), 알킬 아제티딘(azetidine), 알킬 피롤리딘(pyrrolidine), 알킬 피페리딘(piperidine), 알킬 헥사메칠렌이민(hexamethyleneimine), 알킬 헵타메칠렌이민(heptamethyleneimine), 알킬 모폴린(morpholine), 1,4-디알킬피페라진(piperazine) 과 싸이오펜(thiophene), 싸이오피란(thiopyran)중에서 선택되며, n은 1 또는 2의 정수이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체 소자의 배선재료로 쓰이는 알루미늄 박막의 증착 공정에 사용하고자 하는 전구체 화합물인 알루미늄화합물 및 그 화합물의 제조 방법과 이를 이용한 알루미늄 박막의 증착에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 실리콘과 같은 기판상에 형성되어 있는 확산 방지막 또는 접착막 위에 알루미늄 금속 박막층을 형성 시켜주기 위한 화합물 및 그 화합물의 제조방법과 이를 이용한 금속박막 증착법을 제공하고자 하는 것이다.

반도체의 산업분야에서 신기술 및 재료의 개발은 반도체 집적회로와 같은 소자의 미세화, 고 신뢰화, 고 속화, 고 기능화, 고 집적화 등을 실현 가능하게 하여 왔으며, 이러한 반도체 소자 제조기술의 발달과 함께 보다 나은 성능을 갖는 기억소자(DRAM : Dynamic Random Access Memory)의 개발은 급속도로 발전을 이루어 현재는 64메가디램(mega DRAM)이 양산되고 있는 실정이고, 향후 2000년대에 이르러서는 차세대 반도체라 일컫는 256메가급 이상의 기억소자 뿐만 아니라, 1G(giga), 4G 등 고 기억량에 해당하는 기억 소자의 양산과 개발이 이루어 질 것으로 전망된다.

이들 높은 기억량을 갖는 차세대 기억소자의 제조는 기억소자 제조회로의 미세화에 의하여 달성되는 것으로 선폭이 0.25, 0.18 및 0.15 μ m로 점차 좁아짐으로 가능하게 된다.

이와같이 회로 선폭이 좁아짐에 따라 알루미늄과 같은 배선재료를 사용하는 반도체 기억소자에 있어 배선을 위한 증착은 현재 사용되는 금속 배선의 증착방식, 즉, 금속 그 자체를 사용하여 원하는 박막을 증착하는 스퍼터링(Sputtering) 방식으로는 제조 공정 기술의 사용에 한계를 나타낸다.

현재 64메가디램(M DRAM) 제조에 사용되는 알루미늄(Al) 금속배선은 원하는 알루미늄금속 타겟(target)을 사용하여 알루미늄배선을 증착하는 스퍼터(Sputter)방식에 절대적으로 의존하고 있으나, 차세대급 기

역소자에 있어서는 앞서 언급한 바와 같이 회로 선폭이 0.25 μ m이하가 되어 금속배선 증착은 컨택(contact)이나 비아(Via)의 단차비(aspect ratio : depth/diameter)가 크기 때문에 스퍼터 방식을 증착 공정으로 사용하는 것이 부적합 할 것으로 예상되고 있다.

이를 극복하는 방식으로 높은 계단 피복성(step coverage)의 장점을 보여 줌으로서 높은 단차비를 갖는 컨택/비아홀(contact/via hole)의 메공공정에 유리한 화학증착(CVD ; Chemical Vapor Deposition)방식을 사용한 알루미늄 배선공정이 오랫동안 연구되어 왔다.

이와 같은 연구의 결실로서 차세대급 기억소자 제조를 위한 알루미늄배선 증착공정은 알루미늄(Al)-CVD 방식에 의해 이루어질 수 있는 기반이 마련되었으며, CVD법의 사용이 절대적으로 고려되고 있다.

화학증착법을 이용한 Al 박막의 증착에는 원전적 재료로서 전구체(Precursor)라 칭하는 알루미늄화합물을 사용하며, 화합물을 사용하여 금속 박막을 증착하는 공정에 있어 전구체 화합물의 특성 및 선정은 CVD 공정의 성패를 좌우하는 매우 중요한 요소이기 때문에 공정의 투입에 앞서 절대적 전구체의 개발 및 선정은 첫 번째로 고려되는 사항 중 하나이다.

이러한 전구체 역할의 중요성에도 불구하고 CVD법을 이용한 금속 박막 증착 공정의 개발이 차세대 기억소자 개발 계획과 함께 최근에 와서야 반도체산업 분야에서 요구되어 왔기 때문에 상대적으로 Al-CVD를 위한 절대적 전구체 개발이 늦어지게 된 것이다.

초창기의 Al-CVD에 관한 연구는 1980년대에 미국 및 일본에서 상업적으로 널리 사용되는 알킬알루미늄 화합물을 사용하여 진행되었으며, 대표적인 이들 알킬 알루미늄화합물로는 화학식 Al(CH₃)₃로 표기되는 트리메틸알루미늄(trimethylaluminum)과 화학식[(CH₃)₂CHCH₂]₃Al로 표기되는 트리이소부틸알루미늄(triisobutylaluminum) 화합물이 주로 사용되었다.

이후 90년대에 들어서면서 알루미늄 박막의 화학 증착용 전구체 화합물은 크게 일본을 중심으로 하여 화학식 [(CH₃)₂AlH]₂로 표기되는 디메틸알루미늄하이드라이드(Dimethyl Aluminum Hydride)와 미국을 중심으로 한 화학식 H₃Al : N(CH₃)₂C₂H₅로 표기되는 디메틸에틸아민알렌(Dimethylethylaminealene)이 Al-CVD용 전구체화합물로서 대변되어 왔다.

상기 화합물 중에서 특히 디메틸에틸아민알렌은 1989년 미국의 미니아 폴리스 소재 미네소타 대학교의 웨인 글레드펠터(Wayne Gladfelter) 교수가 1960년 미국의 유명한 화학회지인 저널오브아메리카케미칼사이어티(Journal of America Chemical Society)를 통하여 Ruff, J.K. 와 Hawthorne, M.F.가 발표한 알루미늄트리하이드라이드(AlH₃) 화합물과 알킬아민의 착화합물 중에서 개발되지 않았던 디메틸에틸아민(N(CH₃)₂C₂H₅)의 착화합물을 합성함으로써 발명되었다.

이 디메틸에틸아민알렌은 1991년 9월 5일에 미국 특허청에 출원되어 1993년 5월 2일자로 미국 특허번호 제5,191,099호로 웨인 글레드펠터 교수에 의하여 Al-CVD용 전구체 화합물로 특허로서 취득하였다.

