

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 5월 22일 (22.05.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/101437 A1

- (51) 국제특허분류: C07F 7/10 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01) C23C 16/448 (2006.01)
C23C 16/34 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/015676
- (22) 국제출원일: 2019년 11월 15일 (15.11.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0140389 2018년 11월 15일 (15.11.2018)KR
- (71) 출원인: 주식회사 유피케미칼 (UP CHEMICAL CO., LTD.) [KR/KR]; 17749 경기도 평택시 산단로197번길 81(칠곡동), Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 김진식 (KIM, Jin Sik); 17720 경기도 평택시 지산로 101, 102동 402호(독곡동, 대림아파트), Gyeonggi-do (KR). 김명호 (KIM, Myeong Ho); 31175 충청남도 천안시 서북구 충무로 170-5, 101동 407호(쌍용동,

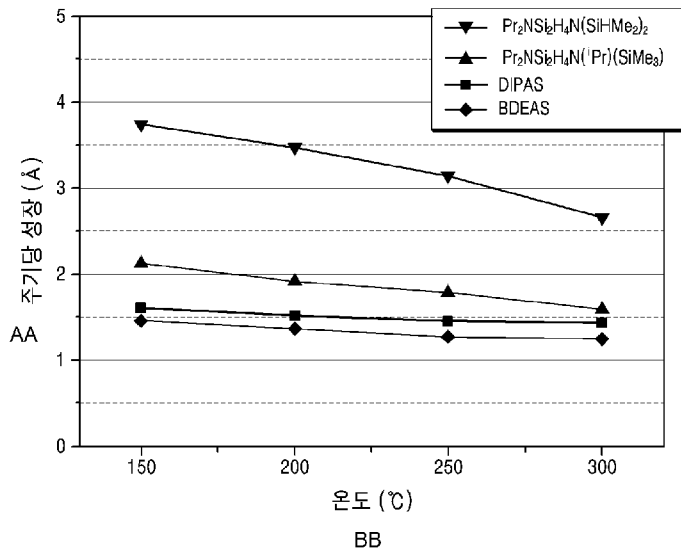
범양마더빌1차아파트), Chungcheongnam-do (KR). 이미희 (LEE, Mi Hee); 42652 대구시 달서구 감삼남2안길 4(감삼동), Daegu (KR). 김병관 (KIM, Byung Kwan); 17852 경기도 평택시 비전7길 9, 101호(비전동, 아토빌리지), Gyeonggi-do (KR). 최준환 (CHOI, Jun Hwan); 10345 경기도 고양시 일산서구 현충로 10, 1607동 1304호(탄현동, 탄현마을16단지아파트), Gyeonggi-do (KR). 안성우 (AHN, Sungwoo); 11435 경기도 양주시 평화로 1787, 201호(회정동), Gyeonggi-do (KR). 이윤경 (YI, Yun Gyeong); 11902 경기도 구리시 갈매중앙로 45, 502동 1902호(갈매동, 갈매와이시티), Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 엠에이피에스 (MAPS INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 06239 서울시 강남구 테헤란로8길 37, 8층(역삼동, 한동빌딩), Seoul (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,

(54) Title: SILICON PRECURSOR COMPOUND, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND SILICON-CONTAINING FILM FORMATION METHOD USING SAME

(54) 발명의 명칭: 실리콘 전구체 화합물, 제조 방법, 및 이를 이용하는 실리콘-함유 막 형성 방법



AA ... Growth per cycle (Å)
BB ... Temperature (°C)

(57) Abstract: The present application relates to a silicon precursor compound, a method for preparing the silicon precursor compound, a precursor composition for depositing a silicon-containing oxide thin film or nitride thin film, the precursor composition comprising the silicon precursor compound, and a method for depositing a silicon-containing oxide thin film or nitride thin film using the precursor composition.

(57) 요약서: 본원은 실리콘 전구체 화합물, 상기 실리콘 전구체 화합물의 제조 방법, 상기 실리콘 전구체 화합물을 포함하는 실리콘-함유 산화 박막 또는 질화 박막 증착용 전구체 조성물, 및 상기 전구체 조성물을 이용한 실리콘-함유 산화 박막 또는 질화 박막의 증착 방법에 관한 것이다.



WO 2020/101437 A1

LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
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 역
내 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), 유
럽 (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: 실리콘 전구체 화합물, 제조 방법, 및 이를 이용하는 실리콘-함유 막 형성 방법

기술분야

- [1] 본원은 실리콘 전구체 화합물, 상기 실리콘 전구체 화합물의 제조 방법, 상기 실리콘 전구체 화합물을 포함하는 실리콘-함유 막 형성용 전구체 조성물, 및 상기 전구체 조성물을 이용하는 실리콘-함유 막의 형성 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 실리콘-함유 산화 박막 및 질화 박막은 반도체(DRAM, Flash Memory, ReRAM, 또는 PCRAM 등)뿐만 아니라, 비반도체(Logic)와 같은 마이크로일렉트로닉 소자의 구동에 있어 꼭 필요한 박막 중의 하나이다. 또한, 산화 박막 트랜지스터(Oxide Thin Film Transistor, OTFT)들을 포함하는 평판 디스플레이(Flat Panel Display) 분야, 태양열(Solar Cell) 분야, 및 유기발광소자(Organic Light Emitting Diodes, OLED) 등의 최첨단 기술에 사용되고 있다. 메모리 소자에는 유전막, 게이트 절연막, 터널링 산화막, 스페이서 산화막, ILD & IMD, 및 패시메이션(Passivation) 산화막 등에 실리콘-함유 산화 박막이 사용되고 있으며, 확산 마스크, 게이트 스페이서, 게이트 유전막, 에칭 스톱퍼(Etch Stopper), 스트레서, 및 패시메이션 등에 실리콘-함유 질화 박막이 사용되고 있다. 디스플레이 분야에서는 게이트 유전막, 층간 유전막, 절연막, 및 수분침투방지막 등 다양한 박막 층에 실리콘-함유 산화 박막 또는 질화 박막 등이 이용되고 있다. 현재 메모리 분야의 DRAM, Flash Memory, 및 비메모리 분야의 Logic Memory는 물리적 한계에 도달해 있고, 이 한계를 극복하기 위해서 높은 종횡비 (High Aspect Ratio) 및 3차원 구조로 제품을 만들고 있어, 여기에 적합한 실리콘-함유 산화 박막 또는 질화 박막을 요구하고 있다. 이에 따라, 다양한 응용 분야별 공정 온도에 적합한 실리콘-함유 전구체를 요구하고 있으며, 또한 높은 단차비를 극복할 수 있게 완벽한 단차를 극복할 수 있는 원자층 증착법에 사용 가능한 실리콘-함유 전구체를 요구하고 있다. 원자층 증착 방법을 이용하여 실리콘-함유 산화 박막 또는 질화 박막을 형성할 경우, 박막의 두께 균일도 및 물성을 향상시키고 공정온도를 낮추게 되어 반도체 소자의 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 고 집적화 및 소자의 축소(Scaling Down)에 의해 발생할 수 있는 낮은 공정 온도와 낮은 저항 확보를 위해서라도 자기 제어(self-limiting) 특성을 지니고, 균일한 박막을 형성할 수 있는 증착 방법인 원자층 증착법을 이용해야 한다. 따라서, 원자층 증착법으로 원하는 특성의 막을 얻을 수 있는 실리콘-함유 산화 박막 또는 질화 박막 형성용 전구체 화합물의 개발에 많은 연구가 진행되고 있다.
- [3] 한편, 미국공개특허 제2012/0085733호에서 리소그래피 공정 후에 패턴 밀도를

실리콘-함유 막 형성 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [52] 본원의 구현예들에 따른 실리콘 전구체 화합물들을 이용하는 실리콘-함유 막의 형성 방법에 따르면, 공정 온도를 낮추면서도 두께 및 조성을 정확히 제어할 수 있고, 복잡한 형상의 기판에서도 우수한 피복성 및 균일한 조성물을 형성할 수 있으며, 이에 따라 반도체 소자의 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 특히, 본 발명의 실리콘 화합물을 사용한 원자층 증착법의 기체 공급 주기당 막 성장이 크기 때문에 짧은 시간에 우수한 단차피복성으로 필요한 두께의 실리콘-함유 막을 형성할 수 있다.
- [53] 본원의 구현예들에 따른 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2에 따른 상기 실리콘 전구체 화합물은 Si에 수소 또는 여러 형태의 아민이 결합되어 있으며, 반응성이 좋은 아민과 표면 흡착력이 우수한 수소의 영향으로 표면에서 반응이 쉽게 일어나며, 반응성이 큰 산화제 또는 질화제와 반응하여 실리콘-함유 산화 박막(SiO_2)과 질화 박막(SiN_x)을 형성하기 유리하다. 또한, 분자 내에 Si의 함량이 높을수록 증착 속도가 높아지며, 막의 밀도 또한 증가하여 식각 특성을 좋게 만드는 특성이 있다. 본 증착 메커니즘에 의해 본원의 실리콘-함유 막은 약 100°C 내지 약 500°C의 넓은 범위에서 응용 가능할 것으로 판단되며, 특히, 실리콘-함유 질화 막 또는 질화 박막은 약 300°C 이하의 온도까지 낮출 수 있다. 또한, 직접적인 탄소 결합을 갖지 않기 때문에 금속 박막 내에 탄소 함량을 효과적으로 낮출 수 있으며, 저온에서도 높은 휘발성을 갖고 있고, 실온에서 액체 상태로 존재하여 원자층 증착법에 의한 실리콘-함유 산화 막 또는 박막, 또는 질화 막 또는 박막을 증착하기 위한 실리콘 전구체 화합물로서 적합하게 사용될 수 있다.
- [54] 본원의 구현예들에 있어서, 상기 실리콘-함유 산화 막 또는 박막, 상기 실리콘-함유 질화 막 또는 박막 및/또는 상기 실리콘-함유 탄화 막 또는 박막은 유전 막, 게이트 절연 막, 터널링 산화 막, 스페이서 산화 막, ILD & IMD, 및/또는 패시베이션(Passivation) 산화 막 등에 실리콘-함유 산화 박막이 사용되고 있으며, 확산 마스크, 게이트 스페이서, 게이트 유전막, 에칭 스톱퍼(Etch Stopper), 스트레서, 및/또는 패시베이션 등에 실리콘-함유 질화 박막이 사용되고 있으며, 그 적용 용도에 따라 다양하게 응용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [55] 본원의 구현예들에 있어서, 상기 막 형성용 전구체 조성물에 포함되는 본원의 실리콘 전구체 화합물은 높은 증기압과, 낮은 밀도, 및 높은 열 안정성에 기인하여, 원자층 증착법 또는 화학기상 증착법의 전구체로서 사용되어 실리콘-함유 막을 형성할 수 있으며, 특히, 표면에 패턴(홈)이 있는 기재 또는 다공성 기재, 플라스틱 기재 상에도 약 100°C 내지 약 500°C의 넓은 온도 범위에서 수 nm 내지 수 μm , 또는 약 1 nm 내지 약 500 nm 두께의 실리콘-함유 산화 박막 또는 질화 박막을 막을 균일하게 형성할 수 있는 우수한 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

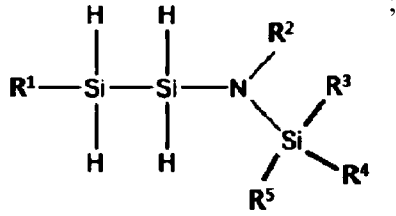
- [56] 도 1은, 본원의 실시예 1, 3, 6, 및 8에 따라 제조된 실리콘-함유 화합물들의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.
- [57] 도 2는, 본원의 실시예 6에 따라 제조된 실리콘-함유 화합물들의 FT-IR 스펙트럼이다.
- [58] 도 3은, 본원의 실시예 1, 3, 6, 및 8에 따라 제조된 실리콘-함유 화합물들의 TGA 그래프이다.
- [59] 도 4는, 본원의 실시예 3 및 6에 따라 제조된 실리콘 화합물들을 원자층 증착법에 의해 150°C 내지 300°C 범위에서 성장시킨 실리콘-함유 산화 박막의 온도에 따른 증착 속도를 나타낸 그래프이다.
- [60] 도 5는, 본원의 실시예 3 및 6에 따라 제조된 실리콘 화합물들을 원자층 증착법을 이용하여 150°C 내지 500°C 범위에서 성장시킨 실리콘-함유 산화 박막의 온도에 따른 증착 속도를 나타낸 그래프이다.
- [61] 도 6은, 본원의 실시예 3, 6, 및 8에 따라 제조된 실리콘 화합물들을 원자층 증착법을 이용하여 저온인 300°C에서 반응가스인 NH₃와 N₂ 플라즈마 조건에서 성장시킨 실리콘-함유 질화 박막의 굴절률을 나타낸 그래프이다.
- [62] 도 7은, 본원의 실시예 1에 따라 제조된 실리콘 화합물을 원자층 증착법을 이용하여 250°C 내지 350°C 범위에서 반응가스인 N₂ 플라즈마 조건에서 성장시킨 실리콘-함유 질화 박막의 온도에 따른 증착 속도(Growth per cycle, GPC)와 굴절률(Reflective index)을 나타낸 그래프이다.
- [63] 도 8은, 본원의 실시예 3에 따라 제조된 실리콘 화합물을 원자층 증착법을 이용하여 저온인 125°C에서 성장시킨 실리콘-함유 산화 박막의 증착 속도와 균일도를 나타낸 그래프이다.
- [64] 도 9는, 본원의 실시예 3에 따라 제조된 실리콘 화합물들을 원자층 증착법을 이용하여 저온인 125°C에서 패턴 기판에 성장시킨 실리콘-함유 산화 박막의 단차피복성 (Step Coverage) 특성을 나타낸 그래프이다.
- [65] 도 10은, 본원의 실시예 3에 따라 제조된 실리콘 화합물들을 원자층 증착법을 이용하여 고온인 400°C에서 패턴 기판에 성장시킨 실리콘-함유 산화 박막의 단차피복성 (Step Coverage) 특성을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [66] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [67] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는

- "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [68] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부제가 다른 부제 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부제가 다른 부제에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부제 사이에 또 다른 부제가 존재하는 경우도 포함한다.
- [69] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [70] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [71] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [72] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [73] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [74] 본원 명세서 전체에서, 용어 "막" 또는 "박막" 각각은, 특별히 구별되지 않는 한, "막" 및 "박막" 모두를 의미한다.
- [75] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는, 1 내지 12 개의 탄소 원자, 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 8 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기 및 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함한다. 예를 들어, 상기 알킬 또는 알킬기는 메틸기(Me), 에틸기(Et), n-프로필기(nPr), iso-프로필기(iPr), n-부틸기(nBu), iso-부틸기(iBu), tert-부틸기(tert-Bu, tBu), sec-부틸기(sec-Bu, secBu), n-펜틸기(nPe), iso-펜틸기(isoPe), sec-펜틸기(secPe), tert-펜틸기(tPe), neo-펜틸기(neoPe), 3-펜틸기, n-헥실기, iso-헥실기, 헵틸기, 4,4-디메틸펜틸기, 옥틸기, 2,2,4-트리메틸펜틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 및 이들의 이성질체들 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [76] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [77] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로서 표시되는, 실리콘 전구체 화합물을 제공한다:
- [78] [화학식 1]

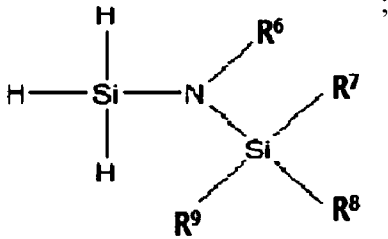
[79]



[80]

[화학식 2]

[81]



[82]

상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서,

[83]

R¹은 수소 또는 -NR^aR^b이고,

[84]

R^a 및 R^b는, 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 C₁-C₅ 알킬기, 트리메틸실릴기, 또는 다이메틸실릴기이거나, 또는 R^a 및 R^b는 서로 연결된 치환 또는 비치환된 C₄-C₁₀ 고리형 알킬기이며, 단, R^a 및 R^b가 동시에 수소는 아니고,

[85]

R²는 선형 또는 분지형의 C₁-C₅ 알킬기, 트리메틸실릴기, 또는 다이메틸실릴기이며, 단, R¹이 수소인 경우, R²는 선형 또는 분지형의 C₁-C₅ 알킬기이고,

[86]

R³ 내지 R⁵은, 각각 독립적으로, 수소 또는 선형 또는 분지형의 C₁-C₃ 알킬기이며, 단, R³ 내지 R⁵가 동시에 수소는 아니고,

[87]

R⁶은 선형 또는 분지형의 C₁-C₅ 알킬기이고,

[88]

R⁷ 내지 R⁹은, 각각 독립적으로, 수소 또는 선형 또는 분지형의 C₁-C₃ 알킬기이며, 단, R⁷ 내지 R⁹가 동시에 수소는 아님.

