(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 6 월 11 일 (11.06.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/116770 A1

(51) 국제특허분류:
C07F 7/28 (2006.01) *C23C 16/455* (2006.01)
C07F 7/00 (2006.01) *H01L 21/02* (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01) *H01L 21/285* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/013698

(22) 국제출원일: 2019 년 10 월 18 일 (18.10.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0154452 2018 년 12 월 4 일 (04.12.2018) KR

(71) 출원인: 한국화학연구원 (**KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY**) [KR/KR]; 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 박보근 (**PARK, Bo Keun**); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 정택모 (**CHUNG, Taek-mo**); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 김건환 (**KIM, Gun Hwan**); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 이선주 (**LEE, Seon Joo**); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 이가연 (**LEE, Ga Yeon**); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 김창균 (**KIM, Chang Gyoun**); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 이영국 (**LEE, Young Kuk**); 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

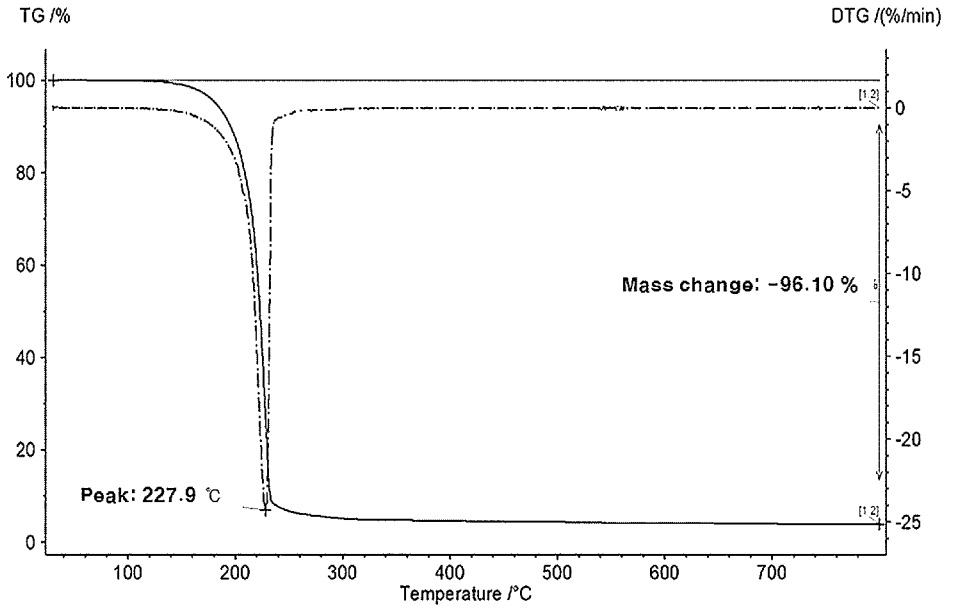
(74) 대리인: 특허법인 플러스 (**PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM**); 35209 대전시 서구 한밭대로 809, 10층, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,

WO 2020/116770 A1

(54) Title: GROUP 4 TRANSITION METAL COMPOUND, METHOD FOR PREPARING SAME AND METHOD FOR FORMING THIN FILM USING SAME

(54) 발명의 명칭: 4족 전이금속 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 박막을 형성하는 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a Group 4 transition metal compound, a method for preparing same and a method for forming a thin film using same. A Group 4 transition metal compound according to the present invention is thermally stable, has excellent volatility and enhanced storage stability, and thus can be used as a precursor to provide a high-density and high-purity Group 4 transition metal-containing thin film and a method for preparing same.

(57) 요약서: 본 발명은 4족 전이금속 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 박막을 형성하는 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 4족 전이금속 화합물은 열적으로 안정하고 휘발성이 우수하고 저장안정성이 높아, 이를 전구체로 이용하여 고밀도 및 고순도의 4족 전이금속함유 박막 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[다음 쪽 계속]

MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 4족 전이금속 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 박막을 형성하는 방법

기술분야

[1] 본 발명은 4족 전이금속 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 박막을 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 반도체 공정에 있어서, 실리콘산화물(SiO_2)은 제조 공정이 비교적 단순하기 때문에 주로 게이트 유전체로 사용되어 왔다. 이러한 실리콘산화물은 제조공정은 단순하나, 비적 낮은 유전상수(k)를 지니기 때문에 두께가 얇은 경우, 게이트로부터 채널로 누설 전류(gate-to-channel leakage current)가 발생하는 문제점을 가진다.

[3] 이러한 문제점을 해결하기 위해, 절연성이 뛰어나고 높은 유전상수를 지니는 고유전 박막 재료 및 공정 기술에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[4] 한편, 반도체 구조가 직접화 미세화 되어감에 따라 미세한 패턴에서도 우수한 단차 피복성을 가지는 다양한 공정(예, 원자층 증착법(ALD: atomic layer deposition), 화학 기상 증착법(CVD: chemical vapor deposition))에 적용이 가능할 수 있는 고유전 박막 재료로서, 높은 열안정성을 가지는 전구체 화합물에 대한 요구가 높아지고 있다.

[5] 이러한 고유전 박막 재료의 일 예로, 4족 전이금속 화합물이 제안되었다. 구체적으로, 4족 전이금속 화합물은 타타늄 전구체, 지르코늄 전구체, 하프늄 전구체 등을 들 수 있으며, 이를 이용한 원자층 증착법 또는 화학 기상 증착법을 통한 4족 전이금속산화물 박막의 제조는 이들 전구체의 리간드 구조에 따라 다양하게 발전해왔다.

[6] 일 예로, $ZrCl_4$, ZrI_4, ZrF_4 등의 4족 전이금속 무기염이 공지되었다. 이를 이용한 원자층 증착법 또는 화학 기상 증착법을 통한 지르코늄산화물 박막은, 박막 내부에 무기염(Cl^-,F^-,I^-)이 잔존하여 박막의 전기적 특성이 열화되고 박막의 응집(aggromeration) 상이 발생하기 쉬운 문제점을 가졌다. 또한 지르코늄산화막의 조도를 임의로 조정 할 수 없으며, 박막두께의 조정도 어려운 문제점을 가졌다.

[7] 일 예로, 비특허문헌1(J. Mater. Chem., 1994,4, 1815-1819)에는 지르코늄 알콕사이드 전구체 및 이를 이용한 지르코늄산화물 박막을 공지하고 있다. 그러나, 상기 지르코늄 알콕사이드 전구체는 반응성이 매우 높아 박막 제조 공정에서 다루기가 매우 까다롭고 미량의 수분에도 촉매적 가수분해(catalytic hydrolytic decomposition) 반응을 일으키므로 저장 수명이 매우 짧은 문제점을 가졌다.

[8] 일 예로, 비특허문헌2(Chem. Mater. 2002, 14, 4350-4358)에 아미도 리간드가 배위되어 있는 지르코늄 화합물 및 이를 전구체로 이용한 지르코늄산화물 박막을 공지하고 있다. 그러나, 상기 지르코늄 화합물(예, $Zr(NMeEt)_4$ 또는 $Zr(NEt_2)_4$)로 대표되는 전구체는 모두 상온에서 점성이 낮은 액체상태로 존재하며, 증기압이 매우 높고 오존 및 수증기에 의해 아미도 리간드의 제거가 용이하여 원자층 증착법을 통한 지르코늄산화물 박막의 제조가 가능하다. 그러나, 상기 지르코늄 화합물은 매우 반응성이 높아 장기 보관성이 용이하지 않으며, 특히 열적 안정성이 낮아 기화 도중에 분해되어 박막의 품질저하를 야기하는 등의 문제점을 가졌다.

[9] 이와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해, 특허문헌1(KR10-2007-0121281A)에서는 시클로펜타다이엔기를 리간드로 가지는 지르코늄 전구체 공지하고 있으나, 아직까지 만족할만한 결과를 얻지 못하였다.

[10] 따라서, 종래 고유전 박막 재료로 사용된 전구체 화합물 대비하여, 보다 우수한 특성을 가지는 전구체 화합물에 대한 연구가 여전히 요구되는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

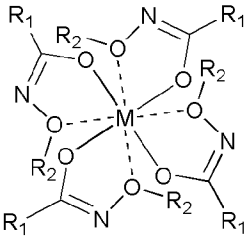
[11] 본 발명의 목적은 열적으로 안정하고 휘발성이 높고 응집력이 우수하여 박막증착용 전구체로 이용가능한 신규한 4족 전이금속 화합물 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[12] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명의 4족 전이금속 화합물을 포함하는 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물 및 이를 이용하여 제조된 고밀도 및 고순도의 4족 전이금속함유 박막의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[13] 상기 목적을 달성하기 위하여, 하기 화학식1로 표시되는 신규한 4족 전이금속 화합물이 제공된다.