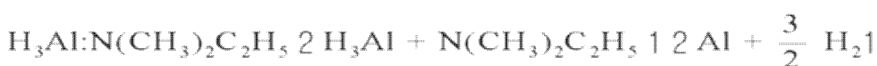
그 외의 화합물로 디메틸알루미늄하이드라이드, 트리메틸알루미늄 및 트리이소부틸알루미늄 등의 화합물은 이들이 매우 오래전에 개발되어 1950년대 부터 여러 분야에 사용되어 왔으며, 대표적으로 디메틸알루미늄하이드라이드는 미국의 화학회지(Journal of America Chemical Society 1953, 75, 835에 wartik, T와 Schlesinger)에 의해 발표되었고 트리메틸알루미늄 및 트리이소부틸알루미늄은 이보다 훨씬 이전에 알려져 있었다.

그러나 상기에서 소개된 알루미늄-CVD에 사용되어온 이들 화합물은 각각 몇가지 전구체로서의 문제점을 안고 있다. 1990년대 이전에 알루미늄-CVD 전구체로 주로 사용되어 온 트리메틸알루미늄 및 트리이소부틸알루미늄 화합물은 산업 분야의 여러 목적으로 사용되었기 때문에 오래전 부터 상업화되어 사용되어온 관계로 시중에서 용이하게 또 저렴한 가격으로 구할 수 있으며, 상온에서 액체 상태로 존재하는 등의 장점을 갖추고 있으나, 박막의 증착온도가 300 $^{\circ}$ C 이상 400 $^{\circ}$ C 근처의 고온에서 박막 증착이 이루어지기 때문에 증착공정이 어려워지고, 고온 증착은 알루미늄 박막내의 전기 저항도를 높이는 결과를 가져오는 원치 않는 불순물인 탄소를 포함하게 되는 치명적인 단점을 내포하기도 한다.

이와 같은 문제를 해결하기 위하여 일본을 중심으로 하여 디메틸알루미늄하이드라이드 화합물을 전구체로 사용하는 알루미늄-CVD공법에 대한 공정 및 기술 개발이 1980년대 초반에 시작되었으며, 상기 화합물 디메틸알루미늄하이드라이드는 높은 증기압(25 $^{\circ}$ C에서 2torr)을 갖고 있어 증착 속도가 높고, 상온에서 무색 액체상태인 화합물로 고순도의 알루미늄 박막을 증착할 수 있다고 하는 장점을 가지고 있으나, 상기 디메틸알루미늄하이드라이드는 알킬알루미늄 계열의 화합물로서 공기와 접촉시 폭발적 인화성을 지니고 있어 취급에 어려운 점이 있고, 화합물 제조 공정의 난이도가 높기 때문에 생산성의 저하로 인하여 고가격으로 인한 경제성에서 취약하며, 증착 온도가 260 $^{\circ}$ C~300 $^{\circ}$ C의 비교적 높은 온도에서 이루어지기 때문에 탄소 불순물을 박막의 내부에 내포할 가능성이 비교적 높다고 하는 단점도 함께 가지고 있다.

이에 대한 대안으로 1990년대에는 디메틸알루미늄하이드라이드와 병행하여 알렌(AlH₃)계열 화합물인 디메틸에틸아민알렌이 알루미늄-CVD용 전구체 화합물로서 사용되었으며, 상기 디메틸에틸아민알렌은 아래의 반응식 1과 같은 반응 경로를 거쳐 저온인 100~200 $^{\circ}$ C에서 고순도의 알루미늄 박막을 증착하고, 비교적 높은 증기압(25 $^{\circ}$ C에서 1.5torr)을 갖는 상온에서 무색인 액체 화합물로 기존에 사용되던 디메틸알루미늄하이드라이드에 비하여 인화성이 다소 적으며 단순한 제조 공정에 의하여 제조되는 관계로 경제성이 우수한 장점을 지니고 있다.

반응식 1



그러나, 상기 디메틸에틸아민알렌은 상온에서 또는 증착 공정을 위해 30℃로 가열하는 경우 열적으로 불안정하기 때문에 전구체를 보관하는 용기의 내부에서 서서히 분해되어 반도체 소자의 제조 공정에 적용 시 재현성있는 증착공정의 개발이 어렵고 상온에서 보관이 용이하지 않다고 하는 단점을 지니고 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

따라서 본 발명에서는 Al-CVD용 전구체 화합물의 선행기술의 문제점들 즉 열적 불안정성, 높은 제조 가격, 높은 증착 온도, 폭발적 인화성 등을 극복하고 전구체 화합물의 선택범위를 확장하기 위한 신규의 알루미늄 화합물 및 그 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기 알루미늄(Al) 금속 박막 증착을 위한 기존 전구체들의 장점을 최대한 포괄하며 단점을 최대한 보완할 수 있도록 설계된 새로운 알루미늄 화합물들과 알루미늄 박막 증착을 위한 전구체 화합물로서 하기의 화학식1로 정의되는 화합물을 제공한다.

[화학식 1]



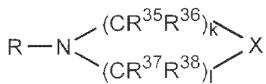
상기 식에서 L은 루이스 염기(Lewis base)로 비공유 전자쌍을 알루미늄 금속 중심에 제공할 수 있는 아민계열 유기 화합물로서 하기의 화학식 2 또는 화학식3의 구조를 갖는 헤테로사이클릭아민(heterocyclic amine)으로서 알킬아지리딘(aziridine), 알킬아제티딘(azetidine), 알킬피롤리딘(pyrrolidine), 알킬피페리딘(piperidine), 알킬헥사메틸렌이민(hexamethyleneimine), 알킬헵타메틸렌이민(heptamethyleneimine), 알킬모폴린(morpholine), 1,4-디알킬피페라진(piperazine)중에서 선택되며, n은 1 또는 2의 정수이다.

화학식 2



상기 화학식2에서 R은 탄소수 1 내지 4의 알킬이며, R' 및 R''는 각각 같거나 다른 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기를 의미하고 m은 2 내지 8의 정수이다.

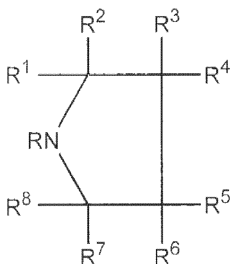
[화학식 3]



상기 화학식3에서 R은 탄소수 1 내지 4의 알킬이며, R³⁵, R³⁶, R³⁷ 및 R³⁸은 각각 같거나 다른 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기를 의미하고, X는 산소 또는 알킬기를 갖는 질소, k 및 l은 1 내지 3의 정수이다.

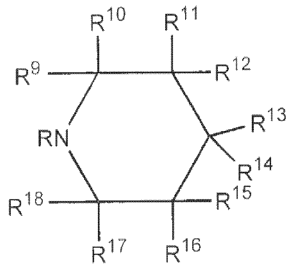
또, 상기 화학식2의 화합물들 중에서 화학식4으로 표기되는 알킬피롤리딘(alkylpyrrolidine), 화학식5으로 표기되는 알킬피페리딘(alkylpiperidine)이 바람직하며, 상기 화학식3의 화합물들 중에서는 화학식6로 표기되는 알킬모폴린(alkylmorpholine), 화학식7로 표기되는 알킬피페라진(alkylpiperazine)중에서 선택되는 것이 바람직하다.