[89]

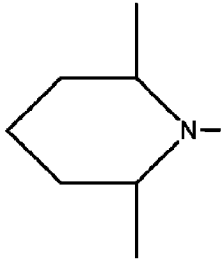
본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에서, R¹은 -NR^aR^b이며, R^a 및 R^b는, 각각 독립적으로, 수소, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 다이메틸실릴기, 또는 트리메틸실릴기이거나; 또는 R¹은 치환 또는 비치환된 C₄-C₁₀ 고리형 아민기이고, R²는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 트리메틸실릴기, 또는 다이메틸실릴기이고, -SiR³R⁴R⁵는 다이메틸실릴기 또는 트리메틸실릴기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[90]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에 있어서, 상기 R¹은 Me₂N-, EtMeN-, MeⁿPrN-, MeⁱPrN-, MeⁿBuN-, Et₂N-, EtⁿPrN-, EtⁱPrN-, ⁿPr₂N-, ⁱPr₂N-, ⁱPrⁿBuN-, ⁿBu₂N-, ^{sec}Bu₂N-, EtHN-, ⁱPrHN-, ⁱBuHN-, C₄H₈N-, C₅H₁₀N-, C₆H₁₂N-, C₇H₁₄N-, C₈H₁₆N-, C₉H₁₈N-, C₁₀H₂₀N-, (Me)(SiMe₃)N-, (ⁱPr)(SiMe₃)N-, 또는 (Me₂SiH)₂N-이고, R²는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기,

tert-부틸기, 트리메틸실릴기, 또는 다이메틸실릴기이고, $-\text{SiR}^3\text{R}^5$ 는 다이메틸실릴기 또는 트리메틸실릴기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 R^1 은 하기와 같은 고리형 치환기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[91]



[92]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에 있어서, 상기 R^1 은 수소이고, 상기 R^2 는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, 또는 tert-부틸기이고, 상기 $-\text{SiR}^3\text{R}^5$ 는 다이메틸실릴기 또는 트리메틸실릴기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

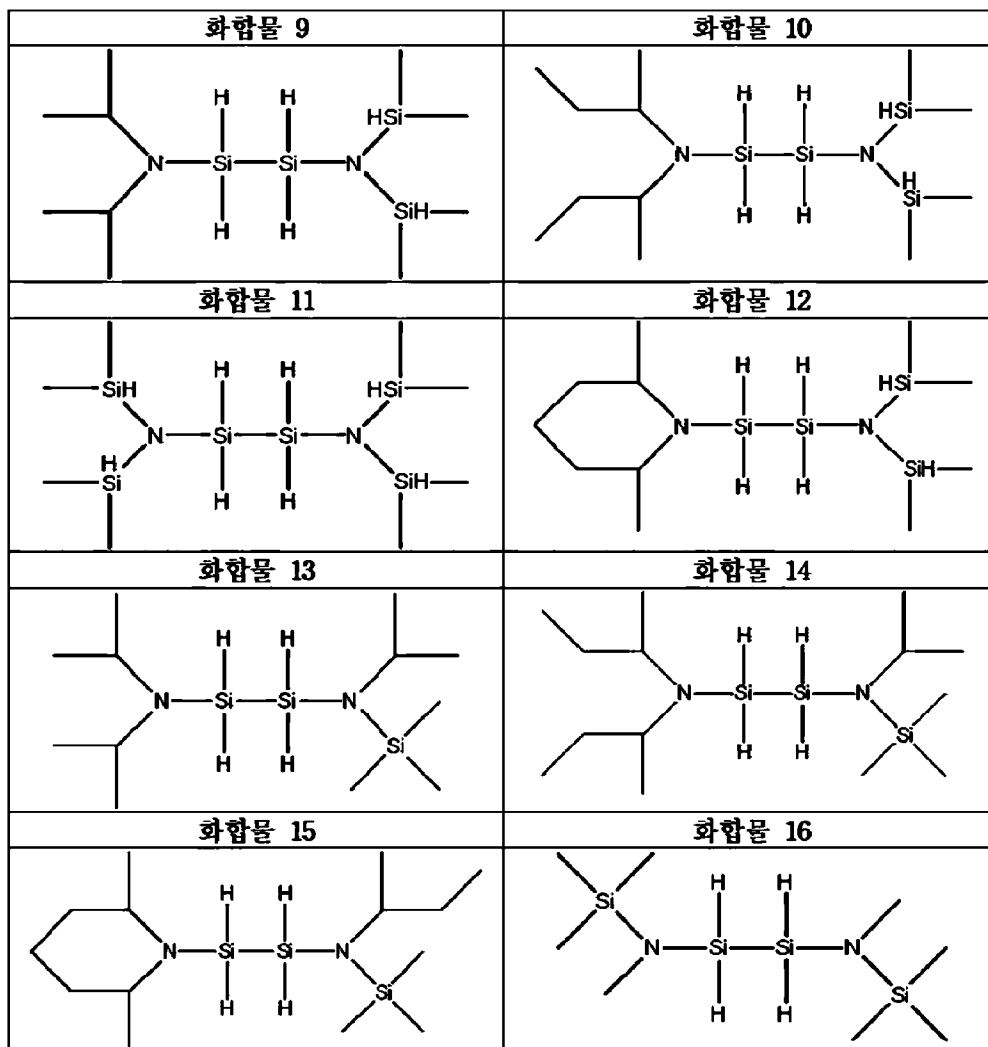
[93]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에 따른 상기 실리콘 전구체 화합물은 하기의 화합물들을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

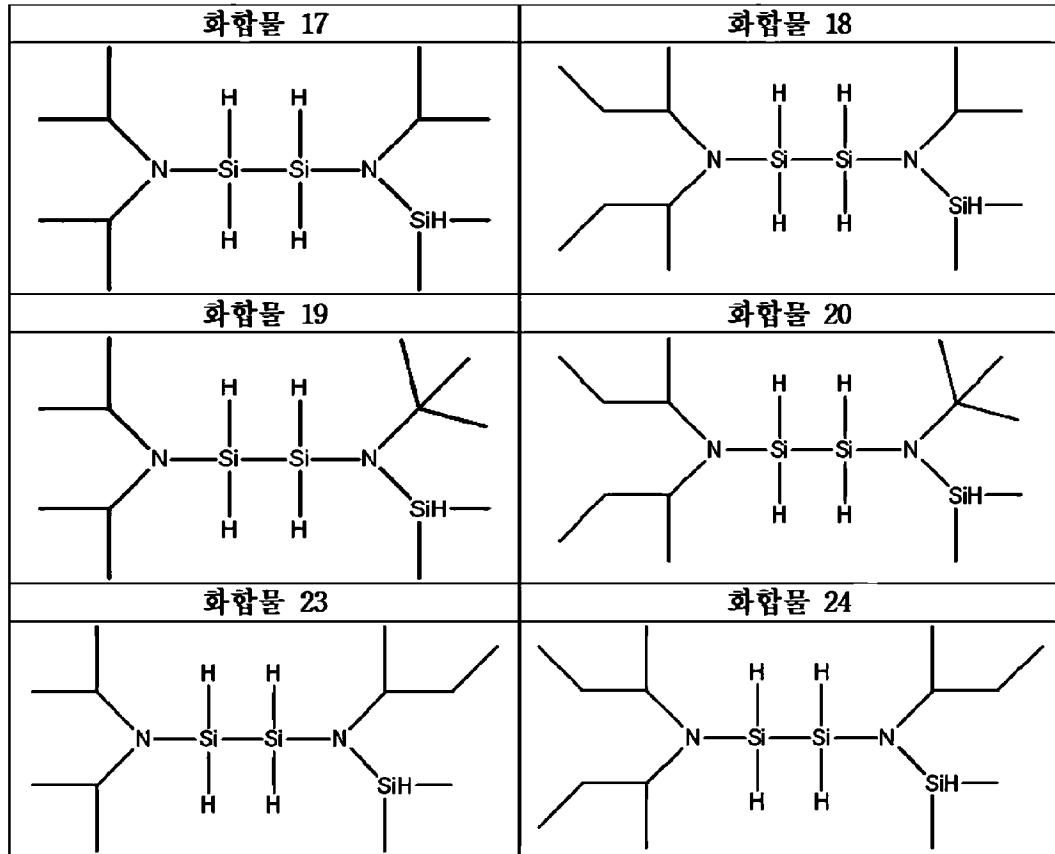
[94]

화합물 1	화합물 2
화합물 3	화합물 4
화합물 5	화합물 6
화합물 7	화합물 8

[95]



[96]



[97] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에 따른 상기 실리콘 전구체 화합물은 $i\text{Pr}_2\text{NSi}_2\text{H}_4\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$, $\text{secBu}_2\text{NSi}_2\text{H}_4\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$, $i\text{Pr}_2\text{NSi}_2\text{H}_4\text{N}(i\text{Pr})(\text{SiMe}_3)$, $\text{secBu}_2\text{NSi}_2\text{H}_4\text{N}(i\text{Pr})(\text{SiMe}_3)$, $(\text{Me}_2\text{SiH})_2\text{NSi}_2\text{H}_4\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$, $\text{H}_5\text{Si}_2\text{N}(i\text{Pr})(\text{SiMe}_3)$, 또는 $\text{H}_5\text{Si}_2\text{N}(\text{secBu})(\text{SiMe}_3)$ 일 수 있다.

[98] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 2에 있어서, R^6 는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, 또는 tert-부틸기이고, $-\text{SiR}^7\text{R}^8\text{R}^9$ 는 다이메틸실릴기 또는 트리메틸실릴기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[99] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 2에 따른 상기 실리콘 전구체 화합물들은 하기의 화합물들을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[100]

화합물 25	화합물 26
화합물 27	화합물 28
화합물 29	화합물 30
화합물 31	화합물 32
화합물 33	화합물 34

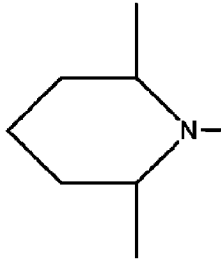
[101] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 2에 따른 상기 실리콘 전구체 화합물은 $H_3SiN(iPr)(SiMe_3)$ 또는 $H_3SiN(secBu)(SiMe_3)$ 일 수 있다.

[102] 본원의 구현예들에 따른 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2에 따른 상기 실리콘 전구체 화합물은 Si에 수소 또는 여러 형태의 아민이 결합되어 있으며, 반응성이 좋은 아민과 표면 흡착력이 우수한 수소의 영향으로 표면에서 반응이 쉽게 일어나며, 반응성이 큰 산화제 또는 질화제와 반응하여 실리콘-함유 산화 박막(SiO_2)과 질화 박막(SiN_x)을 형성하기 유리하다. 또한, 분자 내에 Si의 함량이 높을수록 증착 속도가 높아지며, 막의 밀도 또한 증가하여 식각 특성을 좋게 만드는 특성이 있다. 본 증착 메커니즘에 의해 본원의 실리콘-함유 막은 약 $100^\circ C$ 내지 약 $500^\circ C$ 의 넓은 범위에서 응용 가능할 것으로 판단되며, 특히, 실리콘-함유 질화 막 또는 질화 박막은 약 $300^\circ C$ 이하의 온도까지 낮출 수 있다. 또한,

- [118] 2 단계: $\text{Si}_2\text{X}_3\text{N}(\text{R}^2)\text{-SiR}^3\text{R}^4\text{R}^5 + \text{MR}^1 \rightarrow \text{R}^1\text{Si}_2\text{X}_4\text{N}(\text{R}^2)\text{-SiR}^3\text{R}^4\text{R}^5 + \text{MX}$
- [119] 3 단계: $\text{R}^1\text{Si}_2\text{X}_4\text{N}(\text{R}^2)\text{-SiR}^3\text{R}^4\text{R}^5 + 4 \text{M}'\text{H} \rightarrow \text{R}^1\text{Si}_2\text{H}_4\text{N}(\text{R}^2\text{R}^3) + 4 \text{M}'\text{X}$
- [120] 여기에서, M은 알칼리 금속으로서, Li 또는 Na일 수 있고, M'H는 수소화금속 시약으로서, LiH, NaH, LiBH₄, LiAlH₄, NaAlH₄, 또는 NaBH₄일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [121] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1로서 표시되는 실리콘 전구체 화합물은, 상기 반응식 1로서 표시된 것과 같이, 헥사할라이드 다이실리콘 화합물에 1차 반응으로 저온에서 약 1 당량 내외의 금속 아민염 [M-N(R²)-SiR³R⁴R⁵, M: Li 또는 Na]을 첨가하고 상온을 유지하여 할라이드와 아민의 치환 반응을 한 후, 반응 부산물을 금속할라이드염 형태로 필터를 통해 제거시킨다. 이후, 2차 반응으로서 저온에서 약 1 당량 내외의 금속 아민염 (MR¹)을 첨가한 후 상온을 유지하여 할라이드와 아민의 치환 반응을 한 후, 반응 부산물을 금속할라이드염 형태로 필터를 통해 제거시킨다. 마지막으로, 3차 반응에서 M'H를 이용하여 남아있는 할라이드를 수소로 치환시키면 용이하게 수득될 수 있다. 또한, 상기 반응식 1에서 1차 반응으로는 저온에서 약 1 당량 내외의 금속 아민염[M-N(R²)-SiR³R⁴R⁵, M: Li 또는 Na]을 첨가, 약 2 당량 내외의 아민(HN(R²)-SiR³R⁴R⁵)을 첨가하거나, 또는 약 1 당량 내지 약 1.5 당량의 테트라에틸아민(TEA, Tetraethylamine)과 아민 [HN(R²R³)]을 첨가하는 방법 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 반응식 1에서 2차 반응으로는 저온에서 약 1 당량 내외의 금속 아민염 (MNR^aR^b)을 첨가, 약 2 당량 내외의 아민(HNR^aR^b)을 첨가하거나, 또는 약 1당량 내지 약 1.5 당량의 TEA (Tetraethylamine)와 아민 (HR¹, R¹ = N(R^aR^b))을 첨가하는 방법 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 그러나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [122] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응식 1에서, X는 할로젠 원소로서, Cl, Br, 또는 I이며, 바람직하게는, X는 Cl이다. 그러나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [123] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응식 1에서, M'H는 X를 수소로 환원시키는 환원제로서, 리튬하이드라이드 (LiH), 소듐하이드라이드 (NaH), 리튬보로하이드라이드 (LiBH₄), 소듐보로하이드라이드 (NaBH₄), 리튬알루미늄하이드라이드 (LiAlH₄), 또는 소듐알루미늄하이드라이드 (NaAlH₄)에서 선택되는 하나 이상이며, 바람직하게는, M'H는 LiAlH₄이다. 그러나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [124] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에서, R¹은 -NR^aR^b이며, R^a 및 R^b는, 각각 독립적으로, 수소, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 다이메틸실릴기, 또는 트리메틸실릴기이거나; 또는 R¹은 치환 또는 비치환된 C₄-C₁₀ 고리형 아민기이고, R²는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 트리메틸실릴기, 또는 다이메틸실릴기이고, -SiR³R⁴R⁵는 다이메틸실릴기 또는 트리메틸실릴기일 수 있으나, 이에 제한되지

않을 수 있다.

- [125] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에 있어서, 상기 R¹은 Me₂N-, EtMeN-, MeⁿPrN-, MeⁱPrN-, MeⁿBuN-, Et₂N-, EtⁿPrN-, EtⁱPrN-, ⁿPr₂N-, ⁱPr₂N-, ⁱPrⁿBuN-, ⁿBu₂N-, ^{sec}Bu₂N-, EtHN-, ⁱPrHN-, ⁱBuHN-, C₄H₈N-, C₅H₁₀N-, C₆H₁₂N-, C₇H₁₄N-(예를 들어,), C₈H₁₆N-, C₉H₁₈N-, C₁₀H₂₀N-, (Me)(SiMe₃)N-, (iPr)(SiMe₃)N-,



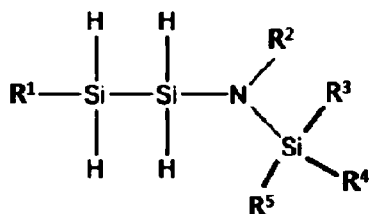
또는 (Me₂SiH)₂N-이고, R²는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 트리메틸실릴기, 또는 다이메틸실릴기이고, -SiR³R⁴R⁵는 다이메틸실릴기 또는 트리메틸실릴기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [126] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응식 1의 1 단계 및 2 단계에서 사용되는 용매는 비극성 용매가 사용될 수 있으며, 예를 들어, 펜탄, 헥산, 옥탄 등 탄소수 5 내지 8개의 알칸류, 또는 약한 극성을 갖는 톨루엔이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 헥산을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 반응식 1의 3 단계에서 사용되는 용매는 극성/비극성 혼합 용매로서 일정 비율로서 혼합되어 있는 것이 바람직하며, 환원시켜야 하는 물질의 구조에 따라 극성 용매 대 비극성 용매의 비율은 약 2: 약 1 내지 약 4의 비율로 선택되는 것이 바람직하나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기서, 상기 극성 용매로서 THF, 에테르, 및 모노- 내지 테트라-글라임류에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 THF 또는 에테르를 사용할 수 있다. 또한, 여기서 상기 비극성 용매로서 펜탄, 헥산, 옥탄 등 탄소수 5 내지 8의 알칸류에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 헥산을 사용할 수 있다. 그러나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [127] 본원의 제 3 측면은, M-N(R²)-SiR³R⁴R⁵을 SiX₆와 할라이드-아민 치환 반응시켜 반응 혼합물을 수득한 후, 상기 반응 혼합물에 M'H를 첨가하여 할라이드-수소 치환 반응시켜 하기 화학식 1에 따른 실리콘 전구체 화합물을 수득하는 것을 포함하는, 하기 화학식 1에 따른 실리콘 전구체 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[128] [화학식 1]

[129]



