(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0000491
(43) 공개일자 2009년01월07일

(51) Int. Cl.
C07C 257/10 (2006.01) *C07C 257/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0064594
(22) 출원일자 2007년06월28일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 매탄동 416
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
김윤수
경기 용인시 기흥구 상갈동 금화마을주공아파트 408동 401호
이익모
인천광역시 부평구 부평동 동아아파트 25동 902호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인가산

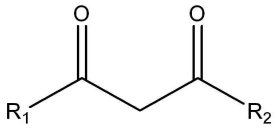
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 비에스티 전구체용 리간드의 합성 방법 및 이를 이용한유전막의 제조 방법

(57) 요 약

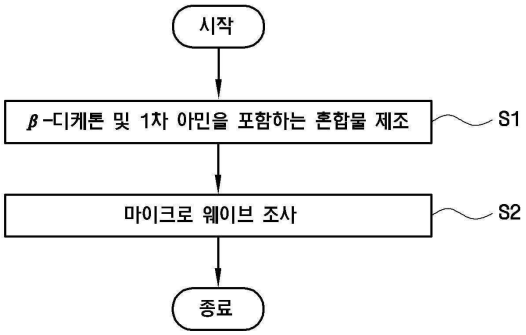
선택도 및 수율이 높은 비에스티 전구체용 리간드의 합성 방법 및 이를 이용한 유전막의 제조 방법이 제공된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 비에스티 전구체용 리간드의 합성 방법은 하기 화학식 1로 표시되는 β-다이케톤(β-diketone) 및 R_3NH_2로 표시되는 1차 아민을 포함하는 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물에 마이크로 웨이브를 조사하는 것을 포함한다.

<화학식 1>



(단, 상기 R1, 상기 R2 및 상기 R3는 각각 탄소수가 1 내지 8인 선형 또는 가지달린 알킬기, 불화알킬기 또는 아릴기이다.)

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

조규호

경기 성남시 분당구 서현동 시범 한양아파트 328동 1007호

이동환

인천 남구 용현동 253 인하대학교 화학과

박상언

인천 남구 용현동 253 인하대학교 화학과

조민호

인천 남구 용현동 253 인하대학교 화학과

김호섭

인천 남구 용현동 253 인하대학교 화학과

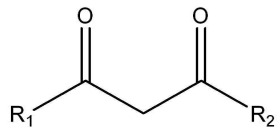
특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 β-다이케톤 및 R_3NH_2로 표시되는 1차 아민을 포함하는 혼합물을 제조하고,

상기 혼합물에 마이크로 웨이브를 조사하는 것을 포함하는 비에스티 전구체용 리간드의 합성 방법.

<화학식 1>



(단, 상기 R1, 상기 R2 및 상기 R3는 각각 탄소수가 1 내지 8인 선형 또는 가지달린 알킬기, 불화알킬기 또는 아릴기이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

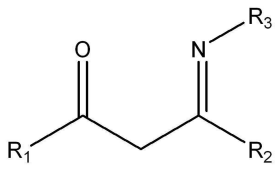
상기 마이크로 웨이브를 60 내지 300W의 출력으로, 60 내지 200℃의 온도에서, 5 내지 60분 동안 조사하는 것을 포함하는 비에스티 전구체용 리간드의 합성 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 1차 아민에 대한 상기 β-디케톤의 몰비가 1:1이 되도록 상기 혼합물을 제조하여 하기 화학식 2로 표시되는 β-케토이민을 형성하는 것을 포함하는 비에스티 전구체용 리간드의 합성 방법.

<화학식 2>



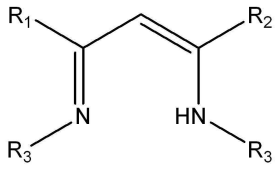
(단, 상기 R1, 상기 R2 및 상기 R3는 각각 탄소수가 1 내지 8인 선형 또는 가지달린 알킬기, 불화알킬기 또는 아릴기이다.)

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 1차 아민에 대한 상기 β-다이케톤의 몰비가 1:2가 되도록 상기 혼합물을 제조하여 하기 화학식 3으로 표시되는 β-다이키티민을 형성하는 것을 포함하는 비에스티 전구체용 리간드의 합성 방법.

<화학식 3>



(단, 상기 R1, 상기 R2 및 상기 R3는 각각 탄소수가 1 내지 8인 선형 또는 가지달린 알킬기, 불화알킬기 또는 아릴기이다.)

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 혼합물에 염산을 첨가하는 것을 더 포함하는 비에스티 전구체용 리간드의 합성 방법.

청구항 6

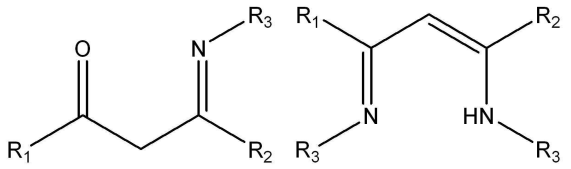
하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 비에스티 전구체용 리간드와 제1 금속 원자가 결합된 제1 비에스티 전구체를 포함하는 제1 비에스티 전구체층을 기판 상에 형성하고,

상기 제1 비에스티 전구체층이 형성된 상기 기판을 산소를 포함하는 가스에 노출시키고,

상기 비에스티 전구체용 리간드와 제2 금속 원자가 결합된 제2 비에스티 전구체를 포함하는 제2 비에스티 전구체층을 상기 제1 비에스티 전구체층 상에 형성하고,

상기 제2 비에스티 전구체층이 형성된 상기 기판을 산소를 포함하는 가스에 노출시키는 것을 포함하는 유전막의 제조 방법.