화학식 4



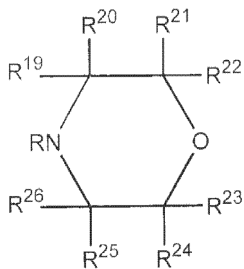
상기 화학식 4에서 R은 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며, R¹ 내지 R⁸은 각각 같거나 다른 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기를 의미한다.

화학식 5



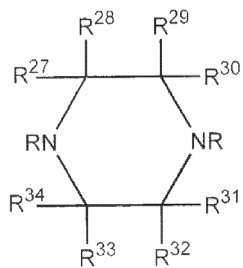
상기 화학식 5에서 R은 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며, R⁹ 내지 R¹⁸은 각각 같거나 다른 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기를 의미한다.

화학식 6



상기 화학식 6에서 R은 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며, R¹⁹ 내지 R²⁶은 각각 같거나 다른 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기를 의미한다.

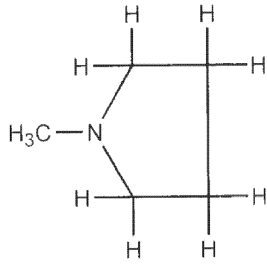
[화학식 7]



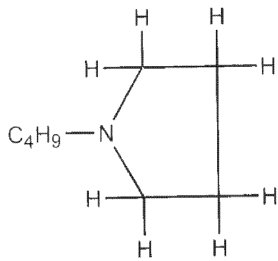
상기 화학식 7에서 R은 탄소수 1 내지 4의 알킬기이며, R²⁷ 내지 R³⁴는 각각 같거나 다른 수소 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기를 의미한다.

상기 화학식2의 화합물 중에서도 루이스 염기가 알킬 피롤리딘으로 분류되며 하기의 화학식 8으로 표기되는 1-메틸피롤리딘, 화학식9로 표기되는 1-부틸피롤리딘, 알킬피페리딘으로 분류되고 화학식 10으로 표기되는 1-메틸피페리딘, 화학식 11로 표기되는 1-에틸피페리딘, 알킬모폴린으로 분류되고 화학식 12으로 표기되는 4-메틸모폴린, 화학식 13으로 표기되는 4-에틸모폴린, 알킬피페라진으로 분류되고 화학식 14로 표기되는 1,4-디메틸피페라진인 알렌화합물을 화학증착법에 의한 알루미늄 박막의 증착을 위한 전구체로 사용하는 것이 바람직하다.

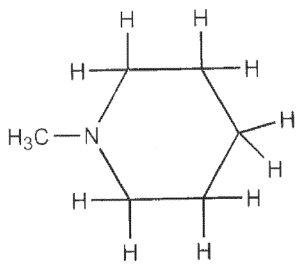
화학식 8



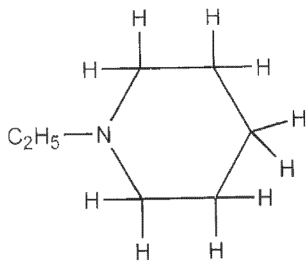
화학식 9



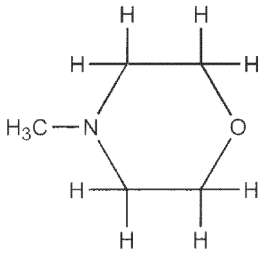
화학식 10



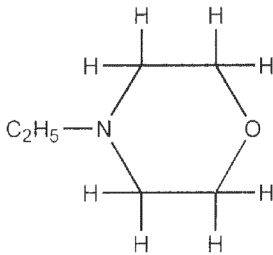
화학식 11



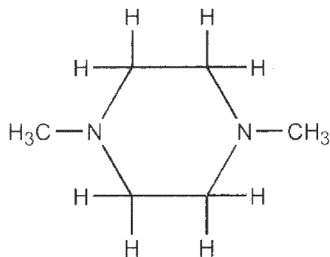
화학식 12



화학식 13



화학식 14



상기의 화학식1로 정의되는 알루미늄 박막 증착을 위한 알루미늄화합물은 하기의 반응식 2에 나타나 있는 바와 같이 할로겐화 금속염인 염화알루미늄 분말과 수소화리튬 알루미늄(LiAlH₄) 분말이 혼합되어 있는 반응 용기에 헥산 또는 펜탄 용매를 넣어 혼합분말의 부유물을 만든후 상온에서 알킬 피롤리딘, 알킬 피페리딘, 알킬 모폴라딘 및 알킬 피페라진 등과 같은 루이스 염기 L을 첨가하여 반응시키면 상기 화학식 1의 본 발명 화합물은 용이하게 제조될 수 있다.

[반응식 1]

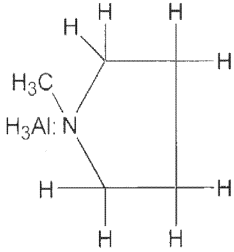


상기 반응식 2에서 L은 루이스염기를 의미하는 것으로 n은 1 또는 2의 정수로서 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

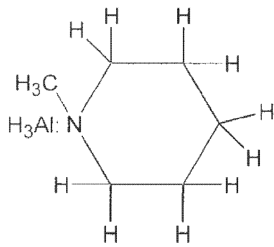
이들 중 알킬 피롤리딘에 속하는 1-메틸피롤리딘 및 알킬 피페리딘에 속하는 1-메틸피페리딘을 루이스 염기로 사용한 화합물이 특히 이를 위한 전구체로 사용이 적합하다.

따라서 반도체 소자에 있어서 배선재료로 사용되고 있는 알루미늄 박막의 화학 증착용 전구체인 하기의 화학식 15의 화합물과 화학식 16의 화합물을 중심으로 하여 본 발명을 보다 상세히 기술하고자 한다.

화학식 15



화학식 16

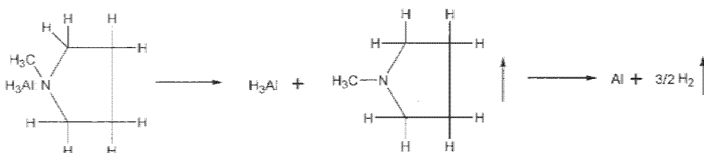


본 발명에서 상기 화학식15의 화합물은 1-메틸피롤리딘알렌, 상기 화학식16의 화합물은 1-메틸피페리딘알렌으로 각각 명명되는 것으로서 상기의 화합물들을 알루미늄(Al) 박막의 증착을 위한 전구체로 사용함에 있어서의 효과는 다음과 같다.

첫째, 이들 화합물은 알루미늄 박막 증착용 전구체 화합물로 널리 알려진 디메틸에틸아민알렌의 알루미늄 박막 증착 반응 경로와 같이 하기의 단계를 거쳐 알루미늄 박막을 증착하게 됨으로서 불순물을 내포하지 않은 고순도의 알루미늄 박막 증착을 100℃ 에서 200℃사이의 저온에서 증착이 가능하게 하여 준다.