- [130] M-N(R²)-SiR³R⁴R⁵, SiX₆, M'H, 및 상기 화학식 1에서,

- [131] M은 알칼리 금속이고,
 [132] R¹은 수소이고,
 [133] R²는 선형 또는 분지형의 C₁-C₅ 알킬기이며,
 [134] R³ 내지 R⁵은, 각각 독립적으로, 수소 또는 선형 또는 분지형의 C₁-C₃ 알킬기이며, 단, R³ 내지 R⁵가 동시에 수소는 아니며,
 [135] X는 할로젠 원소이고,
 [136] M'H는 수소화금속 시약임.
 [137] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
 [138] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1에 따른 실리콘 전구체 화합물은 다양한 방법을 이용하여 제조될 수 있으나, 바람직하게는 하기 반응식 2에 따라 비극성 용매 하에서 선택적으로 아민 리간드를 치환시킨 후, 극성과 비극성 용매의 혼합 용매를 사용하여 수소화시킨 후 정제함으로써 수득될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:
 [139] **[반응식 2]**
 [140] 1 단계: $\text{Si}_2\text{X}_6 + \text{M-N}(\text{R}^2\text{R}^3) \rightarrow \text{Si}_2\text{X}_5\text{N}(\text{R}^2)\text{-SiR}^3\text{R}^4\text{R}^5 + \text{MX}$
 [141] 2 단계: $\text{Si}_2\text{X}_5\text{N}(\text{R}^2)\text{-SiR}^3\text{R}^4\text{R}^5 + 5\text{M}'\text{H} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5\text{N}(\text{R}^2)\text{-SiR}^3\text{R}^4\text{R}^5 + 5\text{M}'\text{X}$
 [142] 여기에서, M은 알칼리 금속으로서, Li 또는 Na일 수 있고, M'H는 수소화금속 시약으로서, LiH, NaH, LiBH₄, LiAlH₄, NaAlH₄, 또는 NaBH₄일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
 [143] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1로서 표시되는 실리콘 전구체 화합물은, 상기 반응식 2로서 표시된 것과 같이, 헥사할라이드 다이실리콘 화합물에 1차 반응으로 저온에서 약 1 당량 내외의 금속 아민염 [M-N(R²R³), M : Li or Na]을 첨가하고 상온을 유지하여 할라이드와 아민의 치환 반응 후, 반응 부산물을 금속할라이드염 형태로 필터를 통해 제거시킨다. 이후, 2차 반응에서 M'H를 이용하여 남아있는 할라이드를 수소로 치환시키면 용이하게 수득될 수 있다. 또한, 상기 반응식 2에서 1차 반응으로는 저온에서 약 1 당량 내외의 금속 아민염 [M-N(R²R³), M : Li, Na]을 첨가, 약 2 당량 내외의 아민 [HN(R²R³)]을 첨가하거나, 또는 약 1 당량 내지 약 1.5 당량의 테트라에틸아민 (TEA, Tetraethylamine)과 아민 (HN(R²R³))을 첨가하는 방법 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 그러나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
 [144] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응식 2에서, X는 할로젠 원소로서, Cl, Br, 또는 I이며, 바람직하게는, X는 Cl이다. 그러나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
 [145] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응식 2에서, M'H는 X를 수소로 환원시키는 환원제로서, 리튬하이드라이드 (LiH), 소듐하이드라이드 (NaH), 리튬보로하이드라이드 (LiBH₄), 소듐보로하이드라이드 (NaBH₄), 리튬알루미늄하이드라이드 (LiAlH₄), 또는 소듐알루미늄하이드라이드 (NaAlH₄)

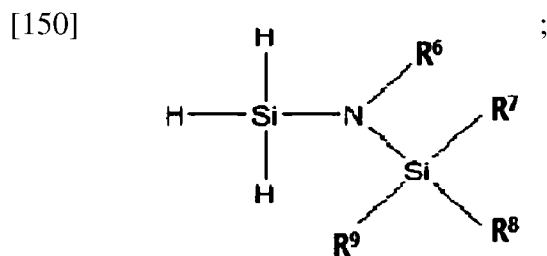
)에서 선택되는 하나 이상이며, 바람직하게는, M'H는 LiAlH₄이다. 그러나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[146] 본원의 일 구현예에 있어서, R²는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, 또는 tert-부틸기이고, -SiR³R⁴R⁵는 다이메틸실릴기 또는 트리메틸실릴기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[147] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응식 2의 1 단계에서 사용되는 용매는 비극성 용매가 사용될 수 있으며, 예를 들어, 펜탄, 헥산, 옥탄 등 탄소수 5 내지 8개의 알칸류, 또는 약한 극성을 갖는 톨루엔에 사용될 수 있으며, 바람직하게는 헥산을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 반응식 2의 2 단계에서 사용되는 용매는 극성/비극성 혼합 용매로서 일정 비율로서 혼합되어 있는 것이 바람직하며, 환원시켜야 하는 물질의 구조에 따라 극성 용매 대 비극성 용매의 비율은 약 2 : 약 1 내지 약 4의 비율로 선택되는 것이 바람직하나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기서, 상기 극성 용매로서 THF, 에테르, 및 모노-내지 테트라-글라임류 중에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 THF 또는 에테르를 사용할 수 있다. 또한, 여기서 상기 비극성 용매로서 펜탄, 헥산, 옥탄 등 탄소수 5 내지 8의 알칸류에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 헥산을 사용할 수 있다. 그러나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[148] 본원의 제 4 측면은, M-N(R⁶)-SiR⁷R⁸R⁹을 H_ySiX_(4-y)와 할라이드-아민 치환 반응시켜 반응 혼합물을 수득한 후, 상기 반응 혼합물에 M'H를 첨가하여 할라이드-수소 치환 반응시켜 하기 화학식 2에 따른 실리콘 전구체 화합물을 수득하는 것을 포함하는, 하기 화학식 2에 따른 실리콘 전구체 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[149] [화학식 2]



[151] M-N(R⁶)-SiR⁷R⁸R⁹, H_ySiX_(4-y), M'H, 및 상기 화학식 2에서,

[152] M은 알칼리 금속이고,

[153] R⁶은 선형 또는 분지형의 C₁-C₅ 알킬기이고,

[154] R⁷ 내지 R⁹은, 각각 독립적으로, 수소 또는 선형 또는 분지형의 C₁-C₃ 알킬기이며, 단, R⁷ 내지 R⁹가 동시에 수소는 아니며,

[155] X는 할로겐 원소이고,

[156] M'H는 수소화금속 시약이고,

[157] y는 0 내지 2의 정수임.

[158] 본원의 제 1 측면 내지 제 3 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을

생략하였으나, 본원의 제 1 측면 내지 제 3 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 4 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[159] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 2에 따른 실리콘 전구체 화합물은 다양한 방법을 이용하여 제조될 수 있으나, 바람직하게는 하기 반응식 3에 따라 비극성 용매 하에서 선택적으로 아민 리간드를 치환시킨 후, 극성과 비극성 용매의 혼합 용매를 사용하여 수소화시킨 후 정제함으로써 수득될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[160] [반응식 3]

[161] 1 단계: $\text{H}_y\text{SiX}_{(4-y)} + \text{M-N}(\text{R}^6)\text{-SiR}^7\text{R}^8\text{R}^9 \rightarrow \text{SiH}_y\text{X}_{(3-y)}\text{N}(\text{R}^6)\text{-SiR}^7\text{R}^8\text{R}^9 + \text{MX}$

[162] 2 단계: $\text{SiH}_y\text{X}_{(3-y)}\text{N}(\text{R}^6)\text{-SiR}^7\text{R}^8\text{R}^9 + (3-y)\text{M}'\text{H} \rightarrow \text{SiH}_3\text{N}(\text{R}^6)\text{-SiR}^7\text{R}^8\text{R}^9 + (3-y)\text{M}'\text{X}$

[163] 여기에서, M은 알칼리 금속으로서, Li 또는 Na일 수 있고, M'H는 수소화금속 시약으로서, LiH, NaH, LiBH₄, LiAlH₄, NaAlH₄, 또는 NaBH₄일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[164] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 2로서 표시되는 실리콘 전구체 화합물은, 상기 반응식 3로서 표시된 것과 같이, 다이 내지 테트라 할라이드 실리콘 화합물에 1차 반응으로 저온에서 약 1 당량 내외의 금속 아민염 (M-N(R⁶)-SiR⁷R⁸R⁹, M: Li or Na)을 첨가하고 상온을 유지하여 할라이드와 아민의 치환 반응을 한 후, 반응 부산물을 금속할라이드염 형태로 필터를 통해 제거시킨다. 이후, 2차 반응에서 M'H를 이용하여 남아있는 할라이드를 수소로 치환시키면 용이하게 수득될 수 있다. 또한, 상기 반응식 3에서 1차 반응으로는 저온에서 약 1 당량 내외의 금속 아민염 [M-N(R⁶)-SiR⁷R⁸R⁹]을 첨가, 약 2 당량 내외의 아민 [HN(R⁶)-SiR⁷R⁸R⁹]을 첨가하거나, 또는 약 1 당량 내지 약 1.5 당량의 테트라에틸아민 (TEA, Tetraethylamine)과 아민 [HN(R⁶)-SiR⁷R⁸R⁹]을 첨가하는 방법 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 그러나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

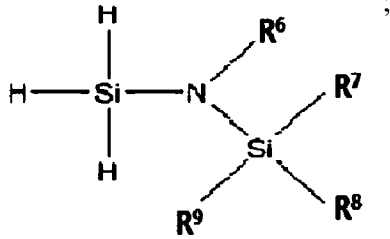
[165] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응식 3에서, X는 할로젠 원소로서, Cl, Br, 또는 I이며, 바람직하게는, X는 Cl이다. 그러나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[166] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응식 3에서, M'H는 X를 수소로 환원시키는 환원제로서, 리튬하이드라이드 (LiH), 소듐하이드라이드 (NaH), 리튬보로하이드라이드 (LiBH₄), 소듐보로하이드라이드 (NaBH₄), 리튬알루미늄하이드라이드 (LiAlH₄), 또는 소듐알루미늄하이드라이드 (NaAlH₄)에서 선택되는 하나 이상이며, 바람직하게는, M'H는 LiAlH₄이다. 그러나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[167] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 2에 있어서, R⁶는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, 또는 tert-부틸기이고, -SiR⁷R⁸R⁹는 다이메틸실릴기 또는 트리메틸실릴기일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[168] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응식 3의 1 단계에서 사용되는 용매는 비극성 용매가 사용될 수 있으며, 예를 들어, 펜탄, 헥산, 옥탄 등 탄소수 5 내지

[193]



[194] 상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서,

[195] R¹은 수소 또는 -NR^aR^b이고,[196] R^a 및 R^b는, 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 C₁-C₅ 알킬기, 트리메틸실릴기, 또는 다이메틸실릴기이거나, 또는 R^a 및 R^b는 서로 연결된 치환 또는 비치환된 C₄-C₁₀ 고리형 알킬기이며, 단, R^a 및 R^b가 동시에 수소는 아니고,[197] R²는 선형 또는 분지형의 C₁-C₅ 알킬기, 트리메틸실릴기, 또는 다이메틸실릴기이며, 단, R¹이 수소인 경우, R²는 선형 또는 분지형의 C₁-C₅ 알킬기이고,[198] R³ 내지 R⁵은, 각각 독립적으로, 수소 또는 선형 또는 분지형의 C₁-C₃ 알킬기이며, 단, R³ 내지 R⁵가 동시에 수소는 아니고,[199] R⁶은 선형 또는 분지형의 C₁-C₅ 알킬기이고,[200] R⁷ 내지 R⁹은, 각각 독립적으로, 수소 또는 선형 또는 분지형의 C₁-C₃ 알킬기이며, 단, R⁷ 내지 R⁹가 동시에 수소는 아님.[201] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 막 형성용 전구체 조성물에 포함되는 실리콘 전구체 화합물은 ⁱPr₂NSi₂H₄N(SiHMe₂)₂, ^{sec}Bu₂NSi₂H₄N(SiHMe₂)₂, ⁱPr₂NSi₂H₄N(ⁱPr)(SiMe₃), ^{sec}Bu₂NSi₂H₄N(ⁱPr)(SiMe₃), (Me₂SiH)₂NSi₂H₄N(SiHMe₂)₂, H₅Si₂N(ⁱPr)(SiMe₃), H₅Si₂N(^{sec}Bu)(SiMe₃), H₃SiN(ⁱPr)(SiMe₃), 및 H₃SiN(^{sec}Bu)(SiMe₃)에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[202] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘-함유 막은 실리콘-함유 산화 막 또는 박막, 실리콘-함유 질화 막 또는 박막, 및 실리콘-함유 탄화 막 또는 박막에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[203] 본원의 구현예들에 있어서, 상기 실리콘-함유 산화 막 또는 박막, 상기 실리콘-함유 질화 막 또는 박막 및/또는 상기 실리콘-함유 탄화 막 또는 박막은 유전 막, 게이트 절연 막, 터널링 산화 막, 스페이서 산화 막, ILD & IMD, 및/또는 패시베이션(Passivation) 산화 막 등에 실리콘-함유 산화 박막이 사용되고 있으며, 확산 마스크, 게이트 스페이서, 게이트 유전막, 에칭 스톱퍼(Etch Stopper), 스트레처, 및/또는 패시베이션 등에 실리콘-함유 질화 박막이 사용되고 있으며, 그 적용 용도에 따라 다양하게 응용될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[204] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘-함유 막은 화학기상증착법(CVD) 또는 원자층 증착법(ALD)에 의해 증착되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 실리콘-함유 막은 유기금속 화학기상증착법(MOCVD) 또는 원자층 증착법(ALD)에 의해 증착되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수

있다. 또한, 상기 화학기상증착법 또는 원자층 증착법은 본 기술분야에 공지된 증착 장치, 증착 조건, 및 추가 반응기체 등을 이용하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [205] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 막 증착 시 실리콘-함유 산화 막이나 복합 금속 실리콘-함유 산화 막 (HfSiO_x , ZrSiO_x , TiSiO_x , HfAlO_x , ZrAlSiO_x , TiAlSiO_x , ZrHfSiO_x , ZrHfAlSiO_x , SiC , SiCO , 또는 SiON 등)을 형성하기 위해서 반응가스로서 수증기 (H_2O), 산소 (O_2), 산소 플라즈마 (O_2 Plasma), 산화질소 (NO , N_2O), 산화질소 플라즈마 (N_2O Plasma), 질화산소 (N_2O_2), 과산화수소수 (H_2O_2), 및 오존 (O_3)에서 하나 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [206] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 막 증착 시 실리콘-함유 질화 막 (SiN)이나 복합 금속 질화 막 (HfSiN_x , ZrSiN_x , TiSiN_x , AlSiN_x , HfAlSiN_x , ZrAlSiN_x , TiAlSiN_x , HfZrAlSiN_x , HfZrTiSiN_x , TiAlSiN_x , SiCN , SiOCN , 또는 SiBN 등)을 증착하기 위해서 반응가스로서 암모니아 (NH_3), 암모니아 플라즈마 (NH_3 Plasma), 하이드라진 (N_2H_4), 및 질소 플라즈마 (N_2 Plasma)에서 하나 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [207] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘-함유 막은 약 100°C 내지 약 500°C 의 온도 범위에서 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘-함유 막은 약 100°C 내지 약 500°C , 약 100°C 내지 약 450°C , 약 100°C 내지 약 400°C , 약 100°C 내지 약 350°C , 약 100°C 내지 약 300°C , 약 100°C 내지 약 250°C , 약 100°C 내지 약 200°C , 약 100°C 내지 약 150°C , 약 150°C 내지 약 500°C , 약 150°C 내지 약 450°C , 약 150°C 내지 약 400°C , 약 150°C 내지 약 350°C , 약 150°C 내지 약 300°C , 약 150°C 내지 약 250°C , 약 150°C 내지 약 200°C , 약 200°C 내지 약 500°C , 약 200°C 내지 약 450°C , 약 200°C 내지 약 400°C , 약 200°C 내지 약 350°C , 약 200°C 내지 약 300°C , 약 200°C 내지 약 250°C , 약 250°C 내지 약 500°C , 약 250°C 내지 약 450°C , 약 250°C 내지 약 400°C , 약 250°C 내지 약 350°C , 약 250°C 내지 약 300°C , 약 300°C 내지 약 500°C , 약 300°C 내지 약 450°C , 약 300°C 내지 약 400°C , 약 300°C 내지 약 350°C , 약 350°C 내지 약 500°C , 약 350°C 내지 약 450°C , 약 350°C 내지 약 400°C , 약 400°C 내지 약 500°C , 약 400°C 내지 약 450°C , 또는 약 450°C 내지 약 500°C 의 온도 범위에서 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [208] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘-함유 막은 약 1 nm 내지 약 500 nm의 두께 범위에서 형성되는 것일 수 있으나, 적용 용도에 따라 다양하게 응용될 수 있으며, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘-함유 막은 약 1 nm 내지 약 500 nm, 약 1 nm 내지 약 400 nm, 약 1 nm 내지 약 300 nm, 약 1 nm 내지 약 200 nm, 약 1 nm 내지 약 100 nm, 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 40 nm, 약 1 nm 내지 약 30 nm, 약 1 nm 내지 약 20 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 10 nm 내지 약 500 nm, 약 10 nm 내지 약 400 nm, 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지