<화학식 2> <화학식 3>



(단, 상기 R1, 상기 R2 및 상기 R3는 각각 탄소수가 1 내지 8인 선형 또는 가지달린 알킬기, 불화알킬기 또는 아릴기이다.)

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 산소를 포함하는 가스는 산소, H_2O 또는 오존 가스인 유전막의 제조 방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 제1 금속 원자는 Sr이고, 상기 제2 금속원자는 티타늄인 유전막의 제조 방법.

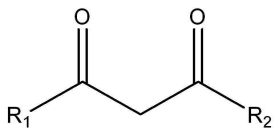
청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 비에스티 전구체용 리간드는 하기 화학식 1로 표시되는 β-다이케톤 및 R_3NH_2로 표시되는 1차 아민을 포함하는 혼합물을 제조하고,

상기 혼합물에 마이크로 웨이브를 조사하여 형성된 것을 포함하는 유전막의 제조 방법.

<화학식 1>



(단, 상기 R1, 상기 R2 및 상기 R3는 각각 탄소수가 1 내지 8인 선형 또는 가지달린 알킬기, 불화알킬기 또는 아릴기이다.)

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 혼합물에 염산을 첨가하는 것을 더 포함하는 유전막의 제조 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<3> 본 발명은 비에스티 전구체용 리간드의 합성 방법 및 이를 이용한 유전막의 제조 방법에 관한 것으로, 마이크로웨이브를 이용한 비에스티 전구체용 리간드의 합성 방법 및 이를 이용한 유전막의 제조 방법에 관한 것이다.

<4> 반도체 소자의 집적도가 향상됨에 따라 디자인 룰이 감소하고 있으며, 그에 따라 커패시터가 형성되는 면적도 점차 좁아지고 있다. 커패시터의 용량은 유전율과 전극의 표면적에 비례하므로, 좁은 면적 상에 높은 커패시턴스를 가지는 커패시터를 형성하기 위해서는 $SrTiO_3$ 나 $(Ba,Sr)TiO_3$ 등과 같은 고유전율 물질로 이루어진 유전막을 사용하는 것이 바람직하다.

<5> 상기 고유전율 물질로 이루어진 유전막을 형성하는 데에는 유기금속화학증착법(MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 또는 원자층증착법(ALD: Atomic Layer Deposition) 등의 공정이 도입되고 있다. 이 공정들을 성공적으로 활용하기 위해서는 적합한 전구체의 확보가 중요하며, 이를 위해 안정하고 휘발성이 양호한 다양한 종류의 리간드가 개발되고 있다. β-다이케톤 리간드는 착물 속에서 중심원자에 결합되어 있는 이온 또는 분자로써, 다양한 금속과 결합하여 금속 원자의 비어있는 배위자리를 채우고 킬레이트 효과(chelate effect)에 의해 착물의 안정도를 증가시킨다.

<6> 이와 같은 리간드를 합성할 때에는 일반적으로 산 촉매 하에서 용매를 사용한다. 그러나 산 촉매 하에서의 합성에는 상당한 시간이 소요될 수 있다. 또한, 리간드의 합성이 고온 조건에서 진행되어 반응물의 작용기(functional group)가 손실될 수도 있다. 작용기의 손실을 방지하기 위해 보호기(protecting group)를 사용하면 다단계 반응이 되어 시간과 수율이 저하되어 경제성을 확보하기 어려울 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<7> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 반응 시간이 짧아지면서, 수율 및 선택도가 향상된 비에스티 전구체용 리간드의 합성 방법을 제공하고자 하는 것이다.

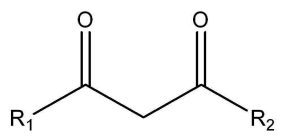
<8> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기한 바와 같은 비에스티 전구체용 리간드의 합성 방법을 이용한 유전막의 제조 방법을 제공하고자 하는 것이다.

<9> 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

발명의 구성 및 작용

<10> 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 비에스티 전구체용 리간드의 합성 방법은 하기 화학식 1로 표시되는 β-디케톤 및 R_3NH_2로 표시되는 1차 아민을 포함하는 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물에 마이크로 웨이브를 조사하는 것을 포함한다.

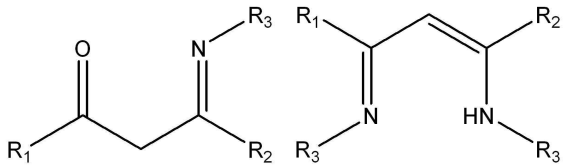
<11> <화학식 1>

<12> 

<13> (단, 상기 R1, 상기 R2 및 상기 R3는 각각 탄소수가 1 내지 8인 선형 또는 가지달린 알킬기, 불화알킬기 또는 아릴기이다.)