[14] [화학식1]

[15] 

[16] [상기 화학식1에서,

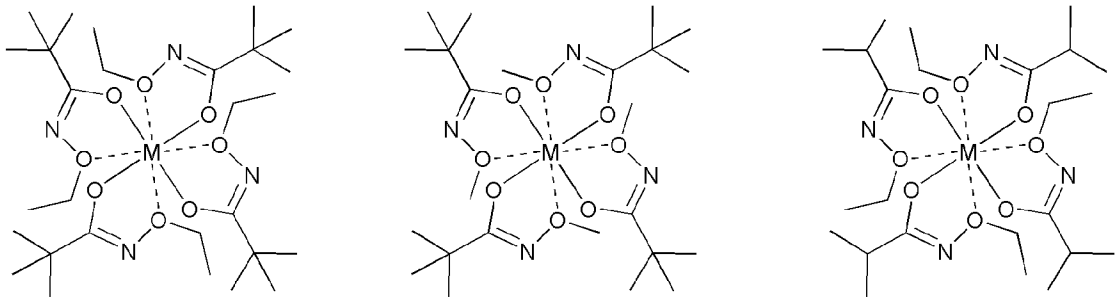
[17] M은 4족 전이금속이고;

[18] R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C_1-C_{20}알킬 또는 C_3-C_{20}시클로알킬이다.]

[19] 상기 4족 전이금속 화합물은, 상기 화학식1에서, 상기 M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고; 상기 R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C_1-C_7알킬인 것일 수 있다.

[20] 상기 4족 전이금속 화합물은, 상기 화학식1에서, 상기 M은 지르코늄 또는 하프늄이고; 상기 R^1은 분쇄형태의 C_3-C_7알킬이고; 상기 R^2는 직쇄형태의 C_1-C_7알킬인 것일 수 있다.

[21] 상기 4족 전이금속 화합물은 하기 구조에서 선택되는 것일 수 있다.

[22] 

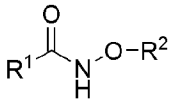
M = Zr, Hf

[23] 하기 화학식A의 화합물과 하기 화학식B의 화합물을 반응시켜 하기 화학식1로 표시되는 4족 전이금속 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 제조방법이 제공된다.

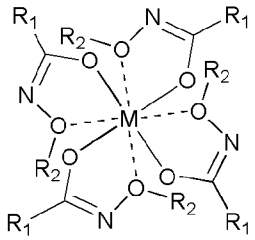
[24] [화학식A]

[25] $M(NRR')_4$

[26] [화학식B]

[27] 

[28] [화학식1]

[29] 

[30] [상기 화학식A, 화학식B 및 화학식1에서,

[31] M은 4족 전이금속이고;

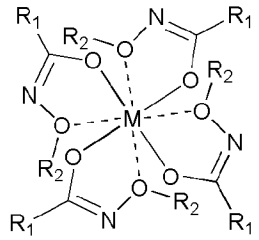
[32] R 및 R'는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{20}알킬이고;

[33] R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C_1-C_{20}알킬 또는 C_3-C_{20}시클로알킬이다.]

[34] 하기 화학식1로 표시되는 4족 전이금속 화합물을 포함하는 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물이 제공된다.

[35] [화학식1]

[36]



[37] [상기 화학식1에서,

[38] M은 4족 전이금속이고;

[39] R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C_1-C_{20}알킬 또는 C_3-C_{20}시클로알킬이다.]

[40] 상기 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물에 있어서, 상기 4족 전이금속 화합물의 4족 전이금속은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄인 것일 수 있다.

[41] 본 발명의 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물을 이용하는 4족 전이금속함유 박막의 제조방법이 제공된다.

[42] 상기 4족 전이금속함유 박막의 제조방법은 화학 기상 증착법(CVD) 또는 원자층 증착법(ALD)에 의하여 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[43] 본 발명에 따른 신규한 4족 전이금속 화합물은 휘발성이 높고 응집력이 우수하여, 4족 전이금속함유 박막의 전구체로 유용하게 사용가능 하다. 또한 본 발명에 따른 신규한 4족 전이금속 화합물은 열적 안정성이 높아 저장안정성이 매우 우수하다.

[44] 이에, 본 발명에 따른 4족 전이금속 화합물은 다양한 박막 증착 방법에 적용 가능하며, 휘발성이 높아 증착 속도가 빠르고 용이하고 뛰어난 응집력과 우수한 단차피복성을 가지는 박막 증착이 가능하여, 박막 형성용 전구체로 유용하다.

[45] 또한 이를 박막형성용 전구체로 하여 제조된 박막은 밀도 및 순도가 높고 물리적·전기적 특성이 매우 우수하다.

도면의 간단한 설명

[46] 도1은 본 발명에 따른 실시예1의 TGA 그래프를 나타낸 것이다.

[47] 도2는 본 발명에 따른 실시예2의 TGA 그래프를 나타낸 것이다.

[48] 도3은 본 발명에 따른 실시예3의 TGA 그래프를 나타낸 것이다.

[49] 도4는 본 발명에 따른 실시예4의 TGA 그래프를 나타낸 것이다.

[50] 도5는 본 발명에 따른 실시예5의 TGA 그래프를 나타낸 것이다.

[51] 도6은 본 발명에 따른 실시예6의 TGA 그래프를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[52] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게

알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 이하 본 발명에 따른 4족 전이금속 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 박막을 형성하는 방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[53] 본 명세서의 용어, "알킬"은 1가의 치환체로, 직쇄 또는 분지쇄 형태를 모두 포함한다.

[54] 본 명세서의 용어, "시클로알킬"은 완전히 포화되거나 부분적으로 불포화된 탄화수소 고리로부터 하나의 수소 제거에 의해서 유도된 1가의 치환체를 의미한다. 일 예로, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로펜테닐, 시클로헥세닐, 시클로헵테닐, 시클로펜타디엔, 시클로헥사디엔, 시클로헵타디엔, 바이시클로헵틸 또는 바이시클로헵테닐 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[55] 본 발명자는 최근 반도체 공정에서 요구되어지는 고유전 박막 재료에 대한 연구를 거듭한 결과, 알콕시아미드 리간드를 포함하는 4족 전이금속 화합물을 채용함에 따라 높은 유전상수의 구현은 물론 고밀도 및 고순도의 4족 전이금속함유 박막을 제공할 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

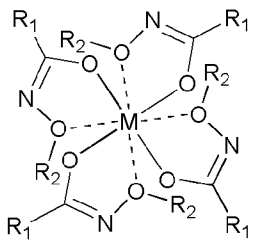
[56] 이러한 구조적 특징을 갖는 본 발명의 4족 전이금속 화합물은 지속적인 가온 공정 중에도 물성이 변화되지 않는 높은 열적 안정성을 가지기 때문에 이를 이용하여 쉽게 양질의 4족 전이금속함유 박막을 제공할 수 있다.

[57] 이하, 본 발명에 따른 4족 전이금속 화합물에 대하여 설명한다.

[58] 본 발명의 일 실시예에 따른 4족 전이금속 화합물은 신규한 화합물로서, 열적 안정성이 우수하고 휘발성이 개선된 특성을 나타내며, 높은 반응성을 가지고 있어 이를 이용하여 박막을 제조할 경우 박막의 성장 속도(growth rate)가 우수하고, 비교적 낮은 온도에서 박막을 제조할 수 있는 전구체로 유용하다.

[59] 구체적으로, 상기 4족 전이금속 화합물은 하기 화학식1로 표시된다.

[60] [화학식1]

[61] 

[62] [상기 화학식1에서,

[63] M은 4족 전이금속이고;

[64] R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C_1-C_{20}알킬 또는 C_3-C_{20}시클로알킬이다.]

[65] 상기 화학식1의 4족 전이금속 화합물은 알콕시아미드 리간드를 포함하여, 높은 열적 안정성 뿐아니라 뛰어난 응집력의 구현으로 높은 결정성 구조를 갖는다. 이에, 상기 화학식1의 4족 전이금속 화합물을 박막 형성용 전구체로 채용하는 경우, 밀도가 높은 고순도의 4족 전이금속함유 박막을 제공할 수 있다.

[66] 또한, 상기 화학식1의 4족 전이금속 화합물은 상온에서 고체 상태일 수 있으며, 휘발성이 우수하고 높은 반응성을 가져 증착 속도가 빠르고 용이하다.

[67] 상기 화학식1의 4족 전이금속 화합물은 우수한 응집력을 가지기 위한 측면에서, 구체적으로 상기 M이 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고; 상기 R^1 및 R^2가 각각 독립적으로 C_1-C_7알킬인 것일 수 있다.

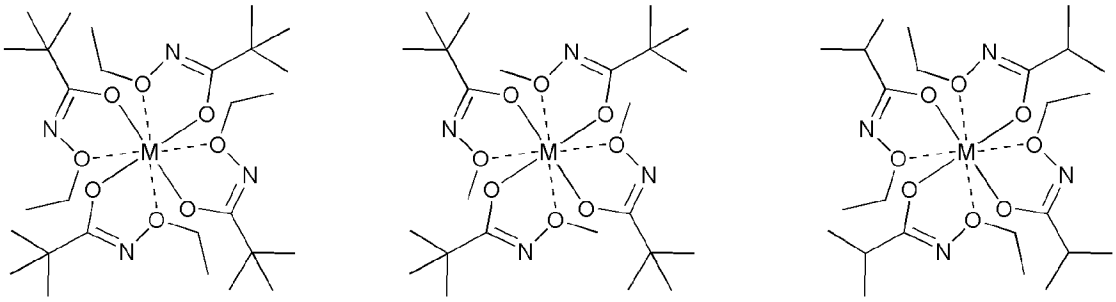
[68] 상기 화학식1의 4족 전이금속 화합물은 고유전 박막 재료로서 박막형성시 우수한 단차피복성을 가지기 위한 측면에서, 구체적으로 상기 M이 지르코늄 또는 하프늄이고; 상기 R^1이 분쇄형태의 C_1-C_7알킬이고; 상기 R^2가 직쇄형태의 C_1-C_7알킬인 것일 수 있다.