약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 약 20 nm 내지 약 500 nm, 약 20 nm 내지 약 400 nm, 약 20 nm 내지 약 300 nm, 약 20 nm 내지 약 200 nm, 약 20 nm 내지 약 100 nm, 약 20 nm 내지 약 50 nm, 약 20 nm 내지 약 40 nm, 약 20 nm 내지 약 30 nm, 약 30 nm 내지 약 500 nm, 약 30 nm 내지 약 400 nm, 약 30 nm 내지 약 300 nm, 약 30 nm 내지 약 200 nm, 약 30 nm 내지 약 100 nm, 약 30 nm 내지 약 50 nm, 약 30 nm 내지 약 40 nm, 약 40 nm 내지 약 500 nm, 약 40 nm 내지 약 400 nm, 약 40 nm 내지 약 300 nm, 약 40 nm 내지 약 200 nm, 약 40 nm 내지 약 100 nm, 약 40 nm 내지 약 50 nm, 약 50 nm 내지 약 500 nm, 약 50 nm 내지 약 400 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 200 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 200 nm 내지 약 500 nm, 약 200 nm 내지 약 400 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 300 nm 내지 약 500 nm, 약 300 nm 내지 약 400 nm, 또는 약 400 nm 내지 약 500 nm의 두께 범위에서 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[209] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘-함유 막은 통상적인 실리콘 반도체 웨이퍼, 화합물 반도체 웨이퍼, 및 플라스틱 기판들(PI, PET, PES, 및 PEN)에서 선택되는 하나 이상의 기재 상에 형성될 수 있는 것이나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 구멍이나 홈이 있는 기재를 사용할 수도 있으며, 표면적이 넓은 다공질의 기재를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 서로 다른 두 종류 이상의 기재가 접촉 또는 연결되어 있는 기재에 동시에 또는 순차적으로 기재 전체 또는 일부에 대하여 상기 실리콘-함유 막이 형성될 수 있는 것이나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[210] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘-함유 막은 중형비가 약 1 내지 약 50이고, 폭이 약 10 nm 내지 약 1 μm 인 요철을 포함하는 기재 상에 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 중형비는 약 1 내지 약 50, 약 1 내지 약 40, 약 1 내지 약 30, 약 1 내지 약 20, 약 1 내지 약 10, 약 10 내지 약 50, 약 10 내지 약 40, 약 10 내지 약 30, 약 10 내지 약 20, 약 20 내지 약 50, 약 20 내지 약 40, 약 20 내지 약 30, 약 30 내지 약 50, 약 30 내지 약 40, 또는 약 40 내지 약 50일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 예를 들어, 상기 폭은 약 10 nm 내지 약 1 μm , 약 10 nm 내지 약 900 nm, 약 10 nm 내지 약 800 nm, 약 10 nm 내지 약 700 nm, 약 10 nm 내지 약 600 nm, 약 10 nm 내지 약 500 nm, 약 10 nm 내지 약 400 nm, 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 10 nm 내지 약 90 nm, 약 10 nm 내지 약 80 nm, 약 10 nm 내지 약 70 nm, 약 10 nm 내지 약 60 nm, 약 10 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 40 nm, 약 10 nm 내지 약 30 nm, 약 10 nm 내지 약 20 nm, 약 20 nm 내지 약 1 μm , 약 20 nm 내지 약 900 nm, 약 20 nm 내지 약 800 nm, 약 20 nm 내지 약 700 nm, 약 20 nm 내지 약 600 nm, 약 20 nm 내지 약 500 nm, 약 20 nm 내지 약 400 nm, 약 20 nm 내지 약 300 nm, 약 20 nm 내지 약 200 nm, 약 20 nm 내지 약 100 nm, 약 20 nm

내지 약 90 nm, 약 20 nm 내지 약 80 nm, 약 20 nm 내지 약 70 nm, 약 20 nm 내지 약 60 nm, 약 20 내지 약 50 nm, 약 20 nm 내지 약 40 nm, 약 20 nm 내지 약 30 nm, 약 30 nm 내지 약 1 μm , 약 30 nm 내지 약 900 nm, 약 30 nm 내지 약 800 nm, 약 30 nm 내지 약 700 nm, 약 30 nm 내지 약 600 nm, 약 30 nm 내지 약 500 nm, 약 30 nm 내지 약 400 nm, 약 30 nm 내지 약 300 nm, 약 30 nm 내지 약 200 nm, 약 30 nm 내지 약 100 nm, 약 30 nm 내지 약 90 nm, 약 30 nm 내지 약 80 nm, 약 30 nm 내지 약 70 nm, 약 30 nm 내지 약 60 nm, 약 30 내지 약 50 nm, 약 30 nm 내지 약 40 nm, 약 40 nm 내지 약 1 μm , 약 40 nm 내지 약 900 nm, 약 40 nm 내지 약 800 nm, 약 40 nm 내지 약 700 nm, 약 40 nm 내지 약 600 nm, 약 40 nm 내지 약 500 nm, 약 40 nm 내지 약 400 nm, 약 40 nm 내지 약 300 nm, 약 40 nm 내지 약 200 nm, 약 40 nm 내지 약 100 nm, 약 40 nm 내지 약 90 nm, 약 40 nm 내지 약 80 nm, 약 40 nm 내지 약 70 nm, 약 40 nm 내지 약 60 nm, 약 40 내지 약 50 nm, 약 50 nm 내지 약 1 μm , 약 50 nm 내지 약 900 nm, 약 50 nm 내지 약 800 nm, 약 50 nm 내지 약 700 nm, 약 50 nm 내지 약 600 nm, 약 50 nm 내지 약 500 nm, 약 50 nm 내지 약 400 nm, 약 50 nm 내지 약 300 nm, 약 50 nm 내지 약 200 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm, 약 50 nm 내지 약 90 nm, 약 50 nm 내지 약 80 nm, 약 50 nm 내지 약 70 nm, 약 50 nm 내지 약 60 nm, 약 100 nm 내지 약 1 μm , 약 100 nm 내지 약 900 nm, 약 100 nm 내지 약 800 nm, 약 100 nm 내지 약 700 nm, 약 100 nm 내지 약 600 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 약 100 nm 내지 약 200 nm, 약 200 nm 내지 약 1 μm , 약 200 nm 내지 약 900 nm, 약 200 nm 내지 약 800 nm, 약 200 nm 내지 약 700 nm, 약 200 nm 내지 약 600 nm, 약 200 nm 내지 약 500 nm, 약 200 nm 내지 약 400 nm, 약 200 nm 내지 약 300 nm, 약 300 nm 내지 약 1 μm , 약 300 nm 내지 약 900 nm, 약 300 nm 내지 약 800 nm, 약 300 nm 내지 약 700 nm, 약 300 nm 내지 약 600 nm, 약 300 nm 내지 약 500 nm, 약 300 nm 내지 약 400 nm, 약 400 nm 내지 약 1 μm , 약 400 nm 내지 약 900 nm, 약 400 nm 내지 약 800 nm, 약 400 nm 내지 약 700 nm, 약 400 nm 내지 약 600 nm, 약 400 nm 내지 약 500 nm, 약 500 nm 내지 약 1 μm , 약 500 nm 내지 약 900 nm, 약 500 nm 내지 약 800 nm, 약 500 nm 내지 약 700 nm, 약 500 nm 내지 약 600 nm, 약 600 nm 내지 약 1 μm , 약 600 nm 내지 약 900 nm, 약 600 nm 내지 약 800 nm, 약 600 nm 내지 약 700 nm, 약 700 nm 내지 약 1 μm , 약 700 nm 내지 약 900 nm, 약 700 nm 내지 약 800 nm, 약 800 nm 내지 약 1 μm , 약 800 nm 내지 약 900 nm, 또는 약 900 nm 내지 약 1 μm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [211] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘-함유 막 형성 방법은 증착 챔버 내에 위치한 기재에 실리콘-함유 산화 박막 형성용 또는 질화 박막 형성용 전구체 조성물을 기체 상태로 공급하여 실리콘-함유 산화 막 또는 박막, 또는 질화 막 또는 박막을 형성하는 것을 포함하고 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 막의 증착 방법은 본원의 기술분야에 공지된 방법, 장치 등을 이용할 수 있고, 필요한 경우, 하나 이상의 추가 반응 기체를 함께 이용하여 수행될 수 있다.

- [212] 본원의 구현예들에 있어서, 상기 막 형성용 전구체 조성물에 포함되는 본원의 실리콘 전구체 화합물은 높은 증기압, 낮은 밀도, 및 높은 열 안정성에 기인하여, 원자층 증착법 또는 화학기상증착법의 전구체로서 사용되어 실리콘-함유 막을 형성할 수 있으며, 특히, 표면에 패턴(홈)이 있는 기재 또는 다공성 기재, 플라스틱 기재 상에도 약 100°C 내지 약 500°C의 넓은 온도 범위에서 수 nm 내지 수십 μm , 또는 약 1 nm 내지 약 500 nm 두께의 실리콘-함유 산화 막 또는 박막, 또는 질화 막 또는 박막을 균일하게 형성할 수 있는 우수한 효과를 가진다.
- [213] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘-함유 막 형성 방법은 반응 챔버 내에 기재를 수용한 뒤, 운송 가스 또는 희석 가스를 사용하여 상기 실리콘 전구체 화합물을 상기 기재 상으로 이송하여 약 100°C 내지 약 500°C의 넓은 범위의 증착 온도에서 실리콘-함유 산화 박막 또는 질화 박막을 증착시키는 것이 바람직하다. 여기서, 상기 넓은 범위의 증착 온도에서 상기 실리콘-함유 막을 형성할 수 있는 것은, 메모리 소자, 로직 소자, 및 디스플레이 소자에 적용될 수 있는 공정 온도를 넓게 확장하여 다양한 분야에 적용 가능성이 크다. 또한, 실리콘-함유 산화 막, 질화 막, 또는 탄화 막 각각의 필름 특성이 상이하기 때문에, 넓은 온도 범위에서 사용 가능한 실리콘 전구체 화합물이 필요하여 약 100°C 내지 약 500°C의 넓은 증착 온도 범위에서 증착이 이루어지는 것이 바람직하다. 그러나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [214] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘-함유 막 형성 방법은 상기 운송가스 또는 희석 가스로서 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He), 및 수소(H₂)에서 선택되는 하나 이상의 혼합 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 실리콘 전구체 화합물을 기재 상으로 전달하는 방식으로는 전구체를 운송 가스를 이용하여 강제적으로 기화시키는 버블링 (Bubbling) 방식 및 상온에서 액상으로 공급하여 기화기를 통해 기화시키는 액상 공급 방식(Liquid Delivery System, LDS) 및 전구체의 증기압을 이용하여 직접 공급하는 기체 유량 컨트롤러(Vapor Flow Controller, VFC) 방식을 포함하는 다양한 공급 방식이 적용될 수 있으나, 가장 바람직하게는 상기 실리콘 전구체 화합물을 증기압을 높은 경우는 VFC 방식을 사용할 수 있으며, 액상으로 공급하여 기화기에서 기화시켜 챔버로 공급하는 LDS 방식, 증기압이 낮은 경우는 용기를 가열하여 기화시키는 VFC 방식이 사용될 수 있다. 가장 바람직하게는 상기 실리콘 전구체 화합물을 버블러 용기, LDS 용기 또는 VFC 용기에 담아 약 0.1 torr 내지 약 10 torr의 압력 범위 및 상온 내지 약 100°C의 온도 범위에서 운송 가스를 이용하는 버블링, LDS 또는 VFC 등으로 높은 증기압을 이용하여 운송하여 챔버 내로 공급시키는 방식이 사용될 수 있다. 그러나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [215] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 실리콘 전구체 화합물을 기화시키기 위하여 아르곤 (Ar) 또는 질소 (N₂) 가스로 운송하거나 열에너지 또는 플라즈마를 이용하거나, 기관상에 바이어스를 인가하는 것이 더욱 바람직하다. 그러나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [216] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

- [217] [실시예]

- [218] <실시예 1> 화합물 3[H₅Si₂N(ⁱPr)(SiMe₃)]의 제조

- [219] 2 L 둥근 바닥 플라스크에서, n-부틸리튬 헥산 용액 (n-BuLi in n-hex.) 121g (2.5 M, 0.446 mol)을 무수 헥산 1,000 mL와 혼합하였다.

(iso-프로필)(트리메틸실릴)아민 [HN(ⁱPr)(SiMe₃)] 58.6g (0.446 mol)을 -20°C 부근에서 첨가한 후 실온까지 서서히 올린 뒤 4 시간 동안 교반하였다. 상기 생성된 리튬(이소프로필)(트리메틸실릴)아민염 용액에 헥사클로로다이실란 (hexachlorodisilane) 100g (0.372 mol)의 무수 헥산 500 mL 혼합 용액을 -50°C 내지 -40°C에서 30 분 가량 첨가한 후 교반하면서 서서히 온도를 올린 뒤 17 시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후, 반응 중 생성된 염을 여과 과정을 통하여 제거하고 용매 및 휘발성 부반응물은 감압증류에 의해 제거하여 무색의 액체 화합물인 (iso-프로필)(트리메틸실릴)아미노펜타클로로다이실란 [Cl₅Si₂(N(ⁱPr)(SiMe₃))] 114g (수율: 84 %)을 수득하였다.

- [220] 또한, 다른 1 L 둥근 바닥 플라스크에서, 리튬알루미늄하이드라이드 (LiAlH₄) 25.94g (0.626 mol), 디에틸에테르 350 mL 및 무수 헥산 500 mL를 혼합하여, 혼합물을 -20°C로 냉각시켰다. 상기 용액에 상기 과정에서 회수한 (iso-프로필)(트리메틸실릴)아미노펜타클로로다이실란 114g (0.313 mol), 헥산 200 mL 혼합 용액을 -20°C 내지 -10°C에서 10 분 내지 20분 동안 첨가한 후 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤 17 시간 동안 교반하였다. 반응 중 생성된 염을 여과 과정을 통하여 제거하고 용매 및 휘발성 부반응물은 감압증류에 의해 제거하여 무색의 액체 화합물인 (iso-프로필)(트리메틸실릴)아미노다이실란 [H₅Si₂N(ⁱPr)(SiMe₃)] 50.7g (수율: 85%)을 수득하였다.

- [221] b.p: 50°C 및 10 torr (167.4°C 및 760 mmHg)

- [222] ¹H-NMR(C₆D₆): δ 0.109 (N-Si-CH₃, s, 9H), δ 1.076, 1.060 (N-CH-CH₃, d, 6H), δ 3.354 (Si-Si-H₃, t, 3H), δ 4.872 (Si-Si-H₂, q, 2H), δ 3.132 (N-CH-CH₃, m, 1H)

- [223] <실시예 2> 화합물 4[H₅Si₂N(^{sec}Bu)(SiMe₃)]의 제조

- [224] 상기 실시예 1과 같은 방법으로 제조된

(^{sec}-부틸)(트리메틸실릴)아미노펜타클로로다이실란 [Cl₅Si₂N(^{sec}Bu)(SiMe₃))] 57.6g (수율: 85%, (0.115 mol)) 및 무수 헥산 100 mL 혼합 용액을

리튬알루미늄하이드라이드 (LiAlH₄) 9.2g (0.242 mol), 디에틸에테르 250 mL, 및 무수 헥산 150 mL를 사용하여, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 무색의 액체 화합물인 (^{sec}-부틸)(트리메틸실릴)아미노다이실란 [H₅Si₂N(^{sec}Bu)(SiMe₃))] 23g (수율: 75%)을 수득하였다.