<14> 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 유전막의 제조 방법은 하기 화학식 2 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 비에스티 전구체용 리간드와 제1 금속 원자가 결합된 제1 비에스티 전구체를 포함하는 제1 비에스티 전구체층을 기판 상에 형성하고, 상기 제1 비에스티 전구체층이 형성된 상기 기판을 산소를 포함하는 가스에 노출시키고, 제2 금속 원자가 결합된 제2 비에스티 전구체를 포함하는 제2 비에스티 전구체층을 상기 제1 비에스티 전구체층 상에 형성하고, 상기 제2 비에스티 전구체층이 형성된 상기 기판을 산소를 포함하는 가스에 노출시키는 것을 포함한다.

<15> <화학식 2> <화학식 3>

<16> 

<17> (단, 상기 R1, 상기 R2 및 상기 R3는 각각 탄소수가 1 내지 8인 선형 또는 가지달린 알킬기, 불화알킬기 또는 아릴기이다.)

<18> 기타 실시예의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.

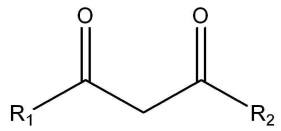
<19> 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참고하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있을 것이며, 본 실시예들은 단지 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 즉, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 따라서, 몇몇 실시예에서, 잘 알려진 공정 단계들, 잘 알려진 구조 및 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적으로 설명되지 않는다.

<20> 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 다르게 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 포함한다(comprises) 및/또는 포함하는(comprising)은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자 이외의 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는 의미로 사용한다. 이 때, ″ 및/또는″ 은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다. 또, 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

<21> 이하, 도 1을 참조하여 본 발명의 실시예들에 따른 비에스티 전구체용 리간드의 합성 방법을 설명한다. 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 비에스티 전구체용 리간드 합성 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

<22> 도 1을 참조하면, 먼저 하기 화학식 1로 표시되는 β-다이케톤 및 R_3NH_2로 표시되는 1차 아민을 포함하는 혼합물을 제조한다(S1).

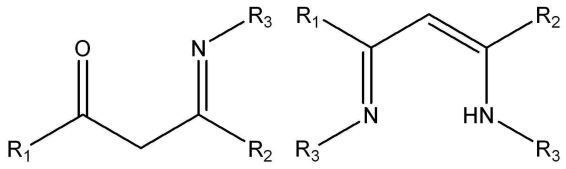
<23> <화학식 1>

<24> 

<25> (단, 상기 R1, 상기 R2 및 상기 R3는 각각 탄소수가 1 내지 8인 선형 또는 가지달린 알킬기, 불화알킬기 또는 아릴기이다.)

<26> 이 때, 비에스티 전구체용 리간드로서 하기 화학식 2로 표시되는 β-케토이민(β-ketoimine)을 생성하고자 할 경우에는 β-디케톤과 1차 아민의 몰비가 약 1:1이 되도록 혼합하며, 하기 화학식 3으로 표시되는 β-다이케티민(β-diketimine)을 생성하고자 할 경우는 몰비가 약 1:2가 되도록 혼합한다.

<27> <화학식 2> <화학식 3>

<28> 

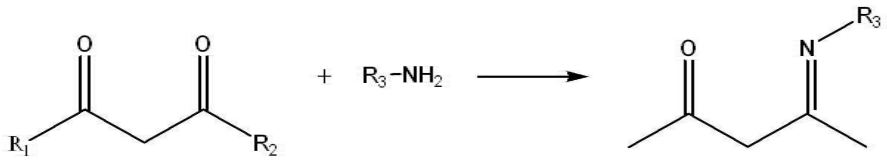
<29> (단, 상기 R1, 상기 R2 및 상기 R3는 각각 탄소수가 1 내지 8인 선형 또는 가지달린 알킬기, 불화알킬기 또는 아릴기이다.)

<30> 이어서, β-디케톤 및 1차 아민을 포함하는 혼합물에 마이크로 웨이브를 조사한다(S2).

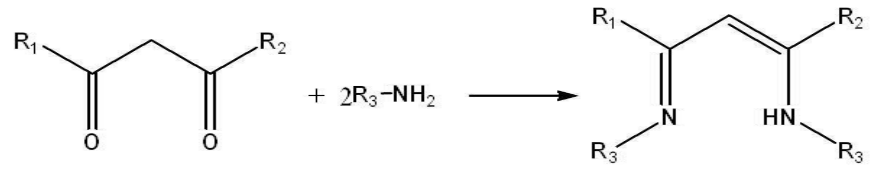
<31> 상기 혼합물에 마이크로 웨이브를 조사하면 β-디케톤과 1차 아민의 축합 반응(condensation reaction)이 급속하게 빨라진다. 후술할 실험예에서도 나타나듯이, 마이크로 웨이브를 조사하여 축합 반응을 유도하면 5분 내지 60분의 반응 시간으로도 마이크로 웨이브를 사용하지 않는 경우와 비슷하거나 향상된 수율 및 선택도로 생성물을 얻을 수 있다.

<32> 마이크로 웨이브를 조사하여 β-케토이민 및 β-다이케티민이 생성되는 과정은 하기 반응식 1 및 하기 반응식 2와 같다.