[69] 일 예로, 상기 화학식1의 4족 전이금속 화합물은 M이 지르코늄 또는 하프늄이고; 상기 R^1이 *i*-프로필, *i*-부틸, *s*-부틸, *t*-부틸, *i*-펜틸, *s*-펜틸, *i*-헥실 또는 *s*-헥실이고; 상기 R^2가 메틸, 에틸, *n*-프로필, *n*-부틸, *n*-펜틸, *n*-헥실 또는 *n*-헵틸인 것일 수 있다.

[70] 일 예로, 상기 화학식1의 4족 전이금속 화합물은 M이 지르코늄 또는 하프늄이고; 상기 R^1이 *i*-프로필, *i*-부틸, *s*-부틸, *t*-부틸, *i*-펜틸, *s*-펜틸, *i*-헥실 또는 *s*-헥실이고; 상기 R^2가 메틸 또는 에틸인 것일 수 있다.

[71] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식1의 4족 전이금속 화합물은 보다 구체적으로 하기 구조에서 선택되는 적어도 하나 일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[72]



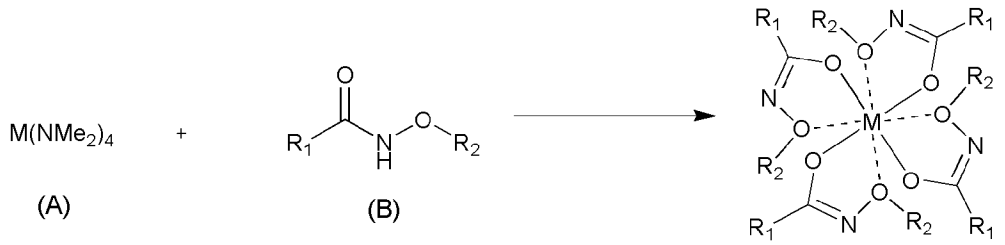
M = Zr, Hf

[73] 이하, 본 발명에 따른 4족 전이금속 화합물의 제조방법에 대하여 설명한다.

[74] 상기 화학식1의 4족 전이금속 화합물은 다양한 합성방법을 통해 제조될 수 있으며, 구체적으로 하기 반응식1로부터 제조되는 경우 높은 반응 수율을 구현하여 좋다.

[75] [반응식1]

[76]



[77] [상기 반응식1에서,

[78] M은 4족 전이금속이고;

[79] R 및 R'는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{20}알킬이고;

[80] R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C_1-C_{20}알킬 또는 C_3-C_{20}시클로알킬이다.]

[81] 상기 반응식1에 있어서, 상기 반응은 유기용매 하에서 수행될 수 있으며, 사용 가능한 유기용매는 한정되지는 않지만, 상기 반응물들에 대하여 높은 용해도를 가지는 유기 용매를 사용할 수 있으며, 구체적으로는 헥산(Hexane), 디에틸에테르(diethylether), 톨루엔(toluene), 테트라하이드로퓨란(THF) 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 유기용매를 사용할 수 있다.

[82] 상기 반응식1에 있어서, 상기 반응물들은 화학양론적 당량비로 사용될 수 있다.

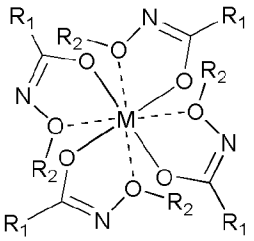
[83] 구체적으로, 상기 반응식1에 따르면, 헥산, 디에틸에테르, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란 또는 이들의 혼합유기용매 하에서, 상기 화학식A의 화합물과 화학식B의 화합물을 상온(25℃)에서 5 내지 30시간 동안 반응시켜, 상기 화학식1의 4족 전이금속 화합물을 높은 수율(70%이상)로 수득할 수 있다. 이때, 상기 반응 후 필요에 따라서, 재결정, 칼럼 크로마토그래피 또는 승화 등으로 정제해도 된다.

[84] 또한 상기 반응은 질소, 아르곤 등의 비활성 기체 분위기하에서 수행될 수 있다.

[85] 이하, 본 발명에 따른 4족 전이금속 화합물을 포함하는 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물 및 이를 이용한 4족 전이금속함유 박막의 제조방법에 대하여 설명한다.

[86] 본 발명의 일 실시예에 따른 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물은 하기 화학식1의 4족 전이금속 화합물을 포함하며, 본 발명의 조성물 내 상기 4족 전이금속 화합물의 사용량은 박막의 성막조건 또는 박막의 두께 및 특성 등을 고려하여 당업자가 인식할 수 있는 범위 내로 포함될 수 있음은 물론이다.

[87] [화학식1]

[88] 

[89] [상기 화학식1에서,

[90] M은 4족 전이금속이고;

[91] R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C_1-C_{20}알킬 또는 C_3-C_{20}시클로알킬이다.]

[92] 본 발명의 일 실시예에 따른 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물은 상기 화학식1의 4족 전이금속 화합물을 포함함에 따라 높은 휘발성 및 반응성으로 고밀도의 4족 전이금속함유 박막을 제공할 수 있다. 또한 이로부터 제조된 4족 전이금속함유 박막은 낮은 유전 상수를 나타내어, 고유전 박막 재료로서 유용하다.

[93] 상기 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물은 우수한 응집력으로 높은 결정성 구조를 갖는다. 이에, 상기 화학식1의 4족 전이금속 화합물을 박막 형성용 전구체로 채용하는 경우, 밀도가 높은 고순도의 4족 전이금속함유 박막을 제공할 수 있다.

[94] 상기 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물은 우수한 응집력을 가지기 위한 측면에서, 구체적으로 상기 M이 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고; 상기 R^1 및 R^2가 각각 독립적으로 C_1-C_7알킬인 4족 전이금속 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[95] 상기 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물은 낮은 점도의 구현으로 단차피복성에 탁월한 효과를 부여하기 위한 측면에서, 구체적으로 상기 M이 지르코늄 또는 하프늄이고; 상기 R^1이 분쇄형태의 C_1-C_7알킬이고; 상기 R^2가 직쇄형태의 C_1-C_7알킬인 4족 전이금속 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[96] 또한 상기 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물은 탄소수 5 내지 10의 선형, 분지형 또는 고리형 알칸 화합물; 탄소수 6 내지 12의 방향족 탄화수소 화합물; 탄소수 2 내지 10의 알킬아민 화합물; 산소, 질소 등을 포함하는 헤테로시클로알킬 화합물; 등에서 선택되는 하나의 용매 또는 둘 이상의 혼합용매를 더 포함할 수 있다.

[97] 일 예로, 상기 알칸 화합물은 헥산, 헵탄, 옥탄 시클로헥산, 네오펜탄 등을 들 수 있다.

[98] 일 예로, 상기 방향족 탄화수소 화합물은 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등을 들 수 있다.

[99] 일 예로, 상기 알킬아민 화합물은 디메틸아민, 디에틸아민, 에틸메틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 테트라메틸에틸렌디아민 등을 들 수 있다.

[100] 일 예로, 상기 헤테로시클로알킬 화합물은 테트라히드로푸란, 피리딘 등을 들 수 있다.

[101] 또한 상기 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물은 상기 4족 전이금속 화합물 1몰을 기준으로, 상기 용매를 0.1 내지 10몰로 포함할 수 있다. 상기 용매는 구체적으로 0.2 내지 5몰, 보다 구체적으로 0.5 내지 3몰로 포함할 수 있다.

[102] 일 예로, 상기 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물은 통상적인 용액공정을 통한 박막증착 용도로 사용되는 것일 수 있다.

[103] 일 예로, 상기 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물이 상기 4족 전이금속 화합물 및 용매를 1:1몰비로 혼합된 것일 경우, 이의 점도(Viscosity, Cp, 28.3 ℃에

측정)는 1 내지 50Cp일 수 있으며, 구체적으로는 1 내지 30Cp, 보다 구체적으로는 1 내지 20Cp일 수 있다.

[104] 일 예로, 상술된 몰비로 혼합된 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물에 있어서, 상기 4족 전이금속 화합물의 상기 R^1이 분쇄형태의 알킬인 경우, 보다 낮은 점도의 구현이 가능하다.

[105] 본 발명의 일 실시예에 따른 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물은 기판 상에 공지의 증착방법을 통해 4족 전이금속 함유 박막을 제공할 수 있다.

[106] 일 예로, 상기 증착방법은 화학 기상 증착 (chemical vapor deposition, CVD), 플라즈마 강화 화학 기상 증착 (PECVD), 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD), 저압 기상 증착, 플라즈마 강화 원자층 증착 등을 들 수 있다.

[107] 일 예로, 상기 증착방법을 통해 제조되는 4족 전이금속 함유 박막은 티타늄 산화물박막, 지르코늄 산화물박막, 하프늄 산화물박막, 티타늄 산질화물박막, 지르코늄 산질화물박막, 하프늄 산질화물박막 또는 4족 전이금속함유 복합산질화물박막일 수 있다.

