



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월01일
 (11) 등록번호 10-1467587
 (24) 등록일자 2014년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07F 7/00 (2006.01) C07F 9/00 (2006.01)
 C07F 11/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7001242
 (22) 출원일자(국제) 2007년06월26일
 심사청구일자 2012년06월04일
 (85) 번역문제출일자 2009년01월20일
 (65) 공개번호 10-2009-0024803
 (43) 공개일자 2009년03월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2007/014768
 (87) 국제공개번호 WO 2008/002546
 국제공개일자 2008년01월03일
 (30) 우선권주장
 11/581,986 2006년10월17일 미국(US)
 60/817,209 2006년06월28일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 W02004046417 A1
 W01991008322 A1

(73) 특허권자
 프레지던트 앤드 펠로우즈 오브 하바드 칼리지
 미합중국, 메사추세츠 02138, 캠브리지, 퀸시스트리트17
 (72) 발명자
 고든, 로이, 지.
 미합중국, 매사추세츠주 02138, 캠브리지, 하이랜드 스트리트 22
 쉐, 진-세바스티앙
 미합중국, 매사추세츠주 02472, 캠브리지, #45, 메인 스트리트 245
 리, 화즈
 미합중국, 매사추세츠주 02143, 소머빌, #21, 비컨 스트리트 278
 (74) 대리인
 김학제, 문혜정

전체 청구항 수 : 총 20 항

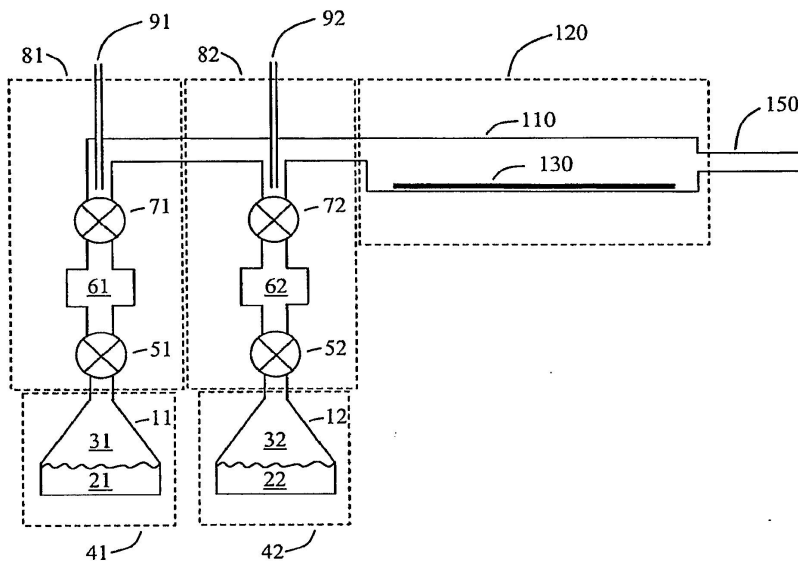
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 금속(IV) 테트라-아미디네이트 화합물 및 기상증착에서의 그의 용도

(57) 요약

금속(IV) 테트라키스(N,N'-다이알킬아미디네이트)가 합성되었고 특징되었다. 예시적인 금속은 하프늄, 지르코늄, 탄탈륨, 니오븀, 텅스텐, 몰리브덴늄, 주석 및 우라늄을 포함한다. 이들 화합물은 휘발성이고, 열안정성이 높으며 금속 및 이들의 산화물, 질화물 및 다른 화합물의 증착에 적절하다.

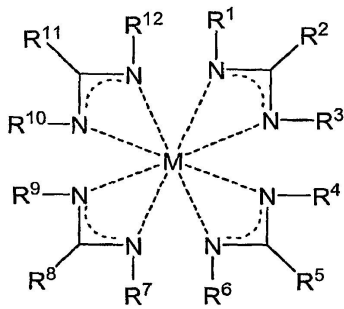
대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

다음의 구조식을 갖는 화합물:



여기서 금속 M은 하프늄, 지르코늄, 텅스텐, 주석, 텔루륨 및 우라늄으로 구성된 군으로부터 선택되고, R¹ 내지 R¹²는 각각 탄소수 1-5의 저급 알킬기 및 수소로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 화합물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 금속 M은 하프늄, 지르코늄, 텅스텐, 주석, 텔루륨 및 우라늄으로 구성된 군에서 선택되는 것인 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 금속 M은 지르코늄인 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 금속 M은 하프늄인 화합물.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

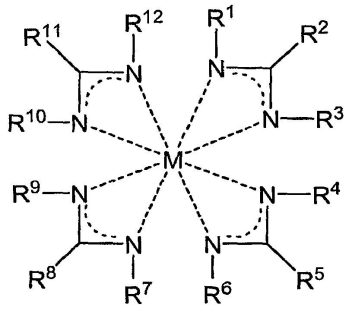
청구항 10

제1항에 있어서, R¹, R³, R⁴, R⁶, R⁷, R⁹, R¹⁰ 및 R¹²는 α-위치에서 비분지된(un-branched) 알킬기인 화합물.

청구항 11

가열된 표면을 하나 또는 그 이상의 휘발성 금속 테트라-아미디네이트 화합물 증기에 노출시키는 단계를 포함하는, 금속을 포함한 박막의 형성방법(process for forming a thin film comprising metal)에 있어서, 상기 금속

테트라-아미디네이트 화합물은 다음의 구조식을 가지는 금속을 포함한 박막의 형성방법.



여기서 금속 M은 하프늄 및 지르코늄으로 구성된 군으로부터 선택되고, R¹ 내지 R¹²는 각각 탄소수 1-5의 저급 알킬기 및 수소로 구성된 군으로부터 선택된다.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

제11항에 있어서, 상기 금속 M은 지르코늄인, 금속을 포함한 박막의 형성방법.

청구항 18

제11항에 있어서, 상기 금속 M은 하프늄인, 금속을 포함한 박막의 형성방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

제11항에 있어서, 상기 기관은 산소원에도 노출되고, 상기 박막은 산화 금속을 포함하는 것인, 금속을 포함한 박막의 형성방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 산소원은 수증기를 포함하는 것인, 금속을 포함한 박막의 형성방법.

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 산소원은 분자 산소를 포함하는 것인, 금속을 포함한 박막의 형성방법.

청구항 24

제21항에 있어서, 상기 산소원은 오존을 포함하는 것인, 금속을 포함한 박막의 형성방법.

청구항 25

제11항에 있어서, 상기 기판은 질소원에도 노출되고 상기 박막은 질화 금속을 포함하는 것인, 금속을 포함한 박막의 형성방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 질소원은 암모니아를 포함하는 것인, 금속을 포함한 박막의 형성방법.

청구항 27

제11항에 있어서, 상기 막은 CVD 공정으로 증착되는 것인, 금속을 포함한 박막의 형성방법.

청구항 28

제11항에 있어서, 상기 막은 ALD 공정으로 증착되는 것인, 금속을 포함한 박막의 형성방법.

청구항 29

제11항에 있어서, 상기 증기는 고상 금속 테트라-아미디네이트 화합물을 기화시켜 수득되는 것인, 금속을 포함한 박막의 형성방법.

청구항 30

제11항에 있어서, 상기 증기는 액상 금속 테트라-아미디네이트 화합물을 기화시켜 수득되는 것인, 금속을 포함한 박막의 형성방법.

청구항 31

제11항에 있어서, 상기 증기는 100 내지 250℃ 범위 내의 온도에서 금속 테트라-아미디네이트를 기화시켜 수득되는 것인, 금속을 포함한 박막의 형성방법.

청구항 32

제11항에 있어서, 상기 표면의 온도는 200 내지 500℃ 범위 내인, 금속을 포함한 박막의 형성방법.

명세서

기술분야

[0001] [관련 출원에 대한 상호참조]

[0002] 본 출원은 2006년 6월 28일에 출원되고 발명의 명칭이 "금속(IV) 테트라-아미디네이트 화합물 및 기상증착에서의 그 용도"인 미국 가특허출원 제60/817,209호에 대한 35 U.S.C. § 119(e)에 따른 우선권을 주장하며, 그 전체 내용은 참조에 의해 본원에 편입된다.