<33> <반응식 1>

<34> 

<35> <반응식 2>

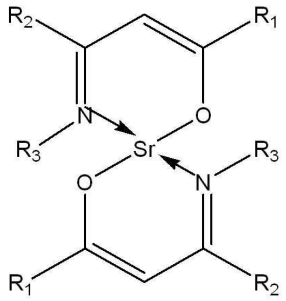
<36> 

<37> 이와 같이 제조된 β-케토이민 및 β-다이케티민 등의 비에스티 전구체용 리간드는 비에스티를 포함하는 고유전율 유전막을 제조하는 데에 적용될 수 있다. 비에스티를 포함하는 고유전율 유전막은 예컨대 DRAM 장치의 셀 커패시터의 유전막이나, 기타 반도체 소자들의 게이트 절연막 등에 적용될 수 있다.

<38> 이하, 상술한 비에스티 전구체용 리간드의 합성 방법을 이용한 유전막의 제조 방법에 대해 설명한다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유전막의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

<39> 먼저, 상기 화학식 2 또는 상기 화학식 3으로 표시되는 비에스티 전구체용 리간드를 제공한다(S10). 비에스티 전구체용 리간드를 합성하는 것은 앞서 설명한 바와 실질적으로 동일하므로 그 설명은 생략한다.

<40> 이어서, 상기 비에스티 전구체용 리간드와 제1 금속 원자를 결합하여 제1 비에스티 전구체를 형성한다(S20). 이때, 제1 금속 원자는 예를 들어, Sr(strontium)일 수 있으나, Ba(barium) 또는 Ti(titanium)일 수도 있으며 이에 한정되지 않음은 물론이다. Sr과 비에스티 전구체용 리간드를 결합하여 형성된 제1 비에스티 전구체는 아래와 같은 구조식으로 표시될 수 있다.



<41>

<42> 상기와 같은 구조에 있어서 R1, R2, R3에 각각 배치되는 치환기에 따라 입체 장애(steric hindrance) 정도가 결정된다. 입체 장애가 높을수록 전구체가 모노머로 존재할 수 있는 확률이 높아지며, 따라서 증기압도 높아진다. 따라서, 후속 증착 공정에서 약 400℃정도의 고온에 노출되더라도 분해되지 않고 안정성을 유지하는 데에 유리하다.

<43> 이어서, 기판 상에 제1 비에스티 전구체를 포함하는 제1 비에스티 전구체층을 형성한다(S30). 여기서, 비에스티 전구체층이 기판 상에 형성된다고 하는 것은 베어 기판 바로 위에 형성되는 것뿐만 아니라, 기판 위에 다른 구조물을 게재하여 형성되는 것도 포함한다. 제1 비에스티 전구체층을 형성하는 데는 예를 들어, MOCVD, ALD 등의 방법이 사용될 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.

<44> 그 후, 제1 비에스티 전구체층이 형성된 기판을 산소를 포함하는 가스에 노출시킨다(S40). 상기 가스는 예를 들어, 산소, H_2O 또는 오존 가스일 수 있다. 상기 산소를 포함하는 가스를 상기 기판에 공급하면 예를 들어, Sr과 결합되어 있는 비에스티 전구체용 리간드가 Sr과 분리되고, 또 다른 산소가 Sr과 결합한다.

<45> 이어서, 상기 화학식 2 또는 상기 화학식 3으로 표시되는 또 다른 비에스티 전구체용 리간드와 제2 금속 원자가 결합된 제2 비에스티 전구체를 포함하는 제2 비에스티 전구체층을 제1 비에스티 전구체층 상에 형성한다(S50). 비에스티 전구체용 리간드 및 제2 비에스티 전구체를 제공하는 것은 앞서 설명한 바와 실질적으로 동일하므로 그 설명은 생략한다. 다만, 제2 비에스티 전구체를 형성함에 있어서, 제2 금속은 예를 들어, Ti(titanium) 일 수 있으나, Sr(strontium) 또는 Ba(barium) 등일 수도 있음은 물론이다.

<46> 이어서, 상기 제2 비에스티 전구체층이 형성된 기판을 산소를 포함하는 가스에 노출시킨다(S60). 이와 관련된 과정 및 반응은 앞서 설명한 바와 실질적으로 동일하므로 그 설명을 생략한다. 상기 반응을 마치면 유전막에 포함된 제1 금속 및 제2 금속은 유전막 내에서 상호 간에 재배열이 일어난다.

<47> 또한, 앞서 설명한 바와 같이 본 발명의 실시예들에 따른 비에스티 전구체용 리간드 및 금속 원자가 결합된 비에스티 전구체는 고온에 노출되어도 안정성을 유지하므로 전구체의 증착 과정을 거치거나 가스에 노출되어도 여전히 안정성을 유지하는 장점이 있다.

<48> 본 발명에 관한 보다 상세한 내용은 다음의 구체적인 실험예들을 통하여 설명하며, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 설명을 생략한다.