[108] 일 예로, 상기 기판은 통상의 기판이라면 제한되지 않으며, 이의 비한정적인 일예로는 Si, Ge, SiGe, GaP, GaAs, SiC, SiGeC, InAs 및 InP중 하나 이상의 반도체 재료를 포함하는 기판, SOI(Silicon On Insulator)기판, 석영 기판 또는 디스플레이용 유리 기판 등의 강성 기판이거나, 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, PolyEthylene Terephthalate), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, PolyEthylene Naphthalate), 폴리 메틸메타크릴레이트(PMMA, Poly Methyl MethAcrylate), 폴리카보네이트(PC, PolyCarbonate), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에스테르(Polyester) 등의 가요성 플라스틱 기판일 수 있다.

[109] 본 발명의 일 실시예에 따른 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물을 통한 4족 전이금속함유 박막의 제조방법은 구체적으로, 화학 기상 증착법(CVD) 또는 원자층 증착법(ALD) 등에 의하여 수행되는 것일 수 있다.

[110] 본 발명의 일 실시예에 따른 4족 전이금속함유 박막의 제조방법은 챔버 내에 장착된 기판의 온도를 80 내지 400℃로 유지하는 단계; 및 상기 기판에 에너지를 공급하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[111] 일 예로, 상기 에너지를 공급하는 단계는 증착을 위해 반응을 활성화시키기 위한 것으로, 플라즈마, 빛, 열, 전압 등에 의한 에너지를 공급하는 단계일 수 있다.

[112] 일 예로, 상기 기판의 온도는 구체적으로 100 내지 350℃, 보다 구체적으로 200 내지 325℃범위일 수 있다.

[113] 본 발명의 일 실시예에 따른 4족 전이금속함유 박막의 제조방법은 상술된 기판의 온도에서 상기 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물로부터 유도되는 증착소스가 제공될 수 있다. 이때, 상기 증착소스는 추가의 반응가스와 함께 제공될 수 있다.

[114] 일 예로, 상기 반응가스는 산소(O_2), 오존(O_3), 아산화질소(N_2O), 이산화탄소(CO_2) 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합가스일 수 있다.

[115] 일 예로, 상기 반응가스는 1 sccm 내지 1,000 sccm 의 유량으로 제공될 수 있으며, 구체적으로 100 sccm 내지 500 sccm, 보다 구체적으로 150 내지 400 sccm으로 제공될 수 있다.

[116] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 4족 전이금속함유 박막의 제조방법의 각 단계는 퍼지단계를 더 포함할 수 있다.

[117] 일 예로, 상기 퍼지단계에서의 퍼지가스는 본 발명의 4족 전이금속 화합물과 반응하지 않는 통상의 것이라면 제한되지 않으며, 이의 비한정적인 일 예로는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 제논, 라돈 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합가스일 수 있다.

[118] 일 예로, 상기 증착소스와 퍼지가스는 1 sccm 내지 3,000 sccm의 유량으로 제공될 수 있으며, 구체적으로 100 sccm 내지 1,500 sccm, 보다 구체적으로 300 내지 1,300 sccm으로 제공될 수 있다.

[119] 일 예로, 상기 챔버 내의 압력은 0.1 내지 10torr일 수 있으며, 구체적으로 0.1 내지 5torr, 보다 구체적으로 0.5 내지 3torr일 것일 수 있다.

[120] 본 발명의 일 실시예에 따른 4족 전이금속함유 박막의 제조방법을 통해 수득된 4족 전이금속함유 박막에 추가의 열처리 단계를 더 수행할 수 있다.

[121] 본 발명의 일 실시예에 따른 4족 전이금속함유 박막의 제조방법에 따르면, 높은 단차피복성으로 높은 종횡비를 갖는 기판 상에도 균일한 두께의 4족 전이금속함유 박막을 제공할 수 있다. 또한, 상기 4족 전이금속함유 박막은 고밀도의 높은 유전 상수를 갖는 고유전 박막 재료이다.

[122] 즉, 본 발명에 따른 4족 전이금속함유 박막의 제조방법에 따르면, ALD 공정 또는 CVD 공정 등을 통해 용이하게 목적하는 고밀도의 높은 유전상수를 갖는 고유전 박막 재료를 공급함에 따라 반도체 소자의 배선, 트랜지스터의 게이트 절연막, 커패시터의 유전막 또는 전자부품의 코팅막 형성 등에 다양하게 활용될 수 있다

[123] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[124] 이하 본 발명에 따른 4족 전이금속 화합물의 실시예는 글로브 박스 또는 슐랭크 관(schlenk line)을 이용하여 비활성 아르곤 또는 질소 분위기 하에서 수행하였으며, 수득된 표제 화합물의 구조분석은 ^{1}H and ^{13}C NMR 스펙트럼(Bruker Advance 400 NMR) 및 원소분석(Thermo Scientific Flash 2000)을 통해 측정되었다. 또한 상기 4족 전이금속 화합물의 열적 안정성 및 휘발성과 분해온도를 측정하기 위해, 열무게 분석(thermogravimetric analysis, TGA)법을 이용하였다. 상기 TGA법은 수득된 표제 화합물을 5℃/분의 속도로 800℃까지

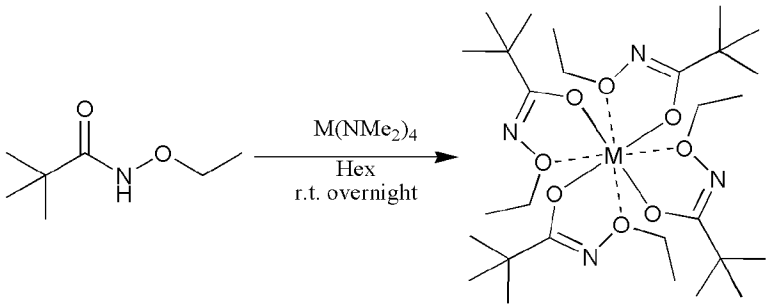
가온시키면서, 1.5bar/분의 압력으로 질소 기체 주입하에 측정되었다.

[125] 또한 본 발명에 따른 4족 전이금속 화합물을 포함하는 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물을 이용하여 제조된 4족 전이금속 박막의 두께는 엘립소미터(Ellipsometer)를 이용하여 측정되었다.

[126] (실시예1)

[127] $Zr(edpa)_4$의 제조

[128]



[129] 테트라키스(디메틸아미도)지르코늄(Tetrakis(dimethylamido)zirconium, 0.5 g, 1.87 mmol)을 50ml 헥산에 녹인 뒤 이에 N-에톡시-2,2-디메틸프로판아마이드(N-ethoxy-2,2-dimethylpropanamide, edpaH, 1.085 g, 7.47 mmol)을 적가하였다. 상온(25℃)에서 12시간 교반 후, 감압 하여 헥산을 제거하였다. 수득된 생성물을 승화(110 ℃/1 torr)정제하여, 표제 화합물을 얻었다(white solid, 1.2 g, 수율=97 %).

[130] 상기 표제 화합물의 경우에는 도1에 도시한 바와 같이, 120℃ 부근에서 질량 감소가 일어 났으며, 227.9℃에서 약 96.10%의 질량 감소가 관찰되었다.

[131] ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6):δ 1.26 (s, 9H, $3CH_3$), 1.46 (t, 3H, OCH_2), 4.55 (q,3H, OCH_2CH_3);

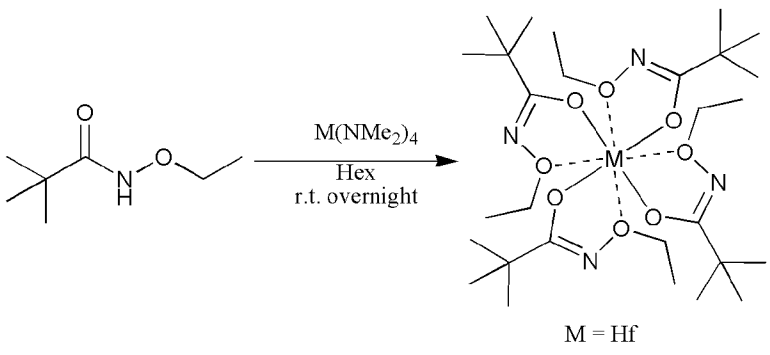
[132] ^{13}C NMR (400 MHz, C_6D_6):δ 14.51, 27.66, 34.69, 70.92, 171.80;

[133] Anal. Calc. for $C_{28}H_{56}N_4O_8Zr$: C, 50.35; H, 8.45; N, 8.39%. Found: C, 50.6; H, 8.6; N, 8.4%.

[134] (실시예2)

[135] $Hf(edpa)_4$의 제조

[136]



[137] 테트라키스(디메틸아미도)하프늄(Tetrakis(dimethylamido) hafnium, 0.5 g, 1.41

mmol)을 50ml 헥산에 녹인 뒤
N-에톡시-2,2-디메틸프로판아마이드(N-ethoxy-2,2-dimethylpropanamide, edpaH, 0.8185 g, 5.637 mmol)을 적가하였다. 상온(25℃)에서 12시간 교반 후, 감압 하여 헥산을 제거하였다. 수득된 생성물을 승화(110 ℃/1 torr)정제하여, 표제 화합물을 얻었다(white solid, 1.0 g, 수율=94 %).

[138] 상기 표제 화합물의 경우에는 도2에 도시한 바와 같이, 130℃ 부근에서 질량 감소가 일어 났으며, 230.8℃에서 96.06%의 질량 감소가 관찰되었다.