1-메틸피롤리딘알렌의 증착에 관한 반응기구는 하기의 반응식 3과 같다.

반응식 3



상기의 반응식 3에서 발생하는 1-메틸피롤리딘 및 H₂는 박막 증착온도에서 모두 분해되지 않는 휘발성 부산물로서 알루미늄 박막 및 증착되는 실리콘 기판으로부터 깨끗이 제거되는 것으로, 1-메틸피롤리딘알렌의 증착에 의한 반응기구를 살펴보면, 상기 반응식3의 전단계에서 전구체 화합물인 가스상태의 1-메틸피롤리딘알렌은 반응기의 내부로 진입되어 기판의 표면에 기체상태로 흡착되고 기판의 표면에 흡착된 1-메틸피롤리딘알렌으로 부터 루이스염기인 1-메틸피롤리딘이 가스상태로 해리되고 이어서, 1-메틸피롤리딘이 해리되고 남아 있는 알렌(AlH₃)로 부터 수소를 제거하여 줌으로서 알루미늄 박막이 기판상에 증착하게 되는 것이다.

이때 상기 반응식3에 나타나 있는 바와 같이 기판의 표면에 흡착된 1-메틸피롤리딘 알렌으로 부터 루이스염기인 1-메틸피롤리딘이 가스상태로 해리되는 단계는 속도를 결정하여 주는 단계로서 루이스염기인 1-메틸피롤리딘이 가스상태로 얼마나 원활히 해리가 진행할 수 있는냐에 따라 저온 증착이 가능한지 여부를 판가름하여 주게 되는 것이다.

기존 화합물 디메틸알루미늄하이드라이드 및 트리이소부틸알루미늄, 트리메틸알루미늄을 사용한 알루미늄의 박막 증착 온도가 250℃~400℃인 것에 비하여 본 발명의 화합물중의 하나인 1-메틸피롤리딘알렌은 높은 증착속도로 저온인 100℃에서 200℃사이의 온도에서 알루미늄 박막을 증착시킬 수 있다.

저온에서 알루미늄 박막을 증착시키는 기술은 다층 배선 금속증착을 요하는 반도체 소자의 제조공정 중 상부층 금속 증착시 층간 확산을 방지할 수 있기 때문에 매우 중요한 의미를 지니게 되는 것이다.

상기 반응 기구에서 알 수 있는 바와 같이 1-메틸피롤리딘알렌의 반응경로에서 부산물로 1-메틸피롤리딘 가스와 수소(H₂) 가스가 발생하게 되고, 발생된 수소가스는 기체상태서로 증착되어지는 박막으로 부터 용이하게 제거되며, 1-메틸피롤리딘은 증착온도의 범위에서 더 이상의 분해가 이루어지지 않고 기체상태로 제거되기 때문에 불순물인 탄소 또는 질소를 내포하기 않는 고순도의 알루미늄 박막 증착이 이루어지게 된다.

박막 내부로의 불순물이 침투되는 경우는 낮은 전기 저항도를 요하는 알루미늄 금속 배선의 전기 저항도를 높여 신호 전달 속도를 감소시키기 때문에 고순도의 박막 증착은 알루미늄 박막 증착에 있어 매우 중요한 의미를 부여하는 것이다.

본 발명자에 의해 개발된 이들 화합물은 본 발명과 유사한 화합물로서 1990년대에 들어 알루미늄 박막 증착용 전구체로 널리 사용되어온 디메틸에틸아민알렌의 단점인 열에 대한 불안정성(상온 장기보관시 분해) 면에서 개선을 이루어 전구체 보관용기인 버블러(bubbler)에서 증착에 충분한 증기압을 얻기 위하여 화합물 1-메틸피롤리딘알렌을 45℃까지 가열(실제 공정온도는 25℃~30℃)하여도 분해가 발생되지 않는 특성을 지니고 있다.

이러한 특성은 이들 화합물을 반도체 소자의 제조 공정에 적용시 제조에 있어서 매우 중요한 사항인 재현성있는 알루미늄 박막 증착 공정의 개발을 가능하게 하여주며 상온 장기 보관을 용이하게 하여 주는 장점이 되는 것이다.

일반적으로 기존의 알루미늄 CVD전구체 화합물로 사용되는 디메틸에틸아민알렌 및 트리메틸알루미늄, 디메틸알루미늄하이드라이드 등은 물 또는 공기와 접촉시 폭발적으로 인화성을 보이는데 반하여 본 발명의 화합물은 인화성은 있으나 폭발적이지 않고 다소 인화성이 감소됨으로 취급에 있어 화재 및 인사사고에 대한 위험적 요인을 격감하여 주고 더불어 제조 단가적인 면에서도 디메틸알루미늄하이드라이드에 비해 월등히 저렴한 제조공정에 의하여 제조될 수 있어 경제성 또한 우수한 알루미늄 화학 증착용 전구체 화합물로 기대된다.

또한, 본 발명 화합물은 상온에서 액체상으로 존재하는 전구체로서 버블러를 사용하는 화학증착법을 이용한 박막의 증착공정에 있어 공정의 재현성과 직접 관련되는 전구체 화합물의 전달 속도 조절에 용이함을 보여줄 뿐만 아니라, 이와 더불어 화학증착법을 사용한 박막증착에 있어 전구체 화합물 전달의 다른 방식인 직접 액체 주입기(direct liquid injector)나 액체 전달기구(liquid delivery system)의 사용역시 가능하게 하여 좀더 공정 개발을 보다 폭 넓게 하여 주는 장점도 함께 지니고 있다.

이에 더하여 본 발명자는 상기의 화합물을 이용한 부가적 발명으로 액체 주입기(direct liquid injector)나 액체 전달기구(liquid delivery system)와 함께 액체 화합물 이송장치에 적용시 보다 유리한 알루미늄 박막 증착을 위한 전구체 화합물 용액을 개발하게 되었다.

상기 액체화합물 이송장치에 적용되는 알루미늄 박막 증착을 위한 전구체화합물 용액의 용매로는 헤테로 사이클릭아민이 사용되며, 헤테로 사이클릭 아민들 중에서도 특히 1-메틸피롤리딘, 1-부틸피롤리딘, 1-메틸피페리딘, 1-에틸피페리딘, 4-메틸모폴린, 4-에틸모폴린, 1,4-디메틸피페라진 등의 용매가 사용될 수 있고, 용질로는 본 발명에서 개발된 상기의 화학식1로 정의되는 화합물들이 사용될 수 있으며, 이들 용매와 용질은 여러 가지의 형태로 조합하여 사용되고, 이들 알루미늄 화합물 용액은 알루미늄 박막 증착에 또한 매우 효과적인 전구체로 사용될 수 있다.