<49> <실험예 1> 마이크로 웨이브(microwave)를 이용한 β-케토이민(β-ketoimine)의 합성

<50> 10mL 유리관(glass tube)에 아세틸아세톤(acetylacetone)(1.0g, 10mmol), 2-아미노메틸피리딘(2-(aminomethyl)pyridine)(1.1g, 10mmol) 및 magnetic stir bar를 넣고 교반하였다. 혼합물이 담긴 유리관을 고무마개로 막아서 마이크로 웨이브 캐비티(microwave cavity) 안에 넣고, 150W의 조사 출력(irradiation power)로 상온부터 130℃까지 온도를 상승시켰다. 130℃에서 5분간 반응을 진행하고 상온으로 냉각한 후 반응 용기를 개방하고 생성물을 1H NMR을 이용하여 선택도를 확인하였다. 생성물을 칼럼크로마토그래피(ethyl acetate:n-hexane=1:3)를 이용하여 정제하고, 감압 하에서 용매를 제거하여 β-케토이민(β-ketoimine)을 얻었다.

<51> 또한, β-케토이민(β-ketoimine)의 수율 및 선택도를 비교 평가하기 위하여 β-다이케톤 및 1차 아민의 작용기(R1, R2, R3)를 다양하게 바꾸면서 상기 실험예 1과 동일한 과정을 수행하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다. 본 실험은 용매없이 진행하였으며, β-다이케톤은 1.1 당량으로 사용되었다. 여기서, 선택도(selectivity)는 β-케토이민 농도의 β-케토이민 농도 및 β-다이케티민 농도의 합에 대한 백분율(Selectivity: [β-diketimine]/([β-ketoimine]+[β-diketimine]) determined by 1HNMR)을 나타낸다. 하기 표 1에서 * 표시가 되어있는 실험은 1시간 동안 반응을 진행하고, 10당량의 피리미딘을 첨가한 경우를 나타낸다.

<52> <표 1>

<53>

번호	β-디케톤		1차 아민	마이크로 웨이브를 사용한 경우		마이크로 웨이브를 사용하지 않은 경우	
	R_1	R_2	R_3	수율 (%)	선택도 (%)	반응조건	수율 (%)
1	Me	Me	$(CH_2)_2OH$	85	100	CH2Cl2, reflux, 24h	90[1)]
2	Me	Me	$CH_2CH(Me)OH$	90	100	CH2Cl2, reflux, 24h	89[1)]
3	Me	Me	$C(Me)_2CH_2OH$	65	100	MeOH, reflux, 24h	64[2)]
4	Me	Me	$(CH_2)_2OMe$	95	100	CH2Cl2, reflux, 24h	90[3)]
5	Me	Me	$(CH_2)_3OMe$	95	100	CH2Cl2, reflux, 24h	95[3)]
6	Me	Me	*o*-CH2(C6H4)OMe	90	100	EtOH, reflux, 24h	70[3)]
7	Me	Me	2-(CH_2)pyridine	85	100	EtOH, reflux, 24h	66[4)]
8	Me	Me	2-$(CH_2)_2$pyridine	80	95	EtOH, reflux, 24h	70[4)]
9	Me	Me	$CH(Me)CH_2OMe$	92	100	EtOH, reflux, 24h	88[3)]
10	Me	Me	*p*-PhOMe	71	100		
11	Me	Me	$CHMe_2$	90	100		
12	Me	Me	CMe_3	80	100		
13	Me	Me	$(CH_2)_2Me$	76	100		
14	Ph	Ph	$(CH_2)_3OMe$	77	100	EtOH, reflux, 24h	78[3)]
15	Ph	Ph	$CH_2CH(Me)OH$	70	100		
16	Ph	Ph	$CH(Me)CH_2OMe$	70	100	EtOH, reflux, 24h	30[3)]
17	Ph	Ph	2-(CH_2)pyridine	82	92	EtOH, reflux, 24h	66[4)]
18	Ph	Ph	2-$(CH_2)_2$pyridine	72	90	NaH, TMSCl, ether, 48h	34[4)]
19	Ph	Ph	*o*-CH2(C6H4)OMe	90	100	NaH, TMSCl, ether, 48h	51[3)]
20	Ph	Ph	2-Me-6-OMe-Ph	80	100	NaH, TMSCl, ether, 48h	53[3)]
21	t-Bu	t-Bu	$CH_2CH(Me)OH$	55	100	NaH, TMSCl, ether, 48h	3.6[2)] *
22	t-Bu	t-Bu	2-(CH_2)pyridine	60	100	NaH, TMSCl, ether, 48h	*
23	t-Bu	t-Bu	2-pyridine	75	100	NaH, TMSCl, ether, 48h	*
24	i-Pr	i-Pr	$(CH_2)_2OH$	90	100	NaH, TMSCl, ether, 48h	84[2)]
25	i-Pr	i-Pr	$CH_2CH(Me)OH$	90	100	NaH, TMSCl, ether, 48h	85[2)]
26	i-Pr	i-Pr	$(CH_2)_2OMe$	95	100	NaH, TMSCl, ether, 48h	84[2)]
27	i-Pr	i-Pr	$CH(Me)CH_2OMe$	85	100	NaH, TMSCl, ether, 48h	81[2)]
28	CF_3	CF_3	$(CH_2)_3OMe$	65	93	NaH, TMSCl, ether, 48h	41[3)]
29	CF_3	CF_3	2-(CH_2)pyridine	50	80		