[139] ^{1}H NMR (400 MHz, C_6D_6):δ 1.27 (s, 9H, $3CH_3$), 1.46 (t, 3H, OCH_2), 4.54 (q, 3H, OCH_2CH_3);

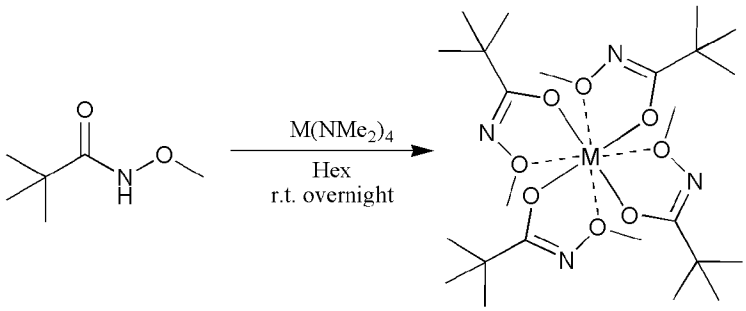
[140] ^{13}C NMR (400 MHz, C_6D_6):δ 14.53, 27.71, 34.72, 70.91, 172.07;

[141] Anal. Calc. for $C_{28}H_{56}N_4O_8Hf$: C, 44.53; H, 7.47; N, 7.42%. Found: C, 44.8; H, 7.5; N, 7.1%.

[142] (실시예3)

[143] Zr(mdpa)$_4$의 제조

[144]



[145] 테트라키스(디메틸아미도)지르코늄(Tetrakis(dimethylamido)zirconium, 0.50 g, 1.87 mmol)을 50ml 헥산에 녹인 뒤
N-메톡시-2,2-디메틸프로판아마이드(N-methoxy-2,2-dimethylpropanamide, mdpaH, 0.98 g, 7.48 mmol)을 적가하였다. 상온에서 12시간 교반 후, 감압 하여 헥산을 제거하였다. 승화(95 ℃/0.5 torr) 정제하여, 표제 화합물을 얻었다(white solid, 0.90 g, 수율=79 %).

[146] 상기 표제 화합물의 경우에는 도3에 도시한 바와 같이, 135.6℃ 부근에서 1차 질량 감소(10.02%)가 일어 났으며, 226.3℃에서 추가로 83.44%의 질량 감소가 관찰되었다.

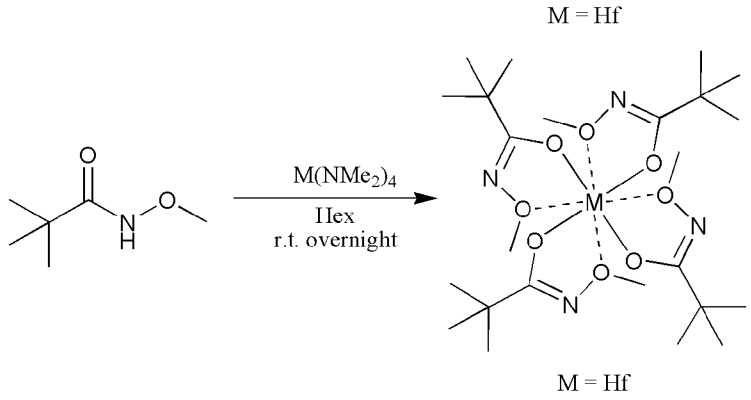
[147] ^{1}H NMR (C_6D_6, 400 MHz):δ 1.21 (s, 9H, $3CH_3$), 4.09 (s, 3H, OCH_3);

[148] ^{13}C NMR (C_6D_6, 400 MHz):δ 28.05, 34.93, 63.55, 172.51.

[149] (실시예4)

[150] Hf(mdpa)$_4$의 제조

[151]



[152] 테트라키스(디메틸아미도)하프늄(Tetrakis(dimethylamido) hafnium, 0.50 g, 1.41 mmol)을 50ml 헥산에 녹인 뒤
N-메톡시-2,2-디메틸프로판아마이드(N-methoxy-2,2-dimethylpropanamide, mdpaH, 0.74 g, 5.64 mmol)을 적가하였다. 상온에서 12시간 교반 후, 감압 하여 헥산을 제거하였다. 승화 (100 ℃/0.5 torr) 정제하여, 표제 화합물을 얻었다(pink solid, 0.85 g, 수율=87 %).

[153] 상기 표제 화합물의 경우에는 도4에 도시한 바와 같이, 137.7℃ 부근에서 1차 질량 감소(11.66%)가 일어 났으며, 231.1℃에서 추가로 80.24%의 질량 감소가 관찰되었다.

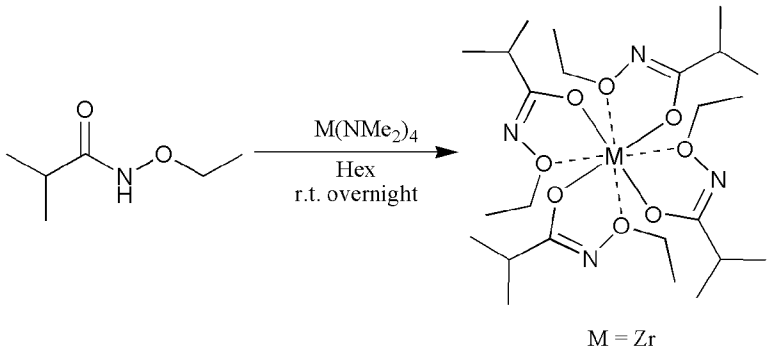
[154] ^{1}H NMR (C_6D_6, 400 MHz):δ 1.22 (s, 9H, $3CH_3$), 4.10 (s, 3H, OCH_3);

[155] ^{13}C NMR (C_6D_6, 400 MHz):δ 28.03, 35.01, 63.62, 172.84.

[156] (실시예5)

[157] Zr(empa)$_4$의 제조

[158]



[159] 테트라키스(디메틸아미도)지르코늄(Tetrakis(dimethylamido)zirconium, 0.50 g, 1.87 mmol)을 50ml 헥산에 녹인 뒤
N-에톡시-2-메틸프로판아마이드(N-ethoxy-2-methylpropanamide, empaH, 0.98 g, 7.48 mmol) 을 적가하였다. 상온에서 12시간 교반 후, 감압 하여 헥산을 제거하였다. 승화 (160 ℃/0.7 torr) 정제하여, 표제 화합물을 얻었다(white solid, 1 g, 수율 = 88 %).

[160] 상기 표제 화합물의 경우에는 도5에 도시한 바와 같이, 120℃ 부근에서 질량 감소가 일어 났으며, 230.8℃에서 96.06%의 질량 감소가 관찰되었다.

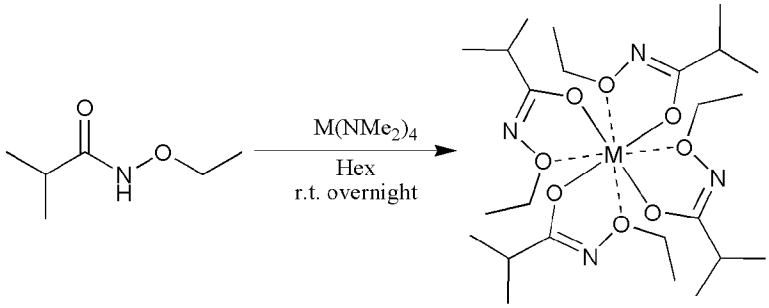
[161] ^{1}H NMR (C_6D_6, 400 MHz):δ 1.15 (d, 6H, $2CH_3$), 1.46 (t, 3H, CH_2CH_3), 2.55 (m, 1H, CH), 4.53 (q, 2H, CH_2);

[162] ^{13}C NMR (C_6D_6, 400 MHz):δ 14.92, 20.05, 29.92, 71.26, 170.39.

[163] (실시예6)

[164] Hf(empa)$_4$의 제조

[165]



[166] 테트라키스(디메틸아미도)하프늄(Tetrakis(dimethylamido) hafnium, 0.50 g, 1.41 mmol)을 50ml 헥산에 녹인 뒤
N-에톡시-2-메틸프로판아마이드(N-ethoxy-2-methylpropanamide, empaH, 0.74 g, 5.64 mmol) 을 적가하였다. 상온에서 12시간 교반 후, 감압 하여 헥산을 제거하였다. 승화 (160 ℃/0.4 torr) 정제하여, 표제 화합물을 얻었다(solid, 0.7 g, 수율=71 %).

[167] 상기 표제 화합물의 경우에는 도6에 도시한 바와 같이, 225.8℃ 부근에서 1차 질량 감소(83.23%)가 일어 났으며, 313.2℃에서 추가로 3.77%의 질량 감소가 관찰되었다.

[168] ^{1}H NMR (C_6D_6, 400 MHz):δ 1.15 (d, 6H, $2CH_3$), 1.46 (t, 3H, CH_2CH_3), 2.56 (m, 1H, CH), 4.53 (q, 2H, CH_2);

[169] ^{13}C NMR (C_6D_6, 400 MHz):δ 14.83, 20.02, 30.06, 71.35, 170.72.

[170] 또한, 상기 실시예1 내지 실시예6의 각 NMR샘플을 5시간동안 환류교반 후, 환류 전·후의 ^{1}H NMR을 확인하였다. 그 결과, 환류전·후의 스펙트럼의 변화가 없음을 확인하였다. 이에, 본 발명에 따른 4족 전이금속 화합물은 열안정성이 우수함을 확인하였다.