- [225] b.p: 80°C 및 10 torr (204.3°C 및 760 mmHg)
- [226] $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 0.122 (N-Si- $\underline{\text{CH}}_3$, s, 9H), δ 0.770(N-CH- $\underline{\text{CH}}_2$ - $\underline{\text{CH}}_3$, t, 3H), δ 1.077, 1.061 (N-CH- $\underline{\text{CH}}_3$, d, 3H), δ 1.338 (N-CH- $\underline{\text{CH}}_2$ - $\underline{\text{CH}}_3$, m, 1H), δ 11.494 (N-CH- $\underline{\text{CH}}_2$ - $\underline{\text{CH}}_3$, m, 1H), δ 2.763 (N-CH- $\underline{\text{CH}}_3$, m, 1H), δ 3.365 (Si-Si- $\underline{\text{H}}_3$, t, 3H), δ 4.854 (Si-Si- $\underline{\text{H}}_2$, q, 2H)
- [227] <실시예 3> 화합물 9[$^i\text{Pr}_2\text{NSi}_2\text{H}_4\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$]의 제조
- [228] 5 L 둥근 바닥 플라스크에서, 하기 실시예 5와 같은 방법으로 제조된 (테트라메틸다이실릴)아미노펜타클로로다이실란 [$\text{Cl}_5\text{Si}_2\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$] 328g (0.897 mol)을 무수 헥산 3,000 mL와 혼합하여 제조된 혼합물을 드라이아이스를 사용하여 -30°C로 냉각시켰다. 상기 혼합물에 다이이소프로필아민 (diisopropylamine) 272.23g (2.690 mol)을 무수 헥산 1,000 mL에 혼합시킨 혼합 용액을 -30°C 내지 -20°C에서 첨가한 후 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤 17 시간 동안 교반시켰다. 상기 반응 종료 후, 생성된 염을 여과 과정을 통하여 제거하고 용매 및 휘발성 부반응물은 감압증류에 의해 제거하여 무색의 액체 화합물인 1-(다이-iso-프로필)아미노-2-(테트라메틸다이실릴)아미노테트라클로로다이실란 [$(^i\text{Pr})_2\text{NSi}_2\text{Cl}_4\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$] 308.84g (수율: 80%)을 얻었다.
- [229] 3 L 둥근 바닥 플라스크에서, 리튬알루미늄하이드라이드 (LiAlH_4) 39.673g (1.045 mol), 테트라하이드로퓨란 1,000 mL 및 무수 헥산 500 mL를 혼합하였다. 상기 과정에서 회수한 1-(다이-iso-프로필)아미노-2-(테트라메틸다이실릴)아미노테트라클로로다이실란 300g (0.697 mol)을 헥산 500 mL에 혼합시킨 혼합용액을 -20°C 내지 -10°C에서 30 분 내지 60 분 동안 첨가한 후 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤, 35°C 내지 40°C로 가열하여 17 시간 동안 반응 시켰다. 반응 중 생성된 염을 여과 과정을 통하여 제거하고 용매 및 휘발성 부반응물은 감압증류에 의해 제거하여 무색의 액체 화합물인 1-다이-iso-프로필아미노-2-(테트라메틸다이실릴)아미노다이실란 [$(^i\text{Pr})_2\text{NSi}_2\text{H}_4\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$] 173.3g (수율: 85.4%)을 얻었다.
- [230] b.p: 60°C 및 0.28 torr (252.4°C 및 760 mmHg)
- [231] $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 0.258, 0.266 (N-Si- $\underline{\text{CH}}_3$, d, 12H), δ 1.051, 1.068(N-CH- $\underline{\text{CH}}_3$, d, 12H), δ 2.993 (N- $\underline{\text{CH}}_2$, m, 2H), δ 4.804 (N-Si- $\underline{\text{H}}_2$, m, 2H), δ 4.937 (Si-Si- $\underline{\text{H}}_2$, t, 2H), δ 4.947 (Si-Si- $\underline{\text{H}}_2$, t, 2H)
- [232] <실시예 4> 화합물 10[$^{\text{sec}}\text{Bu}_2\text{NSi}_2\text{H}_4\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$]의 제조
- [233] 3 L 둥근 바닥 플라스크에서, 하기 실시예 5와 같은 방법으로 합성한 (테트라메틸다이실릴)아미노-펜타클로로다이실란 [$\text{Cl}_5\text{Si}_2\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$] 100g (0.273 mol)을 무수 헥산 1,500 mL와 혼합하여 제조된 혼합물을 드라이아이스를 사용하여 -30°C로 냉각시켰다. 상기 혼합물에 다이-sec-부틸아민 (di-sec-butylamine) 106.01g (0.820 mol)을 무수 헥산 300 mL에 혼합시킨 혼합 용액을 -30°C 내지 -20°C에서 첨가한 후 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤 17

시간 동안 교반시켰다. 상기 반응 종료 후, 생성된 염을 여과 과정을 통하여 제거하고 용매 및 휘발성 부반응물은 감압증류에 의해 제거하여 무색의 액체 화합물인

다이-*sec*-부틸아미노(테트라메틸다이실릴)아미노테트라클로로다이실란 [(*sec*Bu)₂NSi₂Cl₄N(SiHMe₂)₂] 107.85g (수율: 86%)을 얻었다.

[234] 3 L 둥근 바닥 플라스크에서, 리튬알루미늄하이드라이드 (LiAlH₄) 14.28 g (0.376 mol), 테트라하이드로퓨란 600 mL 및 무수 헥산 400 mL를 혼합하였다.

상기 과정에서 회수한 다이-*sec*-부틸아미노

(테트라메틸다이실릴)아미노테트라클로로다이실란 107.85 g (0.235 mol) 을 헥산 200 mL에 혼합시킨 혼합용액을 -20°C 내지 -10°C에서 20 분 내지 30 분 동안 첨가한 후 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤, 35°C 내지 40°C로 가열하여 17 시간 동안 반응시켰다. 상기 반응에 의해 생성된 염을 여과 과정을 통하여 제거하고 용매 및 휘발성 부반응물은 감압증류에 의해 제거하여 무색의 액체 화합물인 다이-*sec*-부틸아미노(테트라메틸다이실릴)아미노다이실란 [(*sec*Bu)₂NSi₂H₄N(SiHMe₂)₂] 60.2g (수율: 80%)을 얻었다.

[235] b.p: 82°C 및 0.3 torr (282°C 및 760 mmHg)

[236] ¹H-NMR(C₆D₆): δ 0.258, 0.266 (N-Si-CH₃, d, 12H), δ 0.853 (N-CH-CH₂-CH₃, t, 3H), δ 0.860 (N-CH-CH₂-CH₃, t, 3H), δ 1.052, 1.069 (N-CH-CH₃, d, 3H), δ 1.069, 1.086 (N-CH-CH₃, d, 3H), δ 1.328 (N-CH-CH₂, m, 2H), δ 1.485 (N-CH-CH₂, m, 2H), δ 2.644 (N-CH₂, m, 2H), δ 4.796 (N-Si-H, m, 2H), δ 4.934 (Si-Si-H₂, t, 2H), δ 4.944 (Si-Si-H₂, t, 2H)

[237] <실시예 5> 화합물 11[(Me₂SiH)₂NSi₂H₄N(SiHMe₂)₂]의 제조

[238] 3 L 둥근 바닥 플라스크에서, 헥사클로로다이실란 (hexachlorodisilane) 100g (0.372 mol)을 무수 헥산 500 mL와 혼합하여 제조된 혼합물을 드라이아이스를 사용하여 -40°C로 냉각시켰다. 상기 혼합물에 테트라메틸다이실라잔

(1,1,3,3-tetramethyldisilazane) 49.6g (0.372 mol)과 트리에틸아민 (TEA) 41.40g (0.409 mol)을 헥산 300 mL에 혼합시킨 혼합 용액을 -40°C 내지 -20°C에서 첨가한 후 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤 17 시간 동안 교반시켰다. 상기 반응 종료 후, 생성된 염을 여과 과정을 통하여 제거하고 용매 및 휘발성 부반응물은 감압증류에 의해 제거하여 무색의 액체 화합물인

(테트라메틸다이실릴)아미노펜타클로로다이실란 [Cl₃SiCl₂SiN(SiHC₂H₆)₂] 95.25g (수율: 70%)을 얻었다.

[239] 3 L 둥근 바닥 플라스크에서, n-부틸리튬 헥산용액 (n-BuLi in n-hex.) 79.77g (2.5 M, 0.286 mol)을 무수 헥산 1,000 mL와 혼합하였다. 테트라메틸다이실라잔

(1,1,3,3-tetramethyldisilazane) 38.13g (0.286 mol)을 -20°C 근처에서 첨가한 후 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤 4 시간 동안 교반시켰다. 형성된

리튬(테트라메틸다이실릴)아민염 용액에 상기 과정에서 회수한

(테트라메틸다이실릴)아미노펜타클로로다이실란 [Cl₃SiCl₂SiN(SiHC₂H₆)₂] 95.25g

(0.260mol)을 -40°C 내지 -20°C에서 첨가한 후 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤 17 시간 동안 교반시켰다. 반응 종료 후, 반응 중 생성된 염을 여과 과정을 통하여 제거하고 용매 및 휘발성 부산물은 감압증류에 의해 제거하여 무색의 액체 화합물인 1,2-비스-(테트라메틸다이실릴)아미노테트라클로로다이실란 [(SiHMe₂)₂NSi₂Cl₄N(SiHMe₂)₂] 85.28g (수율: 71%)을 얻었다.

- [240] 1 L 둥근 바닥 플라스크에서, 리튬알루미늄하이드라이드 (LiAlH₄) 11.19g (0.295 mol), 테트라하이드로퓨란 350 mL 및 무수 헥산 250 mL를 혼합하였다. 상기 과정에서 회수한 1,2-비스-(테트라메틸다이실릴)아미노테트라클로로다이실란 [(SiHMe₂)₂NSi₂Cl₄N(SiHMe₂)₂] 85.28g (0.184 mol)을 헥산 100 mL에 혼합시킨 혼합 용액을 -20°C 내지 -10°C에서 10 분 내지 20 분 동안 첨가한 후 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤, 40°C 내지 50°C로 가열하여 4 시간 동안 반응시킨 다음 12 시간 동안 상온에서 반응시켰다. 반응 중 생성된 염을 여과 과정을 통하여 제거하고 용매 및 휘발성 부산물은 감압증류에 의해 제거하여 무색의 액체 화합물인 1,2-비스-(테트라메틸다이실릴)아미노다이실란 [(SiHMe₂)₂NSi₂H₄N(SiHMe₂)₂] 42g (수율: 70%)을 얻었다.
- [241] b.p: 65°C 및 0.38 torr (254.1°C 및 760 mmHg)
- [242] ¹H-NMR(C₆D₆): δ 0.235, 0.244 (N-Si-CH₃, d, 12H), δ 4.791 (N-Si-H, m, 2H), δ 4.947 (Si-Si-H₂, s, 4H)
- [243] <실시예 6> 화합물 13[¹Pr₂NSi₂H₄N(ⁱPr)(SiMe₃)]의 제조
- [244] 1 L 둥근 바닥 플라스크에서, n-부틸리튬 헥산용액 (n-BuLi in n-hex.) 44.7g (2.5 M, 0.165 mol)을 무수 헥산 500 mL와 혼합하였다. 다이아이소프로필아민 (diisopropylamine) 16.7g (0.165 mol)을 -20°C 근처에서 첨가한 후 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤 4 시간 동안 교반시켰다. 생성된 리튬(다이-iso-프로필)아민염 용액에 상기 실시예 4와 같은 방법으로 제조한 (iso-프로필)(트리메틸실릴)아미노펜타클로로다이실란 [Cl₅Si₂N(ⁱPr)(SiMe₃)] 50g (0.137 mol)을 -40°C 내지 -20°C에서 첨가한 후 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤 17 시간 동안 교반시켰다. 상기 반응 종료 후, 생성된 염을 여과 과정을 통하여 제거하고 용매 및 휘발성 부산물은 감압증류에 의해 제거하여 무색의 액체 화합물인 1-(다이-iso-프로필아미노)-2-(iso-프로필)(트리메틸실릴)아미노테트라클로로다이실란 [(ⁱPr)₂NSi₂Cl₄N(ⁱPr)(SiMe₃)] 52g (수율: 88%)을 얻었다.
- [245] 1 L 둥근 바닥 플라스크에서, 리튬알루미늄하이드라이드 (LiAlH₄) 6.91g (0.182 mol), 테트라하이드로퓨란 250 mL 및 무수 헥산 150 mL 혼합하였다. 상기 과정에서 회수한 1-(다이-iso-프로필아미노)-2-(iso-프로필)(트리메틸실릴)아미노테트라클로로다이실란 [(ⁱPr)₂NSi₂Cl₄N(ⁱPr)(SiMe₃)] 52g (0.121 mol)을 헥산 100 mL에 혼합시킨 혼합 용액을 -20°C 내지 -10°C에서 10 분 내지 20 분 동안 첨가한 후 교반하면서

실온까지 서서히 올린 뒤, 40°C 내지 50°C로 가열하여 4 시간 동안 반응시킨 다음 12 시간 동안 상온에서 반응시켰다. 반응 중 생성된 염을 여과 과정을 통하여 제거하고 용매 및 휘발성 부산물은 감압증류에 의해 제거하여 무색의 액체 화합물인 (iso-프로필)(트리메틸실릴)아미노(다이-iso-프로필아미노)다이실란 [(iPr)₂NSi₂H₄N(iPr)(SiMe₃)] 21g (수율: 64%)을 얻었다.

[246] b.p: 58°C 및 0.4 torr (242.9°C 및 760 mmHg)

[247] ¹H-NMR(C₆D₆): δ 0.193 (N-Si-CH₃, s, 9H), δ 1.087, 1.070 (N-CH-CH₃, d, 12H), δ 1.171, 1.155 (N-CH-CH₃, d, 6H), δ 3.018 (N-CH-CH₃, m, 2H), δ 3.181 (N-CH-CH₃, m, 1H), δ 4.871 (Si-Si-H₂, t, 2H), δ 4.882 (Si-Si-H₂, t, 2H)

[248] <실시예 7> 화합물 14[^{sec}Bu₂NSi₂H₄N(iPr)(SiMe₃)]의 제조

[249] 1 L 둥근 바닥 플라스크에서, 다이-sec-부틸아민((s-Bu)₂NH) 26.65g (0.206 mol)과 트리에틸아민 (TEA) 20.87g (0.206 mol)을 헥산 500 mL 혼합 용액에 상기 실시예 4과 같은 방법으로 제조한 (이소프로필)(트리메틸실릴)아미노 펜타클로로다이실란 [Cl₅Si₂N(iPr)(SiMe₃)] 50g (0.137 mol)을 -30°C 내지 -20°C에서 첨가한 후 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤 17 시간 동안 교반시켰다. 상기 반응 종료 후, 생성된 염을 여과 과정을 통하여 제거하고 용매 및 휘발성 부산물은 감압증류에 의해 제거하여 무색의 액체 화합물인 1-(다이-sec-부틸)아미노-2-(iso-프로필)(트리메틸실릴)아미노테트라클로로다이실란 [(^{sec}Bu)₂NSi₂Cl₄N(iPr)(SiMe₃)] 40.9g (수율: 65%)을 수득하였다.

[250] 1 L 둥근 바닥 플라스크에서, 리튬알루미늄하이드라이드 (LiAlH₄) 5.1g (0.134 mol), 테트라하이드로퓨란 250 mL 및 무수 헥산 150 mL를 혼합하였다. 상기에서 회수한

1-(다이-sec-부틸)아미노-2-(iso-프로필)(트리메틸실릴)아미노테트라클로로다이실란 40.9g (0.0809 mol)을 헥산 100 mL에 혼합시킨 혼합 용액을 -20°C 내지 -10°C에서 10 분 내지 20 분 동안 첨가한 후 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤, 40°C 내지 50°C로 가열하여 4 시간 동안 반응시킨 다음 12 시간 동안 상온에서 반응시켰다. 반응 중 생성된 염을 여과 과정을 통하여 제거하고 용매 및 휘발성 부산물은 감압증류에 의해 제거하여 무색의 액체 화합물인 1-(다이-sec-부틸)아미노-2-(이소프로필)(트리메틸실릴)아미노다이실란 [(^{sec}Bu)₂NSi₂H₄N(iPr)(SiMe₃)] 22g (수율: 77%)을 얻었다.

[251] b.p: 63°C 및 0.3 torr (255.8°C 및 760 mmHg)

[252] ¹H-NMR(C₆D₆): δ 0.200 (N-Si-CH₃, s, 9H), δ 0.882(N-CH-CH₂-CH₃, t, 6H), δ 1.072, 1.090 (s-N-CH-CH₃, d, 6H), δ 1.159, 1.175 (N-CH-CH₃, d, 6H), δ 1.329 (N-CH-CH₂-CH₃, m, 2H), δ 1.508 (N-CH-CH₂-CH₃, m, 2H), δ 2.663 (s-N-CH-CH₃, m, 2H), δ 3.164 (N-CH-CH₃, q, 6H), δ 4.887 (Si-Si-H₂, t, 2H), δ 4.899 (Si-Si-H₂, t, 2H)

[253] <실시예 8> 화합물 27[H₃SiN(iPr)(SiMe₃)]의 제조

[254] 2 L 둥근 바닥 플라스크에서, n-부틸리튬 헥산 용액 (n-BuLi in n-hex.) 303.3g (2.5 M, 1.089 mol)을 무수 헥산 500 mL와 혼합하였다.

(iso-프로필)(트리메틸실릴)아민 [(iPr)(SiMe₃)NH] 143g (1.089 mol)을 -20°C 부근에서 첨가한 후 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤 4 시간 동안 교반시켰다. 상기 용액에 트리클로로실란 (SiCl₃H) 122g (0.908 mol)을 -40°C 내지 -20°C에서 첨가한 후 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤 17 시간 동안 교반시켰다. 상기 반응 종료 후, 생성된 염을 여과 과정을 통하여 제거하고 용매 및 휘발성 부산물은 감압증류에 의해 제거하여 무색의 액체 화합물인 (iso-프로필)(트리메틸실릴)아미노다이클로로실란 [Cl₂SiHN(iPr)(SiMe₃)] 142g (수율: 68%)을 수득하였다.

[255] 또한, 다른 1 L 둥근 바닥 플라스크에서, 리튬알루미늄하이드라이드 (LiAlH₄) 4.9g (0.130 mol), 테트라하이드로퓨란 300 mL 및 무수 헥산 300 mL를 혼합하였다. 상기 혼합 용액에 상기 과정에서 회수한

(iso-프로필)(트리메틸실릴)아미노다이클로로실란 [Cl₂SiHN(iPr)(SiMe₃)] 50g (0.217 mol)을 상온에서 발열에 주의하며 천천히 첨가한 후 40°C 내지 50°C로 가열하여 17 시간 동안 교반시켰다. 반응 중 생성된 염을 여과 과정을 통하여 제거하고 용매 및 휘발성 부산물은 감압증류에 의해 제거하여 무색의 액체 화합물인 (iso-프로필)(트리메틸실릴)아미노실란 [H₃SiN(iPr)(SiMe₃)] 21g (수율: 60%)을 수득하였다.