30	Ph	Me	$(CH_2)_2OH$	100	100		
31	Ph	Me	$CH_2CH(Me)OH$	90	100		
32	Ph	Me	2-(CH_2)pyridine	99	100	NaH, TMSCl, ether, 48h	33[3)]
33	t-Bu	Me	$(CH_2)_2OH$	92	100	NaH, TMSCl, ether, 48h	89[2)]
34	t-Bu	Me	$CH_2CH(Me)OH$	88	100	NaH, TMSCl, ether, 48h	78[5)]

<54> -TMSCl : chloro(trimethyl)silane

<55> -Me: methyl/ Ph: phenyl/ t-Bu: tertiary butyl/ i-Pr: isopropyl

<56> 표 1에 나타난 바와 같이, 반응물이 동일할 때 마이크로 웨이브를 사용한 경우가 그렇지 않은 경우 보다 수율이 전반적으로 향상되었음을 알 수 있다. 예를 들어, 실험예 1을 수행한 결과는 상기 표의 7번에 해당하며, 반응물이 동일함에도 불구하고 마이크로 웨이브를 사용하지 않은 경우 보다 수율이 19% 상승하였음을 알 수 있다. 표 1에 도시되지는 않았으나, 마이크로 웨이브를 사용하지 않은 경우 선택도는 90% 안팎을 보였으며, 따라서 마이크로 웨이브를 사용한 경우 선택도도 향상되었음을 알 수 있다.

<57> 수율이 그대로 유지(5번)되거나 약간 감소(1번 및 14번)되는 경우도 관찰되었지만, 수율의 차이가 작을 뿐만 아니라, 반응 시간도 현격한 차이가 있으므로 반응 효율은 전체적으로 향상되었다고 볼 수 있다. 구체적으로 설명하면, 마이크로 웨이브를 사용한 경우에는 반응 시간이 5분 내지 1시간이면 충분한 데 반해, 마이크로 웨이브를 사용하지 않은 경우에는 반응 시간이 24시간 내지 48시간이 소요된다는 점에서, 반응이 효율적으로 일어난다고 볼 수 있다.

<58> <실험예 2> 마이크로 웨이브 및 HCl을 이용한 β-케토이민(β-ketoimine)의 합성

<59> 10mL 유리관(glass tube)에 아세틸아세톤(acetylacetone)(1.0g, 10mmol), 2-아미노메틸피리딘(2-(aminomethyl)pyridine)(1.1g, 10mmol), HCl(1~2 방울) 및 magnetic stir bar를 넣고 교반하였다. 혼합물이 담긴 유리관을 고무마개로 막아서 마이크로 웨이브 캐비티(microwave cavity) 안에 넣고, 150W의 조사 출력(irradiation power)로 상온에서 110℃로 상승시켰다. 110℃에서 5분간 반응을 진행하고 상온으로 냉각한 후 반응 용기를 개방하고 생성물을 1H NMR을 이용하여 확인하였다. 생성물을 감압 하에서 1시간 동안 방치한 후에 휘발성 물질을 제거하여 β-케토이민(β-ketoimine)을 얻었다.

<60> 본 실험예 2와 함께 HCl의 유무, 전력, 온도, 반응 시간 등의 조건 변화에 따른 β-케토이민의 합성 결과를 알아보기 위하여 상기 조건들을 다양하게 변화시키면서 수율 및 선택도를 조사하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

<61> 비교 실험예로써 동일한 반응물에 EtOH, HCOOH를 첨가하고 80℃의 온도에서 24시간 동안 실험예 2와 동일한 과정을 수행하였다. 그 결과로 수율 66%의 β-케토이민을 얻었다.

<62> <표 2>

<63>

번호	1차 아민 (당량)	HCl (1~2방울)	출력 (W)	온도 (℃)	시간 (분)	수율 (%)	선택도 (%)
1	1	X	60	130	5	70	100
2	1	X	100	130	5	80	100
3	1	X	150	60	5	20	100
4	1	X	150	80	5	30	100
5	1	X	150	100	5	48	100
6	1	X	150	130	1	36	100
7	1	X	150	130	2	54	100
8	1	X	150	130	5	85	92
9	1	X	150	130	10	82	91
10	1	X	150	130	20	78	88

11	1	X	150	150	5	88	99
12	1	X	150	200	5	82	90
13	1	X	200	130	5	88	99
14	1	X	300	130	5	83	90
15	1.1	X	150	130	5	93	100
16	1.2	X	60	130	5	78	100
17	1.2	X	100	130	5	88	99
18	1.2	X	150	130	5	98	100
19	1.2	X	200	130	5	95	100
20	1.2	X	300	130	5	91	95
21	1	0	150	60	5	39	100
22	1	0	150	80	5	80	100
23	1	0	150	100	5	95	100
24	1	0	150	130	1	74	100
25	1	0	150	130	2	85	100
26	1	0	150	130	5	99	100
27	1	0	150	150	5	95	100

<64> 먼저, 상기 표 2를 참조하여 β-케토이민의 합성에 HCl이 미치는 영향을 살펴본다. 상기 표의 3번 내지 8번과 21번 내지 26번, 11번과 27번을 각각 비교해 보면, 다른 조건들이 동일함에도 불구하고 HCl을 첨가한 경우가 그렇지 않은 경우 보다 수율이 높아지는 것을 알 수 있다. 다만, 첨가되는 HCl의 양이 많으면 열이나 유해한 잔여물이 발생할 염려가 있으므로, HCl은 소량, 예를 들면 1~2 방울 정도를 첨가하는 것이 바람직하다.