[171] (실시예7 내지 실시예12)

[172] 열 원자층증착법(Thermal atomic layer deposition)을 통해, 박막을 증착하였다.

[173] 상기 실시예로부터 수득된 각 4족 전이금속 화합물 1몰을 톨루엔 1몰에 용해하여, 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물을 제조하였다. 이후, 실리콘 기판온도 240 ℃에서 증기상태의 각 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물을 기판 위에 증착하였다. 반응 가스로는 오존(O_3)을 사용하였고 불활성 기체인 아르곤은 퍼지 목적으로 사용하였다. 구체적인, 반응조건은 아래와 같다.

[174] a.4족 전이금속함유 박막증착용 조성물의 주입시간: 10sec

[175] b.아르곤 퍼지: 1,000sccm/15sec

[176] c.반응가스: 300 sccm/8sec

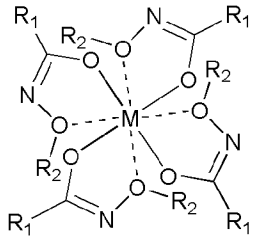
[177] 상기 제조방법으로 수득된 박막(두께:40Å)의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 확인한 결과, 높은 단차피복성과 결정성을 갖는 고밀도 박막이 수득됨을 확인하였다.

[178] 상기 본 발명은 전술한 실시예에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것이 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식1로 표시되는 4족 전이금속 화합물:

[화학식1]



상기 화학식1에서,

M은 4족 전이금속이고;

R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C_1-C_{20}알킬 또는 C_3-C_{20}시클로알킬이다.

[청구항 2] 제 1항에 있어서,

상기 화학식1에서,

상기 M은 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고;

상기 R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C_1-C_7알킬인, 4족 전이금속 화합물.

[청구항 3] 제 1항에 있어서,

상기 화학식1에서,

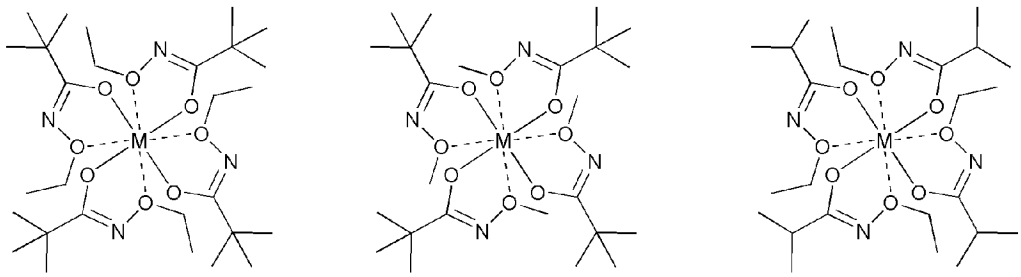
상기 M은 지르코늄 또는 하프늄이고;

상기 R^1은 분쇄형태의 C_3-C_7알킬이고;

상기 R^2는 직쇄형태의 C_1-C_7알킬인, 4족 전이금속 화합물.

[청구항 4] 제 1항에 있어서,

하기 구조에서 선택되는 것인, 4족 전이금속 화합물.



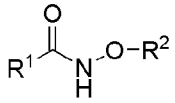
M = Zr, Hf

[청구항 5] 하기 화학식A와 화학식B를 반응시켜, 하기 화학식1로 표시되는 4족 전이금속 화합물을 제조하는 방법:

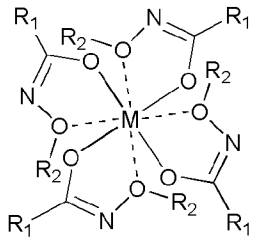
[화학식A]

$M(NRR')_4$

[화학식B]



[화학식1]



상기 화학식A, 화학식B 및 화학식1에서,

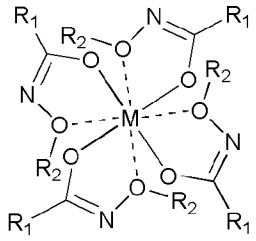
M은 4족 전이금속이고;

R 및 R'는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{20}알킬이고;

R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C_1-C_{20}알킬 또는 C_3-C_{20}시클로알킬이다.

[청구항 6] 하기 화학식1로 표시되는 4족 전이금속 화합물을 포함하는 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물:

[화학식1]



상기 화학식1에서,

M은 4족 전이금속이고;

R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C_1-C_{20}알킬 또는 C_3-C_{20}시클로알킬이다.

[청구항 7] 제6항에 있어서,

상기 4족 전이금속 화합물의 4족 전이금속은,

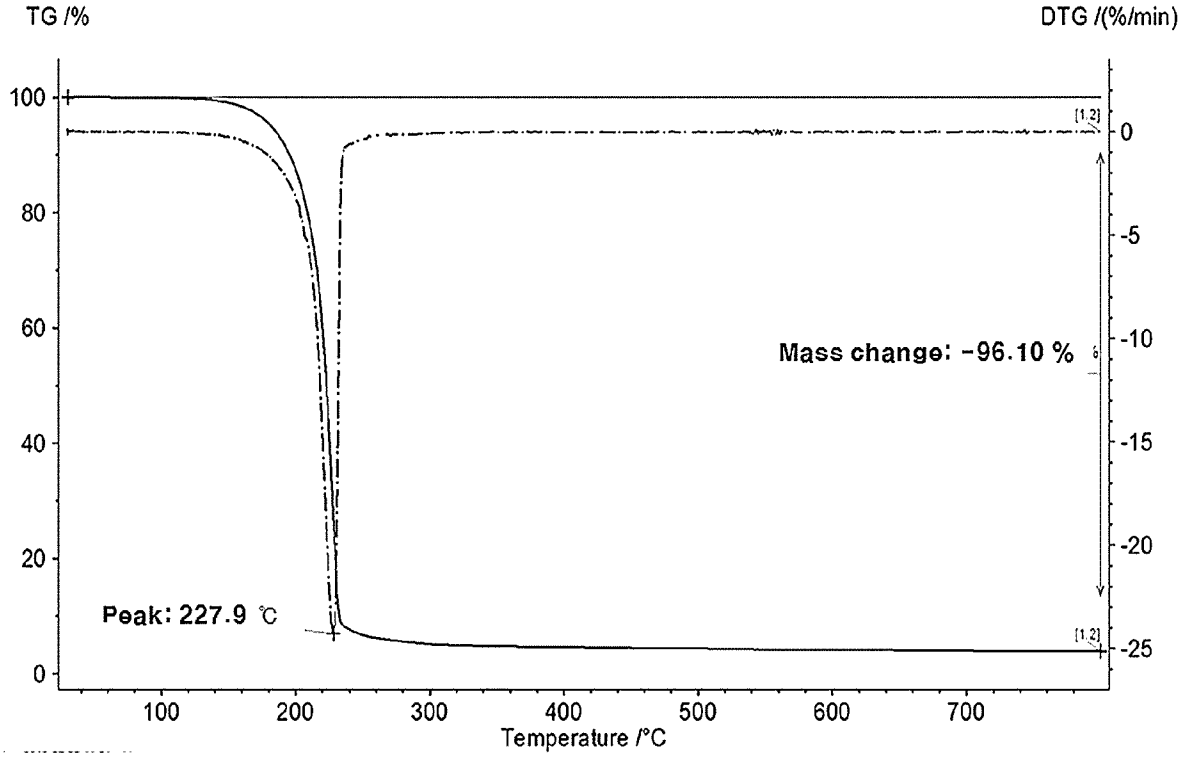
티타늄, 지르코늄 또는 하프늄인, 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물.

[청구항 8] 제6항의 4족 전이금속함유 박막증착용 조성물을 이용하는 4족 전이금속함유 박막의 제조방법.

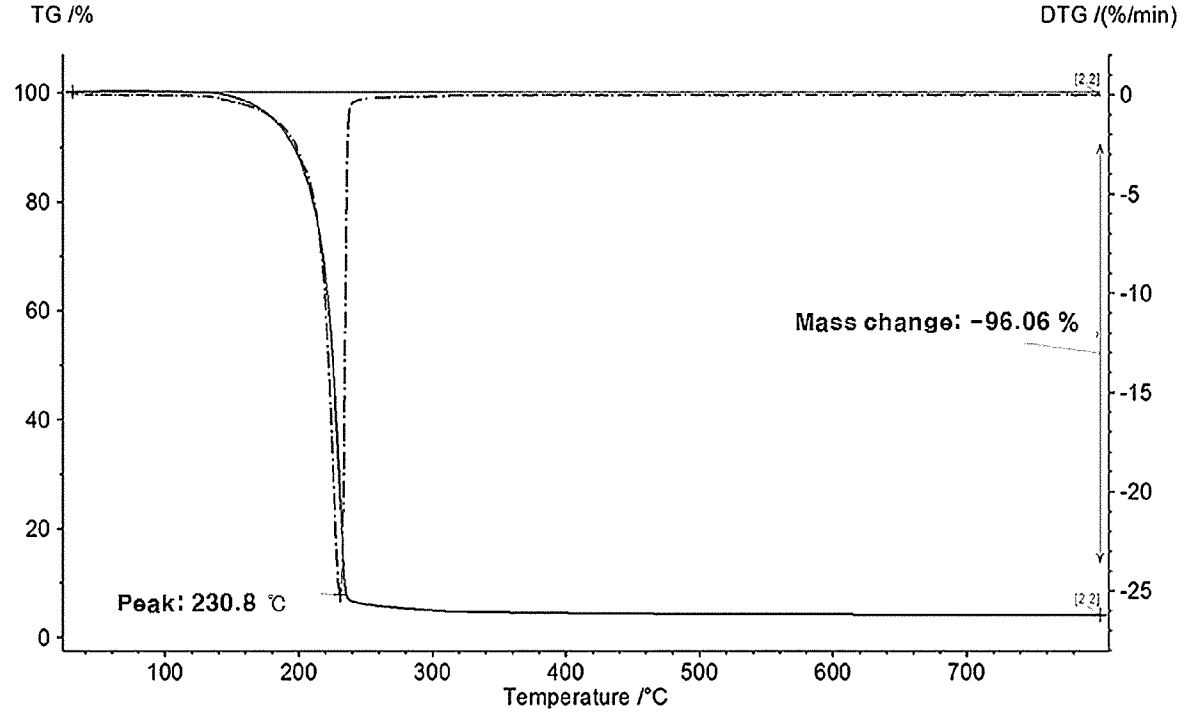
[청구항 9] 제8항에 있어서,

화학 기상 증착법(CVD) 또는 원자층 증착법(ALD)에 의하여 수행되는 것인, 4족 전이금속함유 박막의 제조방법.