[256] b.p: 25°C 및 10 torr (136.6°C 및 760 mmHg)

[257] ¹H-NMR(C₆D₆): δ 0.105 (N-Si-CH₃, s, 9H), δ 1.083 1.100 (N-CH-CH₃, d, 6H), δ 3.097 (N-CH, m, 1H), δ 4.517 (Si-H, s, 3H)

[258] <실시예 9> 화합물 28[H₃SiN(secBu)(SiMe₃)]의 제조

[259] 상기 실시예 8과 같은 방법으로 n-부틸리튬 헥산용액 (n-BuLi in n-hex.) 108.6g (2.5 M, 0.406 mol)과 (sec-부틸)(트리메틸실릴)아민 [(secBu)(SiMe₃)NH] 64.36g (0.443 mol)을 반응시킨 용액에 트리클로로실란 (SiCl₃H) 50g (0.369 mol)을 첨가하여 반응시켰다. 상기 반응 종료 후, 생성된 염을 여과 과정을 통하여 제거하고 용매 및 휘발성 부산물은 감압증류에 의해 제거하여 무색의 액체 화합물인 (sec-부틸)(트리메틸실릴)아미노다이클로로실란 [Cl₂SiHN(secBu)(SiMe₃)] 43g (수율: 47.7%)을 수득하였다.

[260] 상기 실시예 8과 같은 방법으로 리튬알루미늄하이드라이드 (LiAlH₄) 4.02g (0.105 mol)과 상기 과정에서 회수한

(sec-부틸)(트리메틸실릴)아미노다이클로로실란 [Cl₂SiHN(secBu)(SiMe₃)] 43g (0.176 mol)을 반응시켰다. 상기 반응에서 생성된 염을 여과 과정을 통하여 제거하고 용매 및 휘발성 부산물은 감압증류에 의해 제거하여 무색의 액체 화합물인 (sec-부틸)(트리메틸실릴)아미노실란 [H₃SiN(secBu)(SiMe₃)] 18g (수율: 58%)을 수득하였다.

[261] b.p: 34°C 및 10 torr (147.7°C 및 760 mmHg)

[262] ¹H-NMR(C₆D₆): δ 0.115 (N-Si-CH₃, s, 9H), δ 0.795 (N-CH-CH₂-CH₃, t, 3H), δ 1.068 1.084 (N-CH-CH₃, d, 3H), δ 1.340 (N-CH-CH₂, m, 1H), δ 1.507 (N-CH-CH₂, m, 1H), δ

2.762 (N-CH m, 1H), δ 4.490 (Si-H, s, 3H)

[263] <실험예 1> 실리콘 전구체 화합물들의 구조 분석

[264] 상기 실시예들 중에서 실시예 1, 3, 6, 및 8에서 각각 제조된 실리콘 전구체 화합물의 구조를 분석하기 위하여 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 실시하고 (도 1), 실시예 8(화합물 13)은 추가로 FT-IR 분석을 실시하였다 (도 2).

[265] 도 1에 나타난 바와 같이, 실시예 6에서 제조한 실리콘 전구체 화합물(화합물 13)은 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과 4.8ppm과 4.92ppm에서 Si-H peak가 나타남을 확인할 수 있었으며, 도 2에 나타난 바와 같이, FT-IR 분석 결과, 분자 내에 있는 Si-H의 peak이 강하게 2155 cm^{-1} 에서 나타남을 확인할 수 있었다. 상기의 $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR의 분석 결과로부터 화합물 13임을 확인할 수 있었고, 물질 구조로부터 다양한 온도 범위에서 실리콘-함유 산화 박막 및 질화 박막을 형성할 수 있는 우수한 전구체임을 확인할 수 있었다.

[266] <실험예 2> 실리콘 전구체 화합물들의 열적 특성 분석

[267] 상기 실시예들 중에서 실시예 1, 3, 6, 및 8에서 각각 제조한 실리콘 전구체 화합물의 기초 열특성을 분석하기 위하여 TG 분석을 실시하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[268] 도 3에서 확인할 수 있듯이 실시예 1, 3, 6, 및 8에서 각각 제조한 실리콘 전구체 화합물들은 모두 원자층 증착법에 적용하기에 충분한 휘발성을 나타냄을 보여 주고 있음을 알 수 있다. 또한, 본원의 실리콘 전구체 화합물들은 다양한 휘발성을 나타내고 있어 약 100°C 내지 약 500°C 의 넓은 온도 범위에서 실리콘-함유 산화 박막 및 질화 박막을 형성할 수 있는 우수한 전구체임을 확인할 수 있었다.

[269] <실시예 10> 실리콘 전구체 화합물들의 저온 증착

[270] 실시예 1, 3, 6, 및 8의 방법에 의해 제조된 실리콘 전구체 화합물들을 사용하여 플라즈마를 이용한 원자 증착법 (PEALD - Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) 공정을 진행하였다. 반응 가스로는 산소원인 O_2 에 200 W의 RF 전력을 인가하여 O_2 플라즈마를 사용하였다. 우선, 황산(H_2SO_4)과 과산화수소수(H_2O_2)를 4:1로 혼합한 피라나(piranha) 용액에 실리콘 웨이퍼를 10 분 동안 담갔다가 꺼낸 후 묽은 HF 수용액에 2 분 동안 담가 순수한 실리콘 표면을 형성한 뒤에 플라즈마 원자층 증착법 (PEALD)으로 실리콘 산화물 박막을 제조하였다. 온도에 따른 증착 특성을 측정하기 위하여 ALD 주기를 100 회로 고정하고, 기질의 온도는 비교적 낮은 온도인 150°C 부터 300°C 까지 50°C 간격으로 가열하였다. 실리콘 전구체 화합물들은 스테인레스 스틸을 재질로 한 용기에 담아 반응기의 공정압력 1 torr에서, 각각 30°C , 60°C , 60°C 온도에서 용기를 가열하면서 200 sccm의 유속을 갖는 아르곤 (Ar) 가스를 전구체 화합물의 운반가스로 사용하여 기화시켰다. ALD 주기는 각각의 기화된 전구체 공급 3 sec, 전구체 퍼지 10 sec, O_2 플라즈마 노출시간 10 sec, O_2 플라즈마 퍼지 10 sec 로 하였다. 상기 증착 결과는 도 4에 나타내었다.

- [271] 도 4에서 확인할 수 있듯이, 실시예 3 및 6의 방법에 의해 제조된 실리콘 전구체 화합물(화합물 9 및 13)은 기존에 알려진 다이이소프로필아미노실란 (DIPAS, $H_3SiN^iPr_2$)이나 비스다이에틸아미노실란 (BDEAS, $H_2Si(NEt_2)_2$) 대비 높은 증착률을 나타내었다. 실릴아민과 알킬아민을 모두 포함한 실시예 3 및 6의 화합물 9 및 13의 경우, 기존에 알려진 DIPAS, BDEAS 대비 높은 증착률을 갖는 것으로 보아, 알킬아민과 실릴아민을 모두 포함할 경우, 높은 증착률을 갖는데 유리하다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실릴아민 리간드에 2 개의 Si를 함유한 실시예 3의 화합물 9가 실릴아민 리간드에 1 개의 Si를 함유한 실시예 6의 화합물 13보다 높은 증착률을 갖는 것으로 보아, 더 많은 Si를 함유하고 있는 실릴아민을 리간드로 갖는 실리콘 화합물이 높은 증착률을 갖는데 유리하다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 실시예 3에 의해 제조한 실리콘 화합물 9가 높은 증착률을 갖는 것으로 보아, 동일한 Si 개수를 가진 실릴아민 리간드를 포함한 경우 모노실란 계열보다 다이실란 계열의 전구체가 더 높은 증착률을 갖는데 유리함을 확인할 수 있다. 상기와 같은 다이실란 계열의 실리콘 화합물들은 기존에 알려진 DIPAS나 BDEAS에 비해 월등히 높은 증착속도를 나타냄을 확인할 수 있었으며, 특히 실시예 3의 전구체 화합물 9는 2 배 이상 높은 증착률을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한, 낮은 온도인 150°C 내지 300°C 구간에서 높은 증착 속도를 나타낸다는 것은 반도체 이외의 다른 분야, 특히 디스플레이 분야에서도 폭 넓게 적용될 수 있는 훌륭한 전구체임을 확인할 수 있었다.
- [272] <실시예 11> 실리콘 전구체 화합물들의 온도에 따른 증착
- [273] 실시예 3, 6, 및 8의 방법에 의해 각각 제조된 실리콘 전구체 화합물 9, 13, 및 27들을 사용하여 플라즈마를 이용한 원자 증착법 (PEALD - Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) 공정을 진행하였다. 우선, 황산 (H_2SO_4)과 과산화수소수 (H_2O_2)를 4:1로 혼합한 피라나 (piranha) 용액에 실리콘 웨이퍼를 10 분 동안 담갔다가 꺼낸 후 묽은 HF 수용액에 2 분 동안 담가 순수한 실리콘 표면을 형성한 뒤에 플라즈마 원자층 증착법 (PEALD)으로 실리콘 산화물 박막을 제조하였다. 온도에 따른 증착 특성을 측정하기 위하여 ALD 주기를 100 회로 고정하고, 150°C부터 500°C까지 50°C 간격으로 온도에 따른 증착률 (growth rate) 결과를 도 5에 나타내었다.
- [274] 도 5에서 확인할 수 있듯이, 실시예 6에 의해서 제조된 다이실란 전구체인 화합물 13은 기존에 알려진 DIPAS에 비해 월등히 높은 증착 속도를 나타내었다. 특히, 실시예 3의 화합물 9는 150°C에서 3.74 Å/cy를 500°C에서 1.79 Å/cy의 높은 증착속도를 나타냄을 확인할 수 있었으며, 이는 단일 전구체로서 약 100°C 내지 약 500°C의 온도 대역에서도 실리콘-함유 산화 박막을 증착할 수 있다고 판단되며, 이는 반도체 이외의 디스플레이 등 다양한 분야에서 사용될 수 있는 우수한 전구체라는 것을 확인할 수 있었다.
- [275] <실시예 12> 실리콘 전구체 화합물들의 반응 가스의 종류에 따른 증착
- [276] 실시예 3, 6, 및 8의 방법에 의해 각각 제조된 실리콘 전구체 화합물 9, 13 및

27을 사용하여 플라즈마를 이용한 원자 증착법 (PEALD - Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) 공정을 진행하였다. 반응 가스로는 질소원인 N_2 또는 NH_3 에 500 W의 RF 전력을 인가하여 N_2 또는 NH_3 플라즈마를 사용하였다. 우선, 황산 (H_2SO_4)과 과산화수소수 (H_2O_2)를 4:1로 혼합한 피라나 (piranha) 용액에 실리콘 웨이퍼를 10 분 동안 담갔다가 꺼낸 후 묽은 HF 수용액에 2 분 동안 담가 순수한 실리콘 표면을 형성한 뒤에 원자층 증착법 (ALD)으로 실리콘 질화물 박막을 제조하였다. 전구체의 질화 실리콘 박막 특성을 측정하기 위하여 ALD 주기를 300 회로 고정하고, 기질의 온도는 $300^\circ C$ 로 가열하였다. 전구체들은 스테인레스 스틸을 재질로 한 용기에 담아 1 torr의 압력 및 $30^\circ C$, $60^\circ C$, $60^\circ C$ 온도에서 용기를 가열하면서 200 sccm의 유속을 갖는 아르곤(Ar) 가스를 전구체 화합물의 운반가스로 사용하여 기화시켰다. ALD 주기는 각각의 기화된 전구체 공급 3 sec, 전구체 퍼지 5 sec, N_2 or NH_3 플라즈마 노출시간 12 sec, N_2 or NH_3 플라즈마 퍼지 5 sec로 하였다. N_2 플라즈마 또는 NH_3 플라즈마를 각각 노출시켜 비교 실험하였고, 그 결과는 도 6에 나타내었다.

[277] 도 6에서 확인할 수 있듯이, $300^\circ C$ 에서 사용된 질소원에 따라서 질화 실리콘 박막의 굴절률(Reflective Index) 값이 다르게 나타났다. 세 가지 실리콘 전구체 화합물 모두 N_2 플라즈마를 질소원으로 사용한 박막은 굴절률이 1.6 이상의 값 (1.6334, 1.6000, 및 1.7116)을 나타내는 반면, NH_3 플라즈마를 질소원으로 사용한 박막의 굴절률은 1.6 이하의 값 (1.5020, 1.5920, 및 1.4808)을 나타내었다. 상기의 실험을 통해 막내 H의 존재 여부에 따라 굴절률이 값이 달라지는 것을 확인할 수 있었으며, NH_3 에서 기인되거나 전구체에 존재하는 H의 양에 따라 굴절률이 달라지는 것을 확인할 수 있었다. 우수한 실리콘-함유 질화 박막을 형성하는 조건은 H가 없는 N_2 플라즈마를 사용하는 것이 NH_3 을 사용하는 것보다 좋다는 것을 확인할 수 있었다.

[278] <실시예 13> 실리콘 전구체 화합물의 온도에 따른 질화 실리콘 박막 증착

[279] 실시예 1에 의해 제조된 실리콘 전구체 화합물 3을 사용하여 플라즈마를 이용한 원자 증착법 (PEALD - Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) 공정을 진행하였다. 반응 가스로는 질소원인 N_2 에 500 W의 RF 전력을 인가하여 N_2 플라즈마를 사용하였다. 우선, 황산 (H_2SO_4)과 과산화수소수 (H_2O_2)를 4:1로 혼합한 피라나 (piranha) 용액에 실리콘 웨이퍼를 10 분 동안 담갔다가 꺼낸 후 묽은 HF 수용액에 2 분 동안 담가 순수한 실리콘 표면을 형성한 뒤에 원자층 증착법 (ALD)으로 실리콘 질화물 박막을 제조하였다. 전구체의 질화 실리콘 박막 특성을 측정하기 위하여 ALD 주기를 300 회로 고정하고, 기질의 온도는 $250^\circ C$ 에서 $350^\circ C$ 까지 $50^\circ C$ 씩 증가하여 가열하였다. 전구체들은 스테인레스 스틸을 재질로 한 용기에 담아 1 torr, 실온에서 200 sccm의 유속을 갖는 아르곤 (Ar) 가스를 전구체 화합물의 운반가스로 사용하여 기화시켰다. ALD 주기는 각각의 기화된 전구체 공급 2 sec, 전구체 퍼지 5 sec, N_2 플라즈마 노출시간 12 sec, N_2 플라즈마 퍼지 5 sec로 하였다. N_2 플라즈마 노출시켜 질화 실리콘 박막을

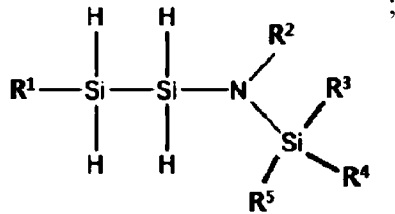
- 증착하였고 증착률(growth per cycle) 및 굴절률의 결과를 도 7에 나타내었다.
- [280] 도 7에서 확인할 수 있듯이, 온도가 증가함에 따라서 질화 실리콘 박막의 증착률이 증가하는 경향을 확인하였다. 굴절률은 각 온도에 따라 1.8201, 1.8062, 및 1.8020으로 모두 1.8 이상의 값을 나타냈다. 1.8 이상의 굴절율을 나타낸다는 것은, 반도체 이외의 디스플레이 등 다양한 분야에서 사용될 수 있는 우수한 전구체라는 것을 확인할 수 있었다.
- [281] <실시예 14> 실리콘 전구체 화합물의 증착율 및 균일도 비교
- [282] 실시예 3의 방법에 의해 제조된 실리콘 전구체 화합물 9를 사용하여 플라즈마를 이용한 원자 증착법 (PEALD - Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition)공정을 진행하였다. 반응 가스로는 산소원인 O₂에 500 W의 RF 전력을 인가하여 O₂ 플라즈마를 사용하였다. 우선, 황산 (H₂SO₄)과 과산화수소수 (H₂O₂)를 4:1로 혼합한 피라나 (piranha) 용액에 실리콘 웨이퍼를 10 분 동안 담갔다가 꺼낸 후 묽은 HF 수용액에 2 분 동안 담가 순수한 실리콘 표면을 형성한 뒤에 플라즈마 원자층 증착법 (PEALD)으로 실리콘 산화물 박막을 제조하였다. 각 전구체에 따른 실리콘 산화 막 특성을 측정하기 위하여 ALD 주기를 400 회로 고정하고, 기질의 온도는 125°C로 가열하였다. 실리콘 전구체 화합물 9는 스테인레스 스틸을 재질로 한 용기에 담아 반응기의 공정압력 1 torr, 60°C 온도에서 용기를 가열하면서 500 sccm의 유속을 갖는 아르곤 (Ar) 가스를 전구체 화합물의 운반가스로 사용하여 기화시켰다. ALD 주기는 각각의 기화된 전구체 공급 1 sec, 전구체 퍼지 1 sec, O₂ 플라즈마 노출시간 2 sec, O₂ 플라즈마 퍼지 1 sec로 하였다. 증착 결과는 도 8에 나타내었다.
- [283] 도 8에서 확인할 수 있듯이, 실시예 3에 의해서 제조한 실리콘 전구체 화합물 9의 증착 속도가 기존에 알려진 DIPAS 또는 BDMAS와 비교하여 월등히 높은 것을 알 수 있으며, 또한, 6인치 기판에 증착시킨 실시예 3의 전구체 화합물 9의 실리콘 산화막이 균일도 측면에서도 월등히 낮게 나타났으므로, 가장 균일하게 증착 된 것을 확인할 수 있었고, 이는 반도체 이외의 디스플레이 등 다양한 분야에서 사용될 수 있는 우수한 전구체라는 것을 확인할 수 있었다.
- [284] <실시예 15> 실리콘 전구체 화합물들의 패턴 기판에 대한 S/C 특성
- [285] 실시예 3의 방법에 의해 제조된 실리콘 전구체 화합물 9를 사용하여 플라즈마를 이용한 원자 증착법 (PEALD - Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) 공정을 진행하였다. 반응 가스로는 산소원인 O₂에 500 W의 RF 전력을 인가하여 O₂ 플라즈마를 사용하였다. 온도에 따른 좁은 홈의 기판의 증착 특성을 측정하기 위하여 ALD 주기를 400 회로 고정하고, 기질의 온도는 125°C 및 400°C로 가열하였다. 실리콘 전구체 화합물은 스테인레스 스틸을 재질로 한 용기에 담아 반응기의 공정압력 1 torr, 60°C 온도에서 용기를 가열하면서 200 sccm의 유속을 갖는 아르곤(Ar) 가스를 전구체 화합물의 운반가스로 사용하여 기화시켰다. ALD 주기는 각각의 기화된 전구체 공급 1 sec, 전구체 퍼지 1 sec, O₂ 플라즈마 노출시간 2 sec, O₂ 플라즈마퍼지 1 sec로 하였다. 증착 결과는 도 9 및

10에 나타내었다.