알루미늄 박막 증착을 위한 전구체로서 본 발명 용액이 기존의 전구체 용액에 대한 이점으로는 본 발명 용액은 알루미늄 박막의 화학 증착에 있어 전구체 선택의 폭을 확장시킴으로서 새로운 공정개발을 가능하게 할 것이다.

본 발명의 상기 화학식 1의 새로운 화합물들과 새로운 용액 제조에 사용한 헤테로 사이클릭 아민을 이용한 새로운 전구체 화합물 용액들은 본 발명의 화학식1의 화합물을 수분이 없는 정제된 용매인 상기 여러 헤테로 사이클릭 아민, 루이스염기에 용해함으로써 제조될 수 있으며, 반응이 전과정은 공기와의 접촉에 의한 화합물 변질을 방지하여야 하므로 불활성가스인 질소 또는 아르곤 기류하에서 진행하여야 한다.

본 발명의 화합물 및 화합물 용액의 제조 방법에 대하여 하기의 실시예를 통하여 좀더 상세하게 설명하기로 한다.

[실시예 1]

1-메틸피롤리딘알렌의 합성

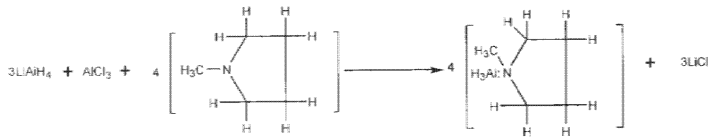
염화알루미늄 67g(0.5몰)과 수소화리튬알루미늄 65g(1.7몰)이 더하여진 혼합 분말의 핵산 부유용액에 질소가스의 기류하에서 무색의 1-메틸피롤리딘 170g(2.0몰)을 상온에서 적가하면서 교반하여 준다. (이때 발생되는데 반응열은 미열이기 때문에 위험하지 않고 또한 반응의 효과적 진행에 도움을 주기 때문에 반응용기는 냉각시키지 않는다) 화합물 1-메틸피롤리딘의 첨가가 종료된 후, 반응을 완결시키기 위하여 혼합물을 실온에서 약 5시간 동안 교반하여 주면 점차적으로 고체 부유물이 액체 반응생성물인 1-메틸피롤리딘알렌 화합물과 함께 약간의 몽침 현상을 보이며 반응용기의 아래면에 가라 앉으며 그 위에 1-메틸피롤리딘알렌 화합물이 마치 가라앉아있는 기름처럼 띠를 이루며 생성된다.

반응이 완료된 본 발명의 1-메틸피롤리딘알렌을 함유하는 혼합물로부터 1-메틸피롤리딘알렌을 분리하기 위하여 질소 기류하에서 여과하면 무색의 1차 여과액을 얻고 여과기에 걸러진 부산물은 충분한 양의 핵산을 사용하여 2회 행구어 여과하여 2차 여과액을 얻어 최초의 여과액과 합한다. 여과액은 상온(20℃)에서 진공을 이용하여 휘발이 가능한 모든 물질을 제거하여 무색의 액체를 얻는다.

건조된 무색의 여과액을 45℃에서 진공(10⁻² torr)상태를 유지하며 증류하면 얼음으로 냉각된 용기에 무색의 증류액이 응결되고, 무색의 1차 증류액을 40℃에서 같은 방법으로 정제하면 무색의 고순도 1-메틸피롤리딘알렌 화합물 180g을 얻는다.

1-메틸피롤리딘알렌의 제조를 위한 화학반응은 하기의 반응식 4와 같으며, 고순도로 정제된 1-메틸피롤리딘알렌을 수소 핵자기 공명(NMR : Nuclear Magnetic Resonance) 분석에 의해 분석하여 확인한 결과 분석 자료 및 관측된 물성은 하기 표 1과 같다.

반응식 4



[실시예 2]

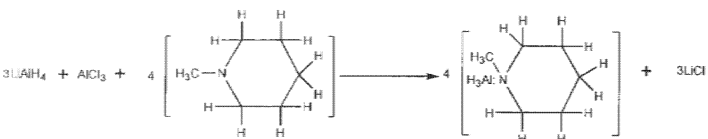
1-메틸피롤리딘알렌의 합성

상기의 실시예 1에서와 동일한 방법으로 제조된 염화알루미늄과 수소화리튬 알루미늄의 헥산 부유용액에 질소가스의 기류하에서 1-메틸피롤리딘 198g(2.0몰)을 상온에서 적가하여 5시간 동안 교반하면 실시예 1과 같이 부유물의 몽침현상과 1-메틸피롤리딘알렌이 가라앉아 있는 용액 띠를 생성하게 된다. 상기 실시예 1과 동일한 여과방법으로 무색의 여과액을 얻은 후 상당량의 헥산 용매를 20℃에서 진공(10⁻² torr)을 이용하여 제거하고 부분적으로 건조된 용액을 -20℃의 냉동실에 하루저녁 보관하면 무색 액체인 1-메틸피롤리딘알렌이 결정화되어 침전된다. 화합물 1-메틸피롤리딘알렌을 얻기 위해 -20℃에서 결정을 제외한 상등액을 제거한 후 상온에서 진공을 이용 건조하여 무색액체 화합물 210g을 얻었다.

건조된 무색 액체 화합물을 45℃에서 진공(10⁻³ torr)을 이용하여 증류하면 드라이아이스 (-78℃)로 냉각된 용기에 무색의 고순도 증류액 1-메틸피롤리딘알렌 155g이 얻어졌다.

1-메틸피롤리딘알렌의 제조를 위한 화학반응은 하기의 반응식 5와 같으며, 합성된 화합물은 수소 핵자기 공명 분석에 의해 확인한 결과 분석자료 및 관측된 특성은 아래 표 1과 같은 것으로 생성된 물질이 1-메틸피롤리딘알렌임을 확인할 수 있었다.

반응식 5



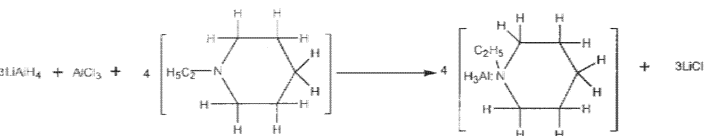
[실시예 3]

1-에틸피롤리딘알렌의 합성

상기의 실시예 1에서와 동일한 방법으로 제조된 염화알루미늄과 수소화리튬알루미늄의 헥산 부유용액에 질소가스 기류하에서 1-에틸피롤리딘 226g(2.0몰)을 상온에서 적가하여 실시예 1에서와 동일한 방법으로 반응을 진행시키고, 상기의 실시예 2에서와 동일한 방법으로 부분적으로 건조된 여과액을 -20℃의 냉동실에 보관하여 결정을 석출시킨 후 증류하여 무색의 고순도 액체 1-에틸피롤리딘알렌 118g을 얻을 수 있었다.