<65> 다음으로, 상기 표의 8번, 15번 및 18번을 비교해 보면 아민의 당량이 각각 1당량, 1.1당량, 1.2당량으로 증가함에 따라, 수율도 85%, 93%, 98%로 증가하는 경향을 보였다. 이를 토대로 아민의 당량의 변화가 β-케토이민의 수율에 영향을 줄 수 있다는 것을 의미할 수는 있으나, 아민의 당량이 1.2일 때 수율이 98%에 이르렀으므로 아민의 당량에 수율이 무한히 비례한다고 볼 수는 없을 것이다.

<66> 온도에 따른 β-케토이민의 수율은 상기 표의 3번 내지 5번, 8번, 11번 및 12번을 살펴보건대, 비례 관계가 정확하게 성립하지는 않으나 100℃이하에서 반응을 진행하였을 때에는 수율이 현저히 낮은 것을 볼 수 있다. 따라서, 100℃가 넘는 온도 예를 들어, 약 110℃ 내지 150℃의 온도에서 반응을 진행하는 것이 바람직하다.

<67> 이어서, 전력이 β-케토이민의 합성에 미치는 영향을 알아보기 위해 상기 표의 1번, 2번, 8번, 13번 및 14번을 각각 비교해보면, 일반적으로 출력이 높을수록 수율이 높아지는 경향을 볼 수 있다. 다만, 상기 표에서 수율이 비슷한 11번과 13번을 비교해 보면, 11번이 13번 보다 출력이 낮은 반면에 온도는 더 높다. 즉, 온도 와 출력이 서로 상보적인 관계에 있다고 할 수 있다.

<68> 또, 반응 시간이 β-케토이민의 합성에 미치는 영향을 알아보기 위해 상기 표의 6번 내지 10번을 비교해 보면, 반응 시간이 1분, 2분, 5분으로 증가하는 동안에는 수율도 각각 36%, 54%, 85%로 증가하다가 10분 이상 반응을 진행하면 수율이 오히려 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서, β-케토이민의 합성에 가장 적합한 반응 시간은 약 5분인 것으로 판단된다.

<69> <실험예 3> 마이크로 웨이브를 이용한 β-다이케티민(β-diketimine)의 합성(HCl을 당량 이하로 가입하는 경우)

<70> 10mL 유리관(glass tube)에 아세틸아세톤(acetylacetone)(1.0g, 10mmol), 2-아미노메틸피리딘(2-(aminomethyl)pyridine)(2.5g, 20.5mmol), HCl(2~3 방울, 12M, 1mmol) 및 magnetic stir bar를 넣고 교반하였다. 혼합물이 담긴 유리관을 고무마개로 막아서 마이크로 웨이브 캐비티(microwave cavity) 안에 넣고, 150W의 조사 출력(irradiation power)로 상온에서 110℃로 상승시켰다. 110℃에서 60분간 반응을 진행하고 상온으로 냉각한 후 반응 용기를 개방하고 생성물을 1H NMR을 이용하여 확인하였다. 생성물을 감압 하에서 1시간 동안 방치한 후에 휘발성 물질을 제거하였다. 이어서 결과물을 컬럼크로마토그래피(ethyl acetate: n-hexane=1:3)로 정제하여 분리하였다. 그 결과 68%의 수율로 1.9g의 β-디케티민(β-diketimine)을 얻었다.

<71> <실험예 4> 마이크로 웨이브를 이용한 β-디케티민(β-diketimine)의 합성(HCl을 당량 이상으로 가입하는 경우)

<72> 100mL 둥근 플라스크에 2,6-디메틸아닐린(2,6-dimethyl aniline)(10g, 82.5mmol), 2,4-펜타디온(2,4-

pentadione)(4.1g, 40mmol), HCl(5~6 방울) 및 magnetic stir bar를 넣고 교반하였다. 혼합물이 담긴 둥근 플라스크를 고무마개로 막아서 마이크로 웨이브 캐비티(cavity) 안에 넣고, 150W의 조사 출력(irradiation power)로 120℃를 유지하면서 1시간 동안 반응을 진행하였다. 이어서 상온으로 냉각한 후 반응 용기를 개방하고 다이에틸에테르(diethylether) 100mL와 증류수 100mL, 탄산나트륨(sodiumcarbonate) 7g을 혼합한 용액으로 추출하였다. 이어서 에테르(ether)층을 분리한 후 무수황산마그네슘(magnesiumsulfate anhydrous)으로 건조시켰다. 용매를 감압 하에서 제거하고 차가운 메탄올(methanol)로 2~3회 세척하여 β-다이케티민(β-diketimine)을 얻었다. 본 실험예 4는 상기 실험예 3과 비교하여 볼 때, β-다이케티민(β-diketimine)을 대량 합성할 때에 적합하다.