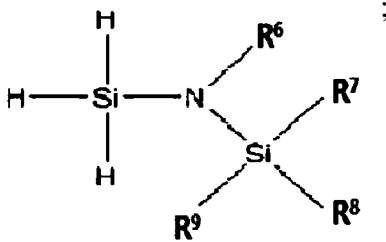
- [286] 도 9 및 도 10에서 사용한 기관의 종횡비는 10:1의 미세한 작은 홈이 있는 기관을 사용하였고, 막의 단면을 투과전자현미경 (TEM)으로 관찰 한 결과이다. 도 4 및 5에서 측정한 실시예 3에 의해서 제조한 실리콘 전구체 화합물 9의 증착률이 작은 홈이 있는 기관에서도 비교적 일정하게 유지되는 것을 도 9 및 10에서 확인 하였다. 125°C 및 400°C 두 온도 모두 500 W의 비교적 높은 RF 전력을 인가하였고, ALD 주기 또한 5 초 이내의 조건임에도 불구하고 홈의 상부 측 옆면과 홈의 가장 깊은 아래 부분이 동일한 증착율을 갖는 100%의 단차피복성(Step Coverage)을 확인할 수 있었으며, 반도체 이외의 디스플레이 등 다양한 분야에서 빠른 속도로 미세화가 진행되는 반도체 시장에서 사용할 수 있는 우수한 전구체라 할 수 있다.
- [287] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.
- [288] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로서 표시되는, 실리콘 전구체 화합물:
[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서,

R¹은 수소 또는 -NR^aR^b이고,

R^a 및 R^b는, 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 C₁-C₅ 알킬기, 트리메틸실릴기, 또는 다이메틸실릴기이거나, 또는 R^a 및 R^b는 서로 연결된 치환 또는 비치환된 C₄-C₁₀ 고리형 알킬기이며, 단, R^a 및 R^b가 동시에 수소는 아니고,

R²는 선형 또는 분지형의 C₁-C₅ 알킬기, 트리메틸실릴기, 또는 다이메틸실릴기이며, 단, R¹이 수소인 경우, R²는 선형 또는 분지형의 C₁-C₅ 알킬기이고,

R³ 내지 R⁵은, 각각 독립적으로, 수소, 또는 선형 또는 분지형의 C₁-C₃ 알킬기이며, 단, R³ 내지 R⁵가 동시에 수소는 아니고,

R⁶은 선형 또는 분지형의 C₁-C₅ 알킬기이고,

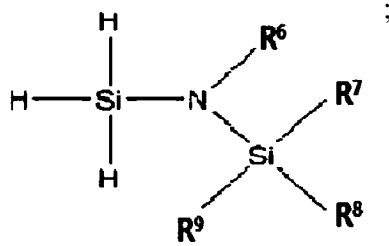
R⁷ 내지 R⁹은, 각각 독립적으로, 수소, 또는 선형 또는 분지형의 C₁-C₃ 알킬기이며, 단, R⁷ 내지 R⁹가 동시에 수소는 아님.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1에서,

R¹은 -NR^aR^b이며, R^a 및 R^b는, 각각 독립적으로, 수소, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 다이메틸실릴기, 또는 트리메틸실릴기이거나; 또는 R¹은 치환 또는 비치환된 C₄-C₁₀ 고리형 아민기이고,

R²는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 트리메틸실릴기, 또는 다이메틸실릴기이고,



M-N(R⁶)-SiR⁷R⁸R⁹, H_ySiX_(4-y), M'H, 및 상기 화학식 2에서,

M은 알칼리 금속이고,

R⁶은 선형 또는 분지형의 C₁-C₅ 알킬기이고,

R⁷ 내지 R⁹은, 각각 독립적으로, 수소, 또는 선형 또는 분지형의 C₁-C₃ 알킬기이며, 단, R⁷ 내지 R⁹가 동시에 수소는 아니며,

X는 할로젠 원소이고,

M'H는 수소화금속 시약이고,

y는 0 내지 2의 정수임.

[청구항 9] 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 실리콘 전구체 화합물을 포함하는, 막 형성용 전구체 조성물.

[청구항 10] 제 9 항에 있어서, 상기 실리콘 전구체 화합물은 ⁱPr₂NSi₂H₄N(SiHMe₂)₂, ^{sec}Bu₂NSi₂H₄N(SiHMe₂)₂, ⁱPr₂NSi₂H₄N(ⁱPr)(SiMe₃), ^{sec}Bu₂NSi₂H₄N(ⁱPr)(SiMe₃), (Me₂SiH)₂NSi₂H₄N(SiHMe₂)₂, H₅Si₂N(ⁱPr)(SiMe₃), H₅Si₂N(^{sec}Bu)(SiMe₃), H₃SiN(ⁱPr)(SiMe₃), 및 H₃SiN(^{sec}Bu)(SiMe₃)에서 선택되는 하나 이상인 것인, 막 형성용 전구체 조성물.

[청구항 11] 제 9 항에 있어서, 상기 막은 실리콘-함유 산화 막, 실리콘-함유 질화 막, 및 실리콘-함유 탄화 막에서 선택되는 하나 이상인 것인, 막 형성용 전구체 조성물.

[청구항 12] 제 9 항에 있어서, 암모니아, 질소, 히드라진, 및 디메틸 히드라진에서 선택되는 하나 이상의 질소원을 추가 포함하는, 막 형성용 전구체 조성물.

[청구항 13] 제 9 항에 있어서, 수증기, 산소, 및 오존에서 선택되는 하나 이상의 산소원을 추가 포함하는, 막 형성용 전구체 조성물.

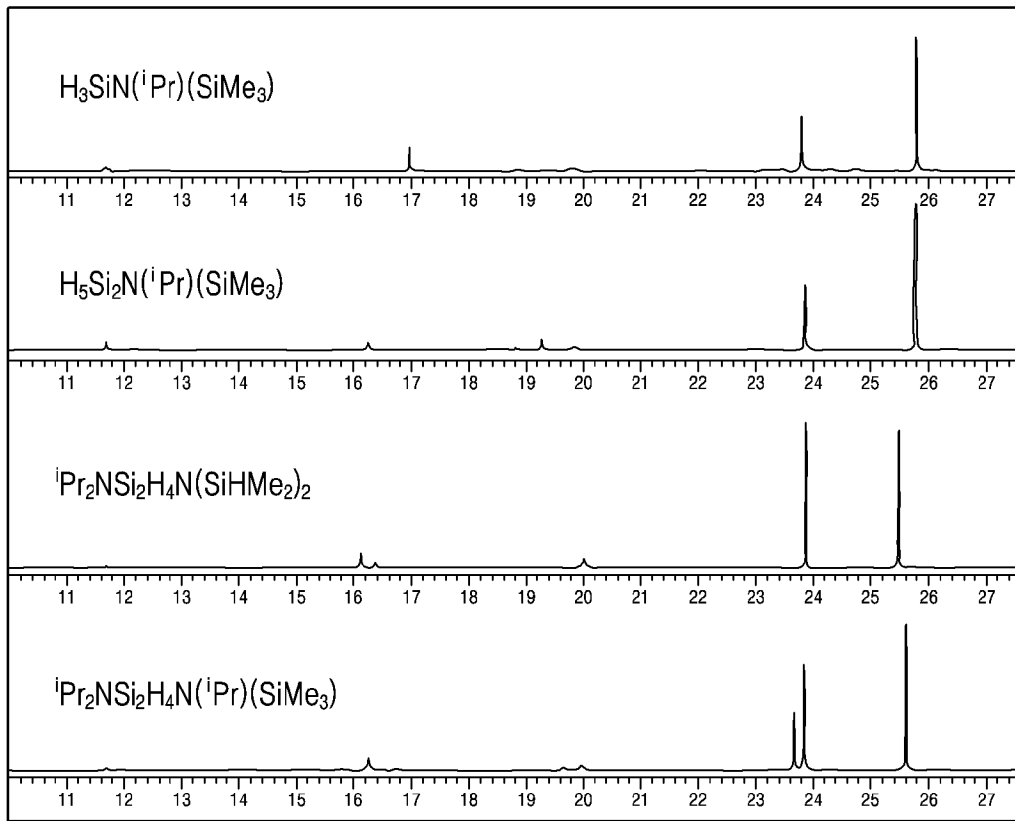
[청구항 14] 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 실리콘 전구체 화합물을 포함하는 막 형성용 전구체 조성물을 이용하여 실리콘-함유 막을 형성하는 것을 포함하는, 실리콘-함유 막 형성 방법.

[청구항 15] 제 14 항에 있어서, 상기 막 형성용 전구체 조성물에 포함되는 실리콘 전구체 화합물은 ⁱPr₂NSi₂H₄N(SiHMe₂)₂, ^{sec}Bu₂NSi₂H₄N(SiHMe₂)₂, ⁱPr₂NSi₂H₄N(ⁱPr)(SiMe₃), ^{sec}Bu₂NSi₂H₄N(ⁱPr)(SiMe₃), (Me₂SiH)₂NSi₂H₄N(SiHMe₂)₂, H₅Si₂N(ⁱPr)(SiMe₃), H₅Si₂

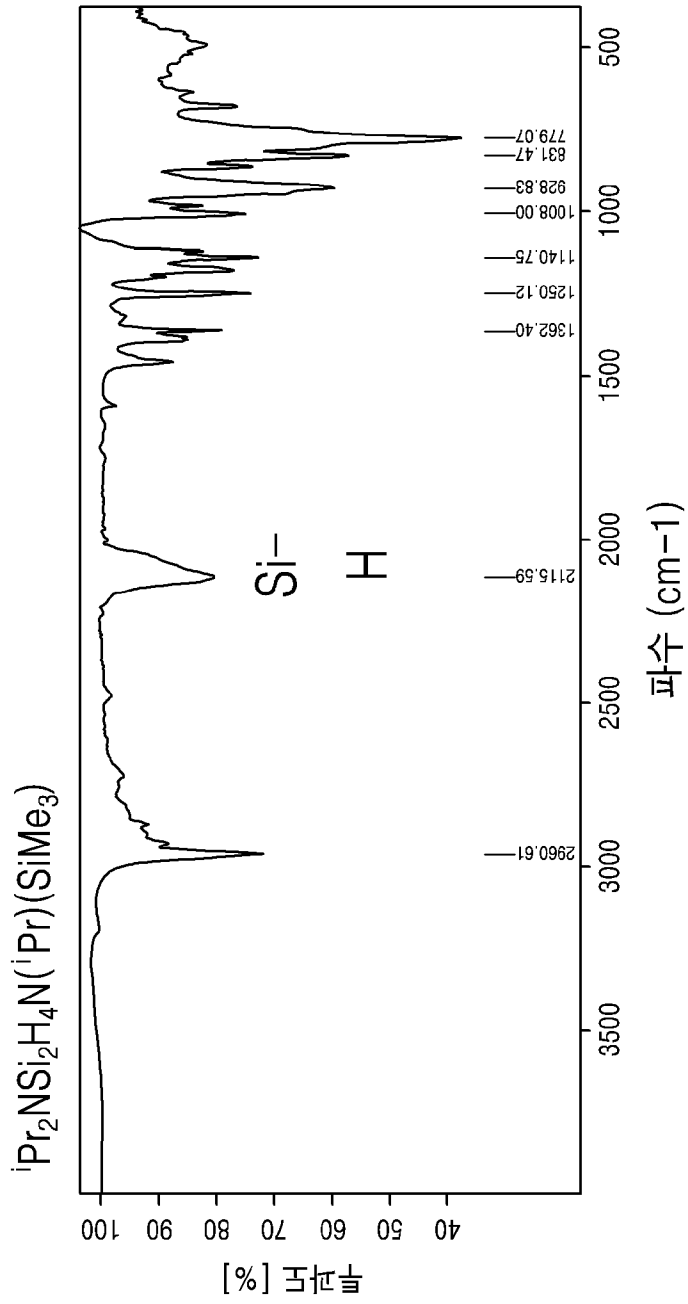
$N(\text{secBu})(\text{SiMe}_3)$, $\text{H}_3\text{SiN}(\text{iPr})(\text{SiMe}_3)$, 및 $\text{H}_3\text{SiN}(\text{secBu})(\text{SiMe}_3)$ 에서 선택되는 하나 이상인 것인, 실리콘-함유 막 형성 방법.

- [청구항 16] 제 14 항에 있어서,
 상기 실리콘-함유 막은 실리콘-함유 산화 막, 실리콘-함유 질화 막, 및 실리콘-함유 탄화 막에서 선택되는 하나 이상인 것인, 실리콘-함유 막 형성 방법.
- [청구항 17] 제 14 항에 있어서,
 상기 실리콘-함유 막은 화학기상 증착법 또는 원자층 증착법에 의해 증착되는 것인, 실리콘-함유 막 형성 방법.
- [청구항 18] 제 14 항에 있어서,
 상기 실리콘-함유 막은 100°C 내지 500°C의 온도 범위에서 형성되는 것인, 실리콘-함유 막 형성 방법.
- [청구항 19] 제 14 항에 있어서,
 상기 실리콘-함유 막은 1 nm 내지 500 nm의 두께 범위에서 형성되는 것인, 실리콘-함유 막 형성 방법.
- [청구항 20] 제 14 항에 있어서,
 상기 실리콘-함유 막은 중횡비가 1 내지 50이고, 폭이 10 nm 내지 1 μm 인 요철을 포함하는 기재 상에 형성되는 것인, 실리콘-함유 막 형성 방법.

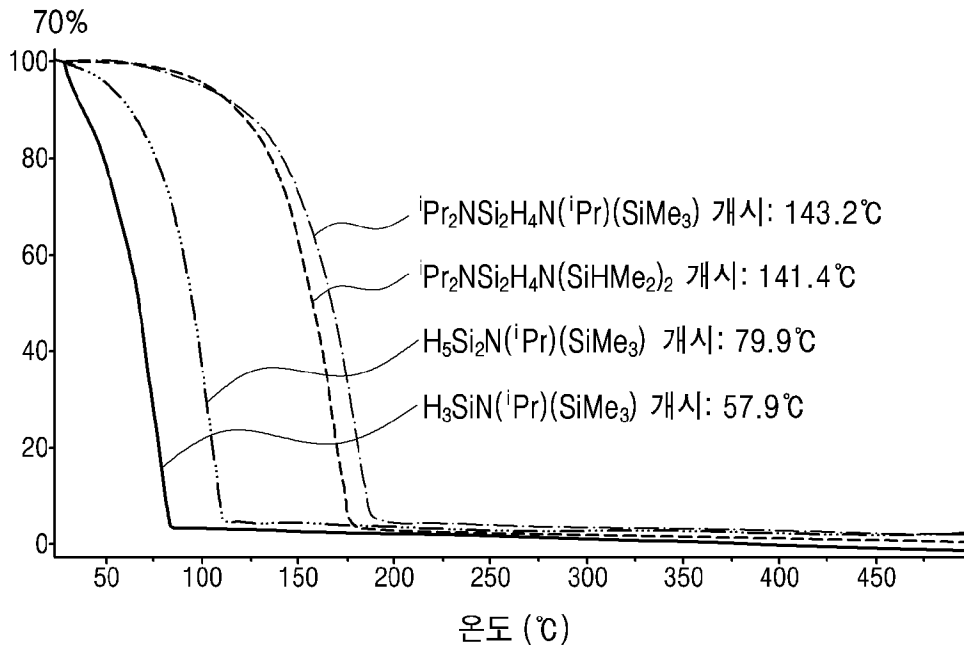
[도 1]



[도2]