1-에틸피롤리딘알렌의 제조를 위한 화학반응은 하기의 반응식 6과 같으며, 얻어진 화합물을 수소 핵자기 공명 분석에 의해 확인한 결과 분석 자료 및 관측된 물리적 특성은 아래 표 1과 같은 것으로 생성된 물질이 1-에틸 피롤리딘 알렌임을 알 수 있었다.

반응식 6



[실시예 4]

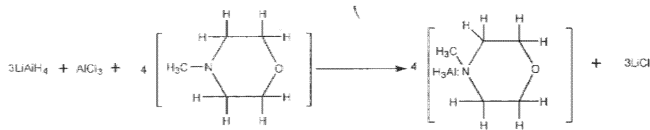
4-메틸모폴린알렌의 합성

상기의 실시예 1에서와 동일한 방법으로 제조된 염화알루미늄과 수소화리튬알루미늄의 헥산 부유용액에

질소가스의 기류하에서 1-메틸모폴린 202g(2몰)을 상온에서 적가하여 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다. 반응의 완결후 실시예 1과 동일하게 합성된 화합물을 분리하여 4-메틸모폴린알렌을 얻었다.

4-메틸모폴린알렌의 제조를 위한 화학반응은 하기의 반응식 7과 같으며, 얻어진 화합물을 수소핵자기 공명분석에 의해 확인한 결과 분석 자료 및 관측된 물리적 특성은 아래 표 1과 같은 것으로 생성된 물질이 4-메틸모폴린알렌임을 알 수 있었다.

반응식 7



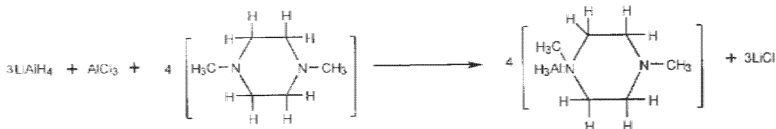
[실시예 5]

1,4-디메틸피페라진알렌의 합성

상기의 실시예 1에서와 동일한 방법으로 제조된 염화 알루미늄과 수소화 리튬 알루미늄의 hexan 부유용액에 질소 기류하에서 1,4-디메틸피페라진 228g(2몰)을 상온에서 적가하여 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다. 반응의 완결 후 실시예 1과 동일하게 합성된 화합물을 분리하여 1,4-디메틸피페라진알렌을 얻었다.

1,4-디메틸피페라진알렌의 제조를 위한 화학반응은 하기의 반응식 8과 같으며, 얻어진 화합물을 수소 핵자기 공명 분석기에 의해 확인한 결과 분석 자료 및 관측된 물리적 특성은 아래 표 1과 같은 것으로 생성된 물질이 1,4-디메틸피페라진알렌임을 확인할 수 있었다.

반응식 8



[표 1]

	화합물	상(20℃)	색	수소 핵자기 공명 분석 (용매C ₆ D ₆ 단위 ppm)
실시예 1	1-메틸피롤리딘알렌	액체	무색	δ 1.40 (m, 4H) δ 2.04 (s, 3H) δ 2.41 (s, br,4H) δ 4.09 (br, 3H)
실시예 2	1-메틸피페리딘알렌	액체	무색	δ 1.04 (p, 2H) δ 1.39 (m, br,4H) δ 2.07 (s, 3H) δ 2.32 (m, br,4H) δ 4.02 (br, 3H)
실시예 3	1-에틸피롤리딘알렌	액체	무색	δ 0.99 (t, 3H) δ 1.16 (m, 4H) δ 1.42 (m, 4H) δ 2.32 (m, 6H) δ 4.12 (br, 3H)
실시예4	4-에틸모폴린알렌	고체	무색	δ 0.87 (t, 3H) δ 2.15 (m, 4H) δ 3.59 (m, 4H) δ 4.21 (br, 3H)
실시예5	1,4-디메틸피페리딘알렌	액체	무색	δ 2.12 (s, 6H) δ 2.50 (br, 4H) δ 4.09(br, 3H)

[실시예 6]

1-메틸피롤리딘알렌의 1-메틸피롤리딘 용액 제조

상기의 실시예 1에서와 동일한 방법으로 얻어진 1-메틸피롤리딘알렌의 액체 화합물 80g에 정제된 1-메틸피롤리딘 20g을 더하여 증으로서 본 발명의 무색 용액을 얻게 된다.

본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 화합물 중 실시예 1에 의하여 제조된 1-메틸피롤리딘알렌, 실시예 2로 부터 제조된 1-메틸피페리딘알렌 및 실시예 6의 방법에 의하여 제조된 1-메틸피롤리딘알렌의 1-메틸피롤리딘 용액을 이용하여 하기와 같이 알루미늄 박막의 증착 시험을 하였다.

[실형예 1]

실시예 1의 방법에 의하여 제조된 1-메틸피롤리딘알렌 및 실시예 2의 방법에 의하여 제조된 1-메틸피페리딘알렌 화합물을 각각 스테인레스 스틸을 재질로한 버블러(bubbler) 용기에 담아 30℃~40℃ 사이의 온도에서 가열하면서 약 100~600scm의 유속을 갖는 아르곤(Ar)가스 또는 질소가스를 전달가스로 사용하여 전구체 화합물을 버블링(bubbling)한다.

버블링으로 부터 기화된 전구체 화합물은 전달가스와 희석하여 40℃~50℃로 가열된 스테인레스 스틸관을 통하여 박막증착을 위한 기판이 놓여있는 반응기 안으로 유입된다. 반응기의 벽면은 유입되는 전구체 화합물의 응축을 방지하기 위하여 40℃~50℃로 가열하였고 2,000° A의 SiO₂ 위에 900° A의 TiO₂ 증착된 실리콘 기판은 100℃~200℃ 기판 온도 범위에서 고순도의 알루미늄 박막을 증착하였다. 증착된 알루미늄 박막은 오거일렉트론스펙트로스코피(Auger electron spectroscopy)를 사용하여 불순물 함량을 측정함으로써 고순도 알루미늄 박막이 증착되었음을 확인하였으며, 면 저항(sheet resistance)의 측정은 4점 탐침기(four point probe)를 사용하였고 증착 실험의 조건과 분석 결과는 하기 표 2에 나타난 바와 같다.