<73> 이하, 표 3은 β-다이케톤 및 1차 아민의 작용기(R1, R2, R3)를 바꾸어가면서 β-다이케티민을 합성하고 이에 따른 수율 및 선택도를 조사한 것이다. 본 실험은 반응 시간 60분(단, 1번은 30분), 반응 온도 130℃, 마이크로웨이브의 출력 150W의 조건에서 실행하였다. 또, 용매없이 2.05당량의 β-디케톤을 사용하였다.

<74> <표 3>

<75>

번호	β-diketone		1차 아민	마이크로 웨이브를 사용한 경우			마이크로 웨이브를 사용하지 않은 경우	
	R1	R2	R3	수율(%)		선택도 (%)	반응조건	수율 (%)
				NMR	Isolated			
1	Me	Me	Ph	75	66	76	Toluene reflux, 24h	40
2	Me	Me	2,6-dimethylphenyl	78	61	78		
3	Me	Me	2,6-diisopropylphenyl	90	80	90	EtOH, 72h	52
4	Me	Me	2-tertiarybutylphenyl	92	66	91		
5	Me	Me	2-(CH2)pyridine	86	68	86		
6	Me	Me	2-(CH2)2pyridine	91	82	91		
7	Ph	Ph	Ph	100	80	100		
8	Ph	Ph	2-(CH2)pyridine	90	74	90		

<76> 상기 표를 살펴보면, 마이크로 웨이브를 사용한 경우가 그렇지 않은 경우 보다 반응 시간이 훨씬 짧음에도 불구하고 수율이 높음을 알 수 있다.

<77> 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

발명의 효과

<78> 상술한 바와 같이 본 발명의 실시예들에 따른 비에스티 전구체용 리간드를 합성할 때에 마이크로 웨이브를 사용하여 반응을 유도하면 짧은 반응 시간에 수율 및 선택성이 높은 비에스티 전구체용 리간드를 합성할 수 있다. 또한, 이를 통해 합성된 전구체용 리간드가 금속 원자와 결합하여 전구체를 형성하면 리간드의 여러가지 작용기가 입체 방해(steric hindrance) 효과를 일으켜 전구체가 모노머 상태로 유지될 수 있도록 도와준다. 따라서, 증기압이 높아지므로 분해 온도도 높아져 증착 공정시 비교적 높은 온도에서도 전구체가 유지될 수 있다. 즉, 공정이 보다 경제적이고, 공정 속도도 빨라지는 등 공정 효율이 훨씬 상승할 수 있다.

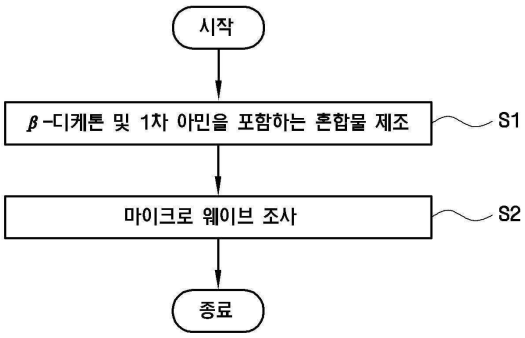
도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명의 몇몇 실시예들에 따른 비에스티 전구체용 리간드를 합성하는 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

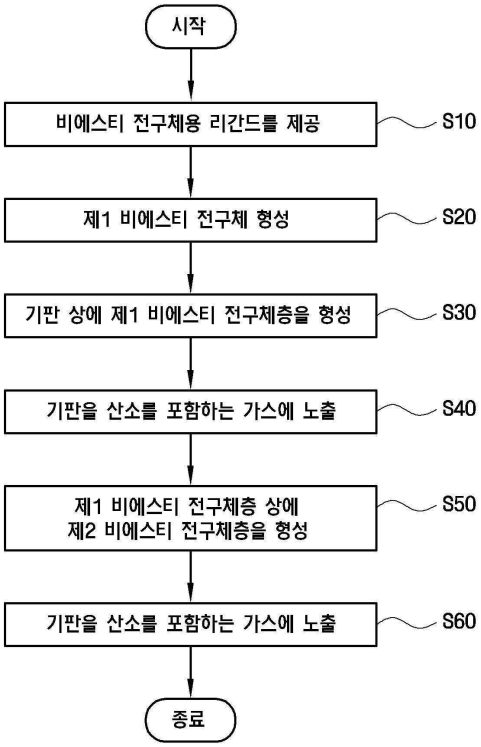
<2> 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유전막의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도면

도면1


시작
β-디케톤 및 1차 아민을 포함하는 혼합물 제조
S1
마이크로 웨이브 조사
S2
종료

도면2


시작
비에스티 전구체용 리간드를 제공
S10
제1 비에스티 전구체 형성
S20
기판 상에 제1 비에스티 전구체층을 형성
S30
기판을 산소를 포함하는 가스에 노출
S40
제1 비에스티 전구체층 상에
제2 비에스티 전구체층을 형성
S50
기판을 산소를 포함하는 가스에 노출
S60
종료