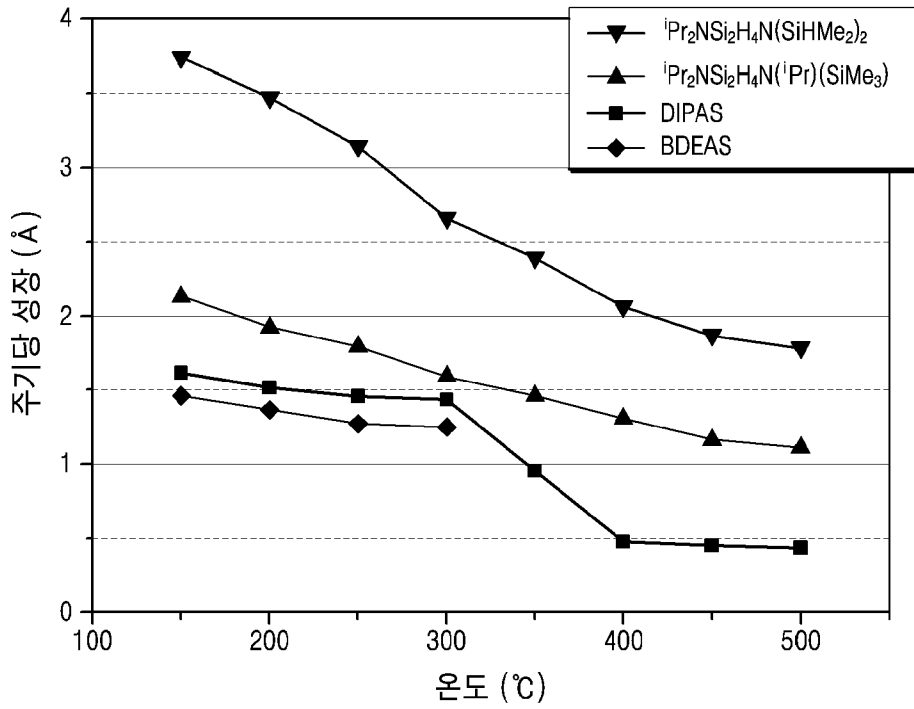
[도3]



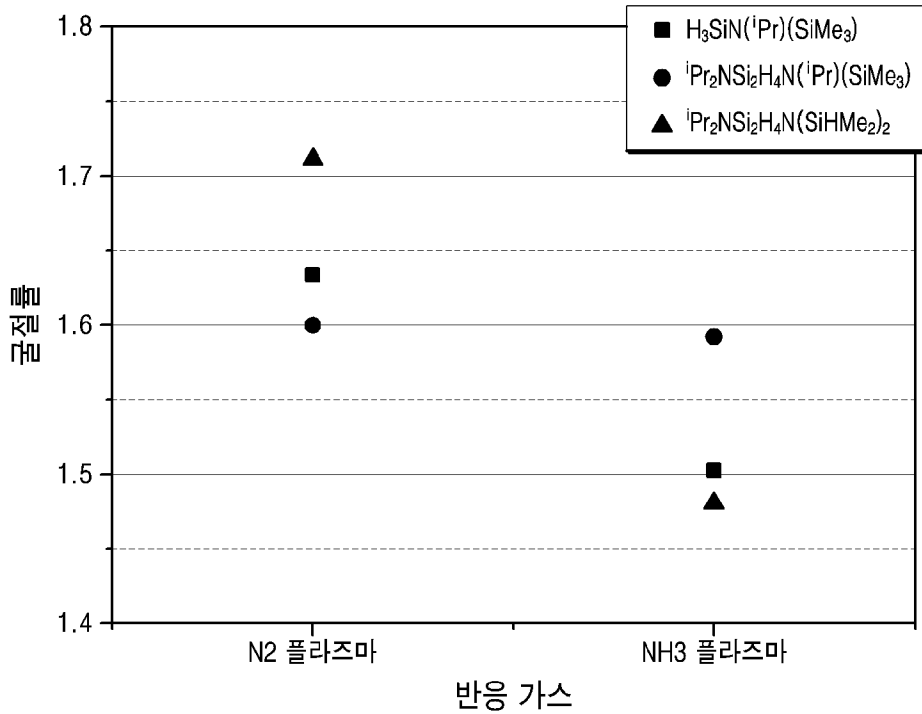
[도4]



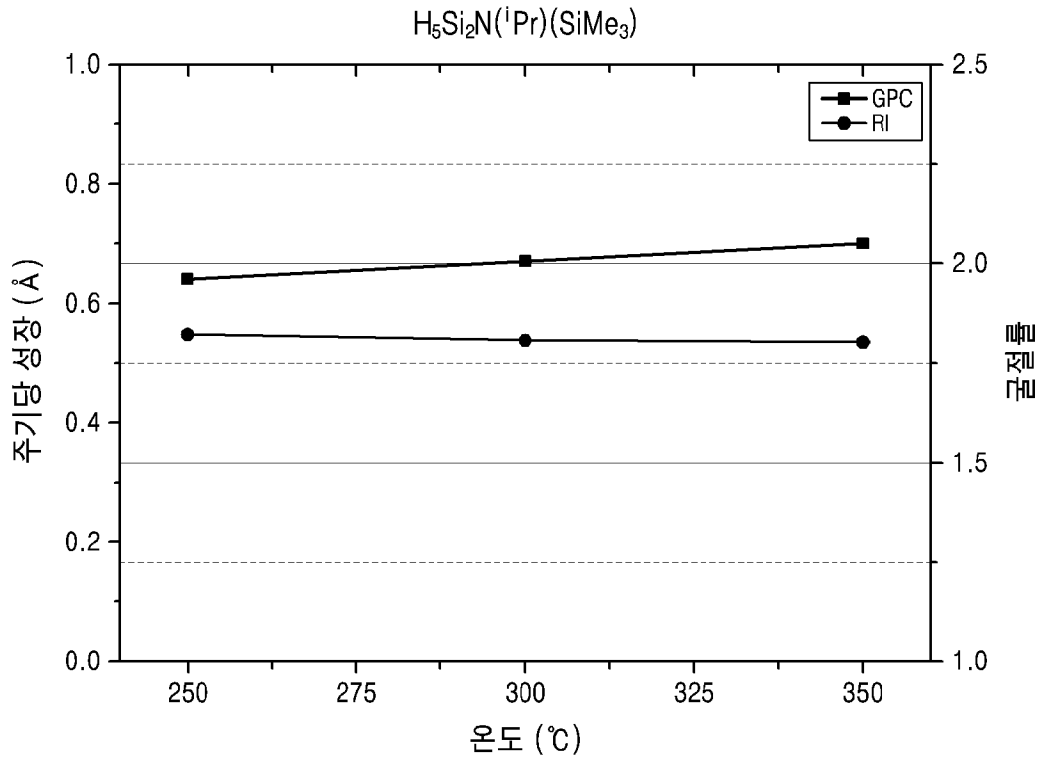
[도5]



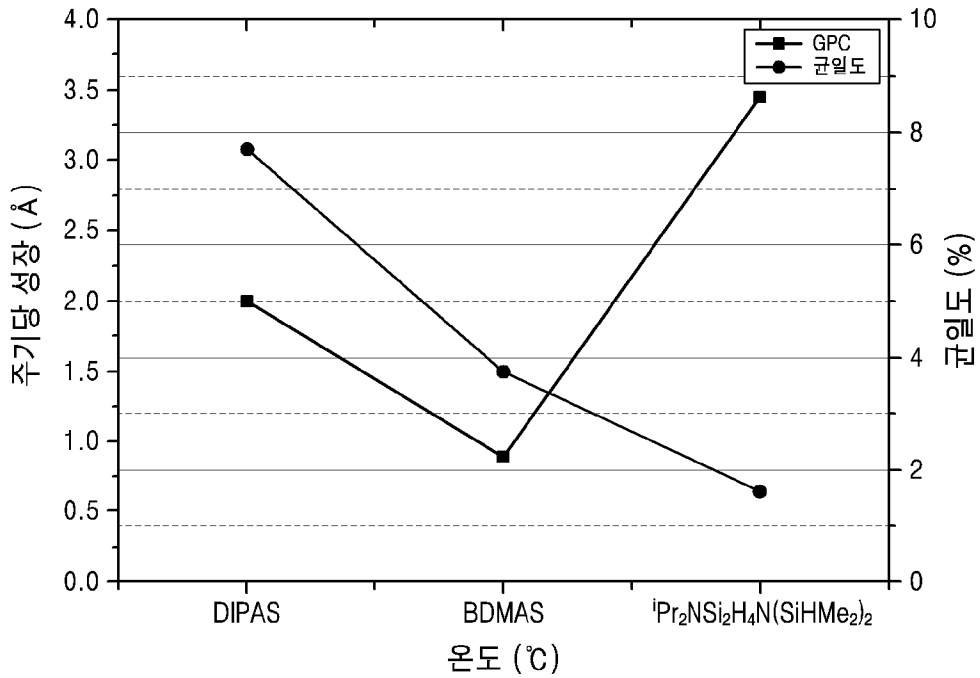
[도6]



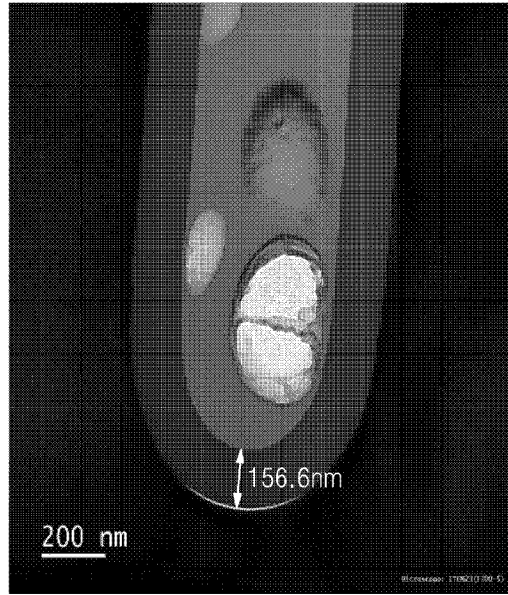
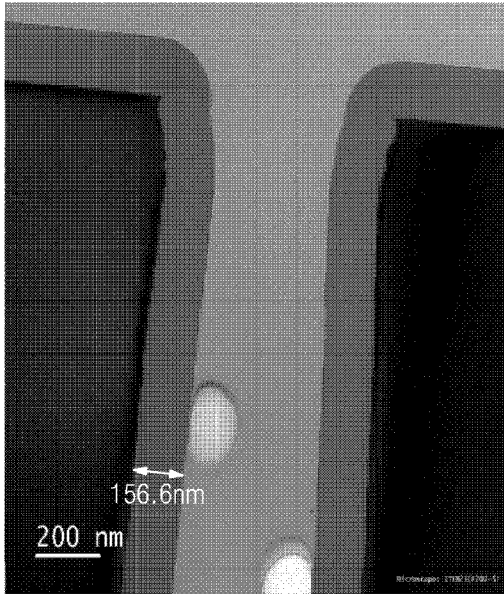
[도7]



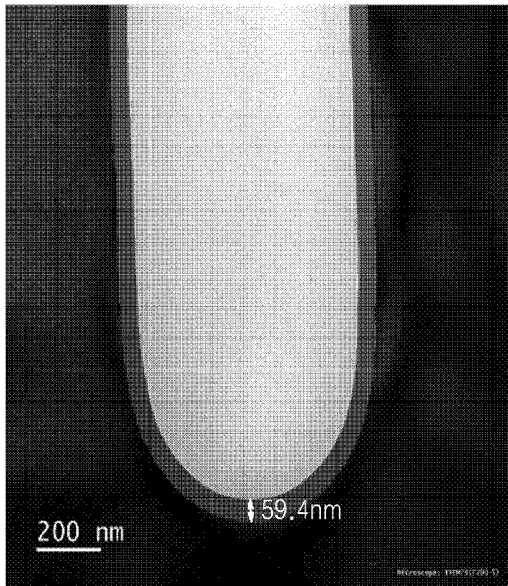
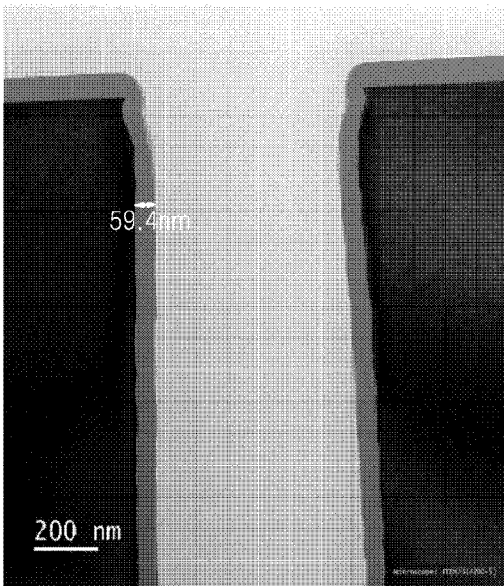
[도8]



[도9]



[도10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/015676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 7/10(2006.01)i, C23C 16/40(2006.01)i, C23C 16/34(2006.01)i, C23C 16/455(2006.01)i, C23C 16/448(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 7/10; C23C 16/18; C23C 16/24; H01L 21/324; H01L 51/00; H01L 51/10; C23C 16/40; C23C 16/34; C23C 16/455; C23C 16/448

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: silicone, thin film, deposition, amine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2018-0118062 A (DNF CO., LTD.) 30 October 2018 See claims 1, 4-6, 9-13; paragraph [0138]; table 3.	1-3,5-7,9-20
Y		8
X	KR 10-2018-0027714 A (LAKE MATERIALS. CO., LTD.) 15 March 2018 See claims 2, 4; paragraphs [0077]-[0081].	1,4,5,9-20
Y		8
X	STUGER, H. et al. Aminochlorodisilanes: Precursors to multifunctionalized disilane derivatives. Journal of organometallic chemistry. 1997, vol. 547, pages 227-233 See abstract; page 228, left column; formula 1.	1,7
A	KR 10-2018-0118064 A (DNF CO., LTD.) 30 October 2018 See claims 1-9.	1-20
A	KR 10-2012-0132403 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) 05 December 2012 See the entire document.	1-20

 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

24 FEBRUARY 2020 (24.02.2020)

Date of mailing of the international search report

25 FEBRUARY 2020 (25.02.2020)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/015676

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2018-0118062 A	30/10/2018	CN 110536893 A	03/12/2019
		TW 201841928 A	01/12/2018
		WO 2018-194391 A1	25/10/2018
KR 10-2018-0027714 A	15/03/2018	None	
KR 10-2018-0118064 A	30/10/2018	CN 110546210 A	06/12/2019
		TW 201843164 A	16/12/2018
		WO 2018-194396 A1	25/10/2018
KR 10-2012-0132403 A	05/12/2012	CN 102827198 A	19/12/2012
		CN 102827198 B	17/02/2016
		EP 2535343 A2	19/12/2012
		EP 2535343 A3	27/03/2013
		EP 2535343 B1	30/03/2016
		JP 2012-248844 A	13/12/2012
		JP 2014-074236 A	24/04/2014
		JP 2017-171664 A	28/09/2017
		JP 6404540 B2	10/10/2018
		JP 6498864 B2	10/04/2019
		KR 10-2014-0142209 A	11/12/2014
		TW 201247690 A	01/12/2012
		TW 1541248 B	11/07/2016
		US 2013-0129940 A1	23/05/2013
US 2014-0272194 A1	18/09/2014		
US 8771807 B2	08/07/2014		
US 9005719 B2	14/04/2015		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07F 7/10(2006.01)i, C23C 16/40(2006.01)i, C23C 16/34(2006.01)i, C23C 16/455(2006.01)i, C23C 16/448(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07F 7/10; C23C 16/18; C23C 16/24; H01L 21/324; H01L 51/00; H01L 51/10; C23C 16/40; C23C 16/34; C23C 16/455; C23C 16/448 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: 실리콘(silicone), 박막(thin film), 증착(deposition), 아민(amine)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2018-0118062 A ((주)디엔에프) 2018.10.30 청구항 1, 4-6, 9-13; 단락 [0138]; 표 3	1-3,5-7,9-20
Y		8
X	KR 10-2018-0027714 A (주식회사 레이크머티리얼즈) 2018.03.15 청구항 2, 4; 단락 [0077]-[0081]	1,4,5,9-20
Y		8
X	STUGER, H. 등, "Aminochlorodisilanes: Precursors to multifunctionalized disilane derivatives", Journal of organometallic chemistry, 1997, 제547권, 페이지 227-233 초록; 페이지 228, 왼쪽 컬럼; 도식 1	1,7
A	KR 10-2018-0118064 A ((주)디엔에프) 2018.10.30 청구항 1-9	1-20
A	KR 10-2012-0132403 A (에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드) 2012.12.05 전문	1-20
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 이후 "X"에 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 2020년 02월 24일 (24.02.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 02월 25일 (25.02.2020)	
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	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0118062 A	2018/10/30	CN 110536893 A TW 201841928 A WO 2018-194391 A1	2019/12/03 2018/12/01 2018/10/25
KR 10-2018-0027714 A	2018/03/15	없음	
KR 10-2018-0118064 A	2018/10/30	CN 110546210 A TW 201843164 A WO 2018-194396 A1	2019/12/06 2018/12/16 2018/10/25
KR 10-2012-0132403 A	2012/12/05	CN 102827198 A CN 102827198 B EP 2535343 A2 EP 2535343 A3 EP 2535343 B1 JP 2012-248844 A JP 2014-074236 A JP 2017-171664 A JP 6404540 B2 JP 6498864 B2 KR 10-2014-0142209 A TW 201247690 A TW I541248 B US 2013-0129940 A1 US 2014-0272194 A1 US 8771807 B2 US 9005719 B2	2012/12/19 2016/02/17 2012/12/19 2013/03/27 2016/03/30 2012/12/13 2014/04/24 2017/09/28 2018/10/10 2019/04/10 2014/12/11 2012/12/01 2016/07/11 2013/05/23 2014/09/18 2014/07/08 2015/04/14