[표 2]

전구체	증착조건		박막	
	증착온도	반응기/전달관 기판온도	증착속도	저항도
1-메틸피롤리딘알렌	30℃~40℃	100℃~200℃	1,500~7,000 °A/min	2.8 ~ 3.5 μΩ·cm
	30℃~40℃	100℃~200℃	저항도	없음(AES에 의함)
	40℃~50℃	100℃~200℃	불순물	TiN위에 좋음
	100℃~200℃	100~600sccm	접착력	양호
	유속	100mtorr~6torr	반사도	
	반응기 압력			
1-메틸피롤리딘알렌	아르곤	아르곤	증착속도	1,300~6,000 °A/min
	30℃~40℃	30℃~40℃	저항도	2.8 ~ 3.5 μΩ·cm
	40℃~50℃	40℃~50℃	불순물	없음(AES에 의함)
	100℃~200℃	100℃~200℃	접착력	TiN위에 좋음
	유속	100~600sccm	반사도	양호
	반응기 압력	100mtorr~6torr		

[실험예 2]

상기 실시예 6의 기술된 방법에 의해 합성된 전구체 화합물 용액을 사용하여 알루미늄 박막 증착을 위한 화학 증착법을 시행하되, 기판은 상기 실험예 1과 동일한 실리콘기판을 사용하였고, 기판 온도는 100~200℃에서 시행하였으며, 반응용기는 한쪽 끝이 막혔고 다른 끝은 진공(10⁻² torr)펌프와 연결된 내경 5cm 길이 30cm인 유리관을 사용하였고 전구체 용액은 2ml를 담을 수 있는 유리용기에 담아 반응용기의 막힌쪽 끝에 놓았고 유리관의 중앙 부분에는 몇 개의 실리콘 박편을 넣었으며 전구체 용액은 45℃로 기판 온도는 100~200℃로 각각 독립된 열선을 사용하여 가열하면서 진공 펌프를 이용하여 10⁻² torr의 압력으로 배기하면서 고순도의 알루미늄 박막을 증착하였다. 증착된 박막은 AES의 4점 탐침기를 사용하여 고순도 알루미늄 박막이 증착되었음을 하기 표 3에 나타난 바와 같이 확인하였으며, 본 발명 용액이 액체 주입기(direct liquid injector)나 액체 전달기구(liquid delivery system)와 같은 액체 전구체 전달 장치에 적합함을 확인하였다.

[표 3]

전구체	증착조건		박막	
	증착온도	반응기/전달관 기판온도	저항도	저항도
1-메틸피롤리딘알렌 이 용해된 1-메틸피롤리딘 용액	45℃	100℃~200℃	2.5 ~ 3.2 μΩ·cm	2.5 ~ 3.2 μΩ·cm
	100℃~200℃	100℃~200℃	불순물	없음(AES에 의함)
	1torr~10 ¹ torr	1torr~10 ¹ torr	접착력	TiN위에 좋음
			증착속도	1,700~5,000 °A/min

발명의 효과

상기의 실험예 1 및 실험예 2로 부터 살펴본 바와 같이 본 발명의 화합물은 박막이 증착되는 기판의 온도를 낮은 증착온도인 100℃~200℃에서 증착을 행할 수 있을 뿐만 아니라, 증착공정의 수행에 있어 알루미늄박막의 실리콘 기판에의 증착속도, 저항도, 불순물, 접착력 반사도가 기존의 화합물에 비하여 우수하고, 액체 주입기(direct liquid injector)나 액체 전달기구(liquid delivery system)를 사용하여 증착을 행할 수 있는 우수한 장점을 지닌다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

화학증착 방식에 의해 고순도 알루미늄 박막을 기판위에 증착시킬 수 있는 하기의 화학식 1 인것을 특징으로 하는 유기금속화합물

[화학식 1]



상기 식에서 L은 루이스 염기(Lewis base)로 비공유 전자쌍을 알루미늄 금속 중심에 제공할 수 있는 아민계열 유기 화합물로서 하기의 화학식 2 또는 화학식3의 구조를 갖는 헤테로사이클릭아민(heterocyclic amine)으로서 알킬아지리딘(aziridine), 알킬아제티딘(azetidine), 알킬피롤리딘(pyrrolidine), 알킬피페리딘(piperidine), 알킬헥사메틸렌이민(hexamethyleneimine), 알킬헵타메틸렌이민(heptamethyleneimine), 알킬모폴린(morpholine), 1,4-디알킬피페라진(piperazine)중

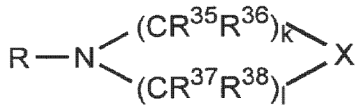
에서 선택되며, n은 1 또는 2의 정수이다.

[화학식 2]



상기 화학식2에서 R은 탄소수 1 내지 4의 알킬이며, R' 및 R''는 각각 같거나 다른 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기를 의미하고 m은 2 내지 8의 정수이다.

화학식 3

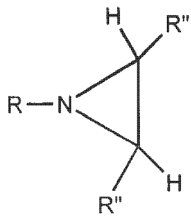


상기 화학식3에서 R은 탄소수 1 내지 4의 알킬이며, R³⁵, R³⁶, R³⁷ 및 R³⁸은 각각 같거나 다른 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기를 의미하고, X는 산소 또는 알킬기를 갖는 질소, k 및 l은 1 내지 3의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 루이스염기인 상기의 화학식2에서 R은 메틸 또는 에틸기이고, R'는 수소이고, R''는 각각 같거나 다른 수소(H) 또는 메틸기로서, m이 2인 하기의 화학식 17인 것을 특징으로 하는 유기금속착화합물.

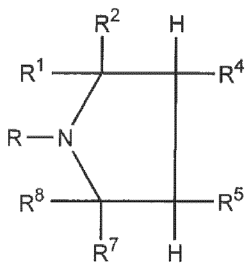
화학식 17



청구항 3

제1항에 있어서, 루이스염기인 상기의 화학식 2가 m이 4인 하기의 화학식 18인 것을 특징으로 하는 유기금속착화합물.

화학식 18

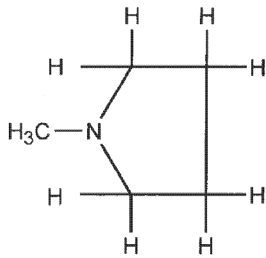


상기의 화학식 18에서 R은 메틸 또는 에틸기이고, R¹, R², R⁴, R⁵, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기를 의미한다.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 화학식 18의 구조를 갖는 알킬피롤리딘의 R¹이 CH₃이고 R², R⁴, R⁵, R⁷ 및 R⁸이 수소인 하기 화학식8의 1-메틸 피롤리딘인 것을 특징으로 하는 유기금속착화합물.

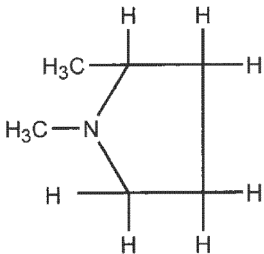
[화학식 8]



청구항 5

제3항에 있어서, 상기 화학식 18의 구조를 갖는 알킬피롤리딘의 R 및 R¹이 CH₃이고 R², R⁴, R⁵, R⁷ 및 R⁸이 수소인 하기 화학식 19의 1,2-디메틸 피롤리딘인 것을 특징으로 하는 유기금속착화합물.

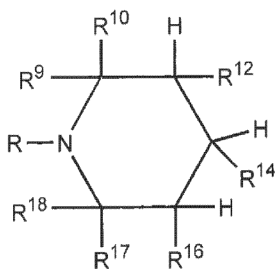
화학식 19



청구항 6

제1항에 있어서, 루이스염기인 상기의 화학식 2에서 m이 5인 하기의 화학식 20인 것을 특징으로 하는 유기금속착화합물.