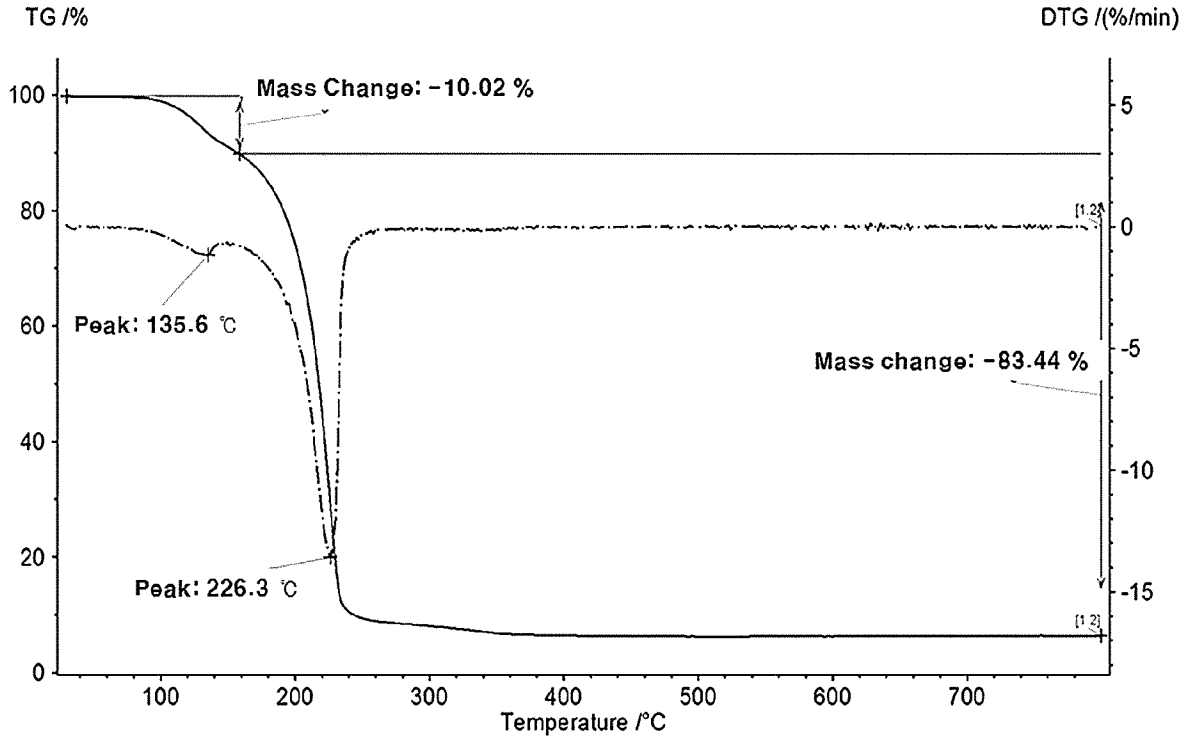
[도1]


TG /%
DTG /(%/min)
100
80
60
40
20
0
0
-5
-10
-15
-20
-25
[1,2]
[1,2]
Mass change: -96.10 %
Peak: 227.9 ℃
100
200
300
400
500
600
700
Temperature /°C

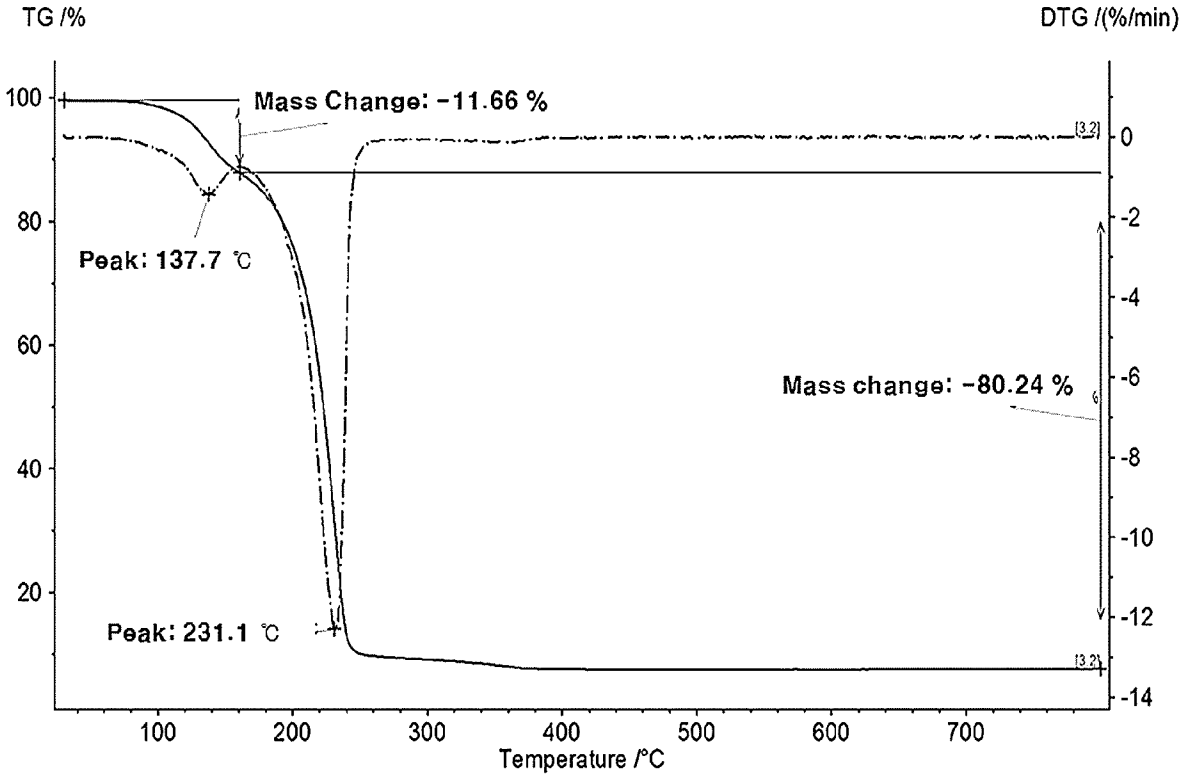
[도2]


TG /%
DTG /(%/min)
100
80
60
40
20
0
0
-5
-10
-15
-20
-25
[2,2]
[2,2]
Mass change: -96.06 %
Peak: 230.8 ℃
100
200
300
400
500
600
700
Temperature /°C

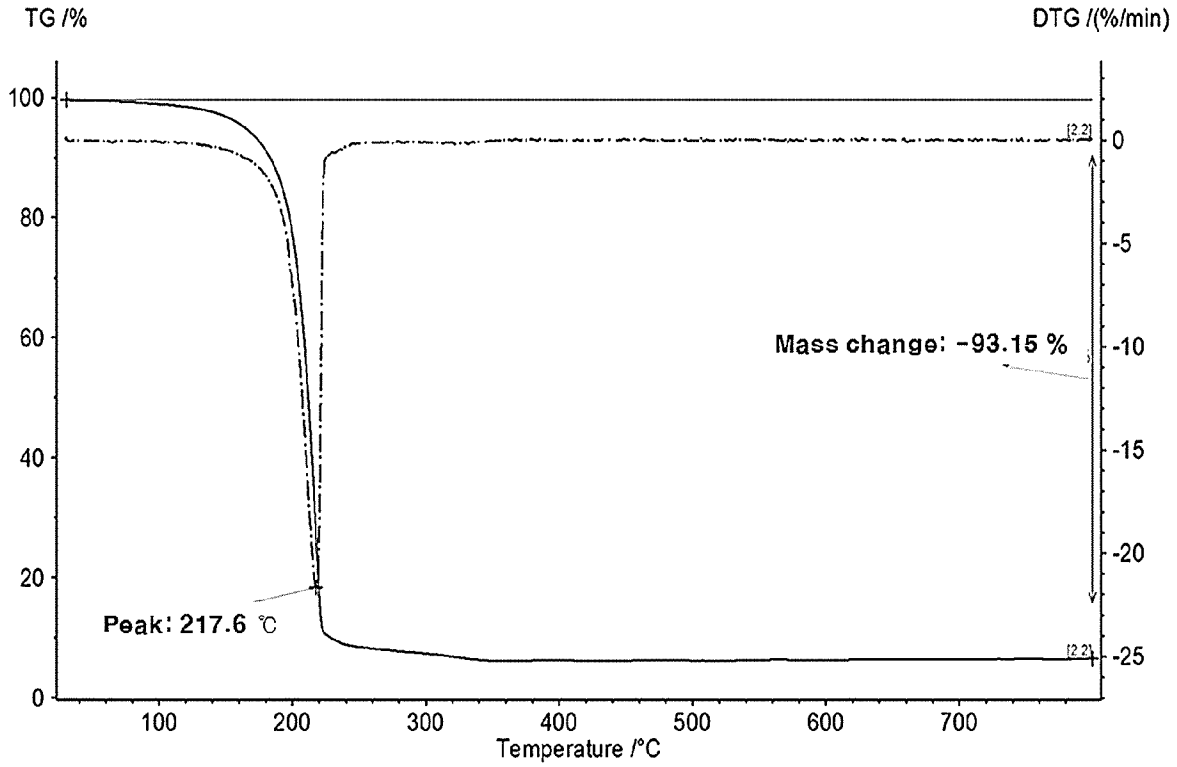
[도3]