화학식 20

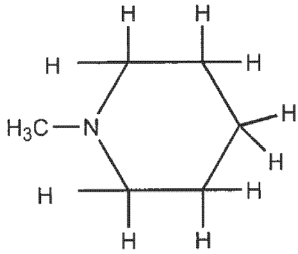


상기 화학식20에서 R은 메틸 또는 에틸기이고, R⁹, R¹⁰, R¹², R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기를 의미한다.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 화학식20에서 R이 CH₃이고 R⁹, R¹⁰, R¹², R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸은 각각 독립적으로 수소인 1-메틸 피페리딘인 하기의 화학식 10인 것을 특징으로 하는 유기금속착화합물.

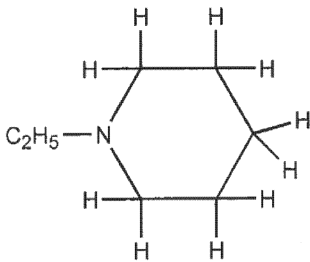
[화학식 10]



청구항 8

제6항에 있어서, 상기 화학식 20에서 R이 CH₃이고 R⁹, R¹⁰, R¹², R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸은 각각 독립적으로 수소인 1-메틸 피페리딘인 하기의 화학식 11인 것을 특징으로 하는 유기금속착화합물.

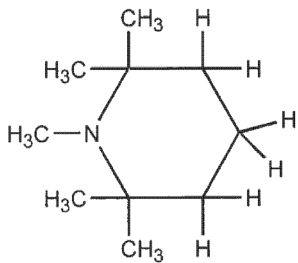
[화학식 10]



청구항 9

제6항에 있어서, R, R⁹, R¹⁰, R¹⁷, R¹⁸이 메틸기이고, R¹², R¹⁴, R¹⁶이 수소인 1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘인 하기의 화학식21의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기금속착화합물.

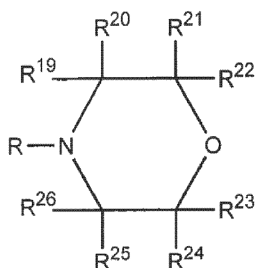
화학식 21



청구항 10

제1항에 있어서, 루이스염기인 상기의 화학식3에서 R은 메틸 또는 에틸기이고, R³⁵, R³⁶, R³⁷, R³⁸은 각각 같거나 다른 수소(H) 또는 메틸기이고, X가 산소(O)로서, k 및 l이 2인 하기의 화학식 6의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기금속착화합물.

[화학식 6]

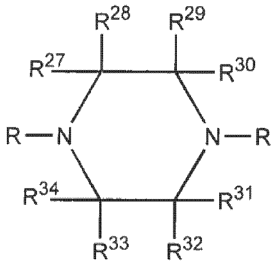


상기 화학식 6에서 R은 메틸 또는 에틸기이며, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶은 각각 같거나 다른 수소 또는 메틸기를 의미한다.

청구항 11

제1항에 있어서, 루이스염기인 상기의 화학식 3에서 R은 메틸 또는 에틸기이고, R³⁵, R³⁶, R³⁷, R³⁸은 각각 같거나 다른 수소(H) 또는 메틸기이고, X가 알킬기를 갖는 질소(N)로서, k 및 l이 2인 하기의 화학식 7의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기금속착화합물.

화학식 7

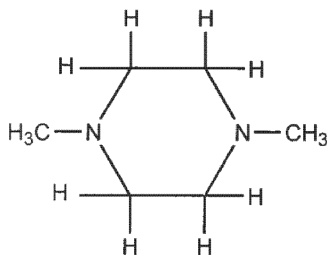


상기 화학식 7에서 R이 각각 독립적으로 메틸기(CH₃) 또는 에틸기(C₂H₅)이고 R²⁷, R²⁸, R²⁹, R³⁰, R³¹, R³², R³³, R³⁴은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기를 의미한다.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 화학식 7에서 R이 메틸기(CH₃)이고 R²⁷, R²⁸, R²⁹, R³⁰, R³¹, R³², R³³, R³⁴은 각각 독립적으로 수소인 하기의 화학식 14의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기금속착화합물.

[화학식 14]



청구항 13

상기 제1항 내지 제12항 중 어느 한항에 기재된 유기금속착화합물을 이용하여 증착온도가 100 내지 200 °C사이로 가온된 기관상에 알루미늄 박막을 증착하는 것을 특징으로 하는 화학 증착방법.

청구항 14

상기 제1항 내지 제12항 중 어느 한항에 기재된 유기금속착화합물을 루이스염기인 헤테로사이클릭아민을 용매로 하여 용해시켜 제조된 것을 특징으로 하는 알루미늄 박막의 화학 증착용 전구체 화합물 용액.

청구항 15

상기 제15항에 기재된 알루미늄 박막의 화학 증착용 전구체 화합물 용액을 사용하여 증착온도가 100°C~200°C 사이로 가온된 기관상에 알루미늄 박막을 증착하는 것을 특징으로 하는 화학 증착 방법.

청구항 16

할로겐화 금속염인 염화알루미늄 분말과 수소화 리튬 알루미늄(LiAlH₄) 분말이 혼합되어 있는 반응 용기에 핵산 또는 펜탄 용매를 넣어 혼합분말의 부유물을 만든후 상온에서 루이스염기를 첨가하여 반응시킴을 특징으로 하는 하기 화학식1의 구조를 갖는 유기금속착화합물을 제조하는 방법.

[화학식 1]



상기 식에서 L은 루이스 염기(Lewis base)로 비공유 전자쌍을 알루미늄 금속 중심에 제공할 수 있는 아

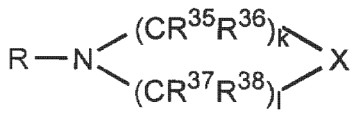
민계열 유기 화합물로서 하기의 화학식 2 또는 화학식3의 구조를 갖는 헤테로사이클릭아민(heterocyclic amine)으로서 알킬아지리딘(aziridine), 알킬아제티딘(azetidine), 알킬피롤리딘(pyrrolidine), 알킬피페리딘(piperidine), 알킬헥사메칠렌이민(hexamethyleneimine), 알킬헵타메칠렌이민(heptamethyleneimine), 알킬모폴린(morpholine), 1,4-디알킬피페라진(piperazine)중에서 선택되며, n은 1 또는 2의 정수이다.

[화학식 2]



상기 화학식2에서 R은 탄소수 1 내지 4의 알킬이며, R' 및 R''는 각각 같거나 다른 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기를 의미하고 m은 2 내지 8의 정수이다.

[화학식 3]



상기 화학식3에서 R은 탄소수 1 내지 4의 알킬이며, R³⁵, R³⁶, R³⁷ 및 R³⁸은 각각 같거나 다른 수소(H) 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기를 의미하고, X는 산소 또는 알킬기를 갖는 질소, k 및 l은 1 내지 3의 정수이다.