TG /%
DTG /(%/min)
Mass Change: -10.02 %
Peak: 135.6 ℃
Mass change: -83.44 %
Peak: 226.3 ℃
Temperature /°C

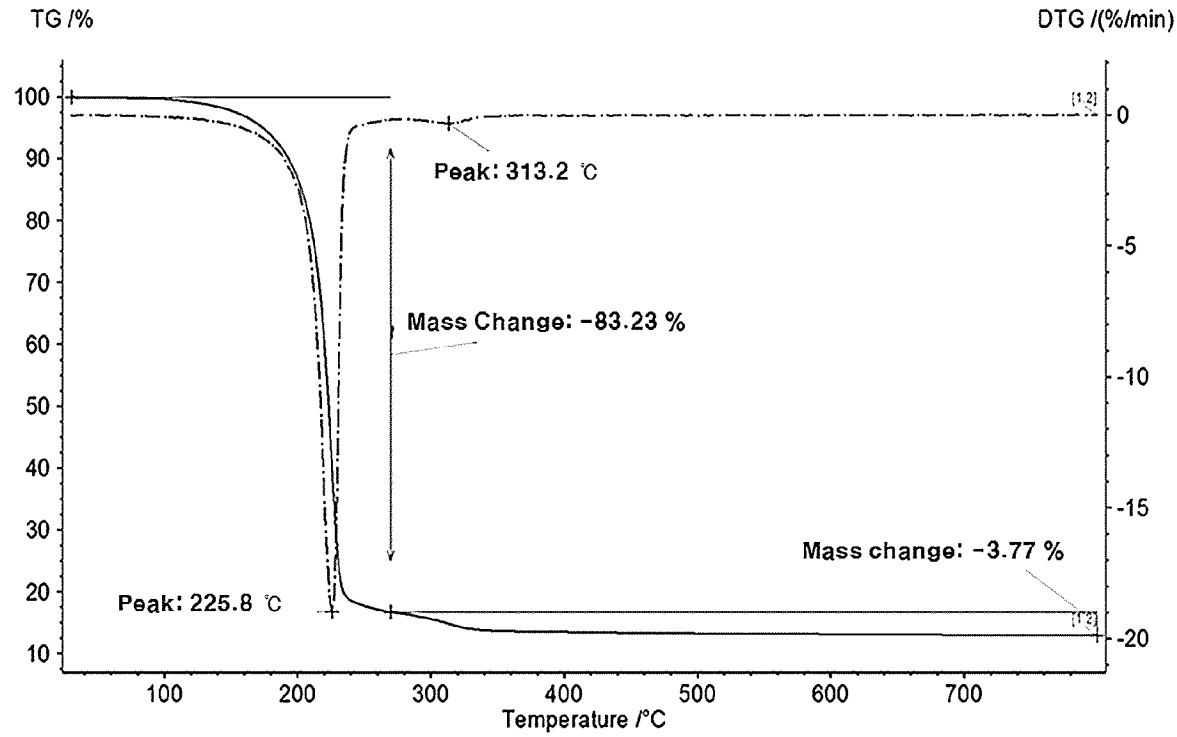
[도4]


TG /%
DTG /(%/min)
Mass Change: -11.66 %
Peak: 137.7 ℃
Mass change: -80.24 %
Peak: 231.1 ℃
Temperature /°C

[도5]


TG /%
DTG /(%/min)
100
80
60
40
20
0
0
-5
-10
-15
-20
-25
Mass change: -93.15 %
Peak: 217.6 ℃
100
200
300
400
500
600
700
Temperature /°C

[도6]


TG /%
DTG /(%/min)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-5
-10
-15
-20
Peak: 313.2 ℃
Mass Change: -83.23 %
Mass change: -3.77 %
Peak: 225.8 ℃
100
200
300
400
500
600
700
Temperature /°C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/013698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 7/28(2006.01)i, C07F 7/00(2006.01)i, C23C 16/40(2006.01)i, C23C 16/455(2006.01)i, H01L 21/02(2006.01)i, H01L 21/285(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F 7/28; C07F 7/22; C23C 16/06; C07F 7/00; C23C 16/40; C23C 16/455; H01L 21/02; H01L 21/285

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & Keywords: thin film, titanium, zirconium, hafnium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PAL, M. et al. Reations of Aluminium(III), Titanium(IV) & Zirconium(IV) Isopropoxides with Arylhydroxamic acids. Indian J. CHEM. 1980, vol. 19A, pages 912-914 See pages 912-913.	1-9
A	WO 2017-082541 A1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 18 May 2017 See the entire document.	1-9
A	KIM, H. Y. et al. Low-Temperature Growth of Indium Oxide Thin Film by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition Using Liquid Dimethyl(N-ethoxy-2,2-dimethyl propanamido)indium for High-Mobility Thin Film Transistor Application. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016, vol. 8, pages 26924-26931 See the entire document.	1-9
A	GUERARD, F. et al. Investigation of Zr(IV) and 89Zr(IV) complexation with hydroxamates: Progress towards designing a better chelator than desferrioxamine B for immuno-PET imaging. Chem Commun (Camb). 2013, vol. 49, no. 10, pages 1002-1004 See the entire document.	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 JANUARY 2020 (23.01.2020)	**23 JANUARY 2020 (23.01.2020)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/013698

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JEWULA, P. et al. Synthesis and Structural Study of Tetravalent (Zr4+, Hf4+, Ce4+, Th4+, U4+) Metal Complexes with Cyclic Hydroxamic Acids. Eur. J. Inorg. Chem. 2015, pages 1529-1541 See the entire document.	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/013698

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2017-082541 A1	18/05/2017	KR 10-1742391 B1	31/05/2017
		KR 10-1799158 B1	17/11/2017
		KR 10-2017-0055268 A	19/05/2017
		KR 10-2017-0055274 A	19/05/2017
		US 2018-0334471 A1	22/11/2018

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2019/013698

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07F 7/28(2006.01)i, C07F 7/00(2006.01)i, C23C 16/40(2006.01)i, C23C 16/455(2006.01)i, H01L 21/02(2006.01)i, H01L 21/285(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C07F 7/28; C07F 7/22; C23C 16/06; C07F 7/00; C23C 16/40; C23C 16/455; H01L 21/02; H01L 21/285

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 박막(thin film), 티타늄(Titanium), 지르코늄(Zirconium), 하프늄(Hafnium)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	PAL, M. 등, "Reations of Aluminium(Ⅲ), Titanium(Ⅳ) & Zirconium(Ⅳ) Isopropoxides with Arylhydroxamic acids", Indian J. CHEM., 1980, 제19A권, 페이지 912-914 페이지 912-913	1-9
A	WO 2017-082541 A1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 2017.05.18 전체 문헌	1-9
A	KIM, H. Y. 등, "Low-Temperature Growth of Indium Oxide Thin Film by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition Using Liquid Dimethyl(N-ethoxy-2,2-dimethyl propanamido)indium for High-Mobility Thin Film Transistor Application", ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 제8권, 페이지 26924-26931 전체 문헌	1-9
A	GUERARD, F. 등, "Investigation of Zr(IV) and 89Zr(IV) complexation with hydroxamates: Progress towards designing a better chelator than desferrioxamine B for immuno-PET imaging", Chem Commun (Camb)., 2013, 제49권 ,제10호, 페이지 1002-1004 전체 문헌	1-9

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2020년 01월 23일 (23.01.2020)	2020년 01월 23일 (23.01.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2019/013698

C (계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JEWULA, P. 등, "Synthesis and Structural Study of Tetravalent (Zr4+, Hf4+, Ce4+, Th4+, U4+) Metal Complexes with Cyclic Hydroxamic Acids", Eur. J. Inorg. Chem., 2015, 페이지 1529-1541 전체 문헌	1-9

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/013698

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2017-082541 A1	2017/05/18	KR 10-1742391 B1	2017/05/31
		KR 10-1799158 B1	2017/11/17
		KR 10-2017-0055268 A	2017/05/19
		KR 10-2017-0055274 A	2017/05/19
		US 2018-0334471 A1	2018/11/22