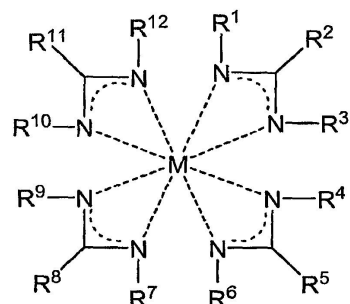
[0003] 본 발명은 4개의 아미디네이트 리간드에 결합된 산화수가 +4인 금속을 포함하는 신규한 화합물에 관한 것이다. 또한 본 발명은 금속함유층(metal-containing layer)의 증착을 위한 전구체로서의 이들 화합물의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- [0004] 현재 높은 유전상수를 가진 전기절연 재료 ("고유전체(high-k dielectrics)")가 컴퓨터 메모리 (다이나믹 랜덤 액세스 메모리(dynamic random access memories, 또는 DRAMs))의 제조에 사용되고 있다. 산화 알루미늄 및 탄탈륨 옥사이드는 현재 DRAMs에 상용중이고, 하프늄 및 지르코늄의 산화물, 질화물 및 실리케이트는 앞으로의 사용을 위한 대안으로 시험중이다. 높은 유전상수의 이들 재료는 마이크로전자 장치의 미래 트랜지스터의 절연체로서 사용될 수도 있다.
- [0005] 탄탈륨, 텅스텐, 하프늄, 지르코늄, 타이타늄, 니오븀 및 몰리브데늄과 같은 금속의 전기전도성 질화물은 다양한 응용 및 구리의 확산을 막는 장벽, 및 마이크로전자 장치의 축전기 및 트랜지스터용 전극과 같은 잠재적인 응용을 갖는다. 이들 내화금속(refractory metal)은 구리에 대한 접착증진층(adhesion-promoting layers)으로서, 그리고 전극 또는 전기적 상호연결으로서의 용도가 있다.
- [0006] 증착은 이들 재료를 제조하는 바람직한 방법이다. 증착은 화학기상증착(chemical vapor deposition: CVD) 및 원자층증착(atomic layer deposition: ALD)을 포함하는 일반 용어이다. CVD 공정에서, 고상 재료가 증착되는 표면에 하나 또는 그 이상의 증기가 전달된다; 증기를 고상으로 전환하는 화학반응은 열, 빛 또는 전기적 여기(플라즈마 활성화)와 같은 수단에 의해 개시된다. ALD 공정에서, 반응으로 인해 고상 생성물이 증착되는 표면에 대안으로 2 또는 그 이상의 증기가 전달된다. ALD는 현대식 DRAMs의 매우 좁은 구조 내에 이들 재료를 증착할 수 있다. CVD는 통상적으로 ALD보다 높은 증착율을 제공하지만, 매우 좁은 구멍에 균일하게 증착하는 면에서는 ALD보다 떨어진다.
- [0007] 성공적인 증착용 전구체는 휘발성이고, 열적으로 안정하며 고반응성을 가져야 한다. 이러한 힘든 필요조건을 충족하는 화합물을 식별하기는 어렵다. 하프늄, 지르코늄, 탄탈륨, 니오븀, 텅스텐, 몰리브데늄, 주석, 텔루륨 및 우라늄과 같은 금속용의 전구체로서 완전히 만족스러운 것은 공지되어 있지 않다. ZrCl₄, HfCl₄, 및 TaCl₅와 같은 할라이드는, 몇몇의 기판 표면에 핵화(nucleating)가 어렵고, 부산물인 염산으로 좁은 구멍 내부에 완전한 등각 증착(conformal deposition)이 방해된다. 알콕사이드 및 다이알킬아미드는 광학적 열안정성이 낮다. 유기금속 화합물은 적절한 반응성이 부족할 수 있어, 탄소가 필름의 불순물로 남게 된다. 따라서 이들 금속을 위해 휘발성, 열안정성 및 고반응 소스가 보다 클 필요가 있다.

발명의 상세한 설명

- [0008] [발명의 요약]
- [0009] 본 발명의 하나의 양상은 4개의 아미디네이트 리간드에 결합된 산화수가 +4인 금속을 함유하는 신규한 화합물을 포함한다. 바람직한 구현예에서, 이들 리간드는 N,N'-다이알킬아미디네이트 리간드를 포함한다. 바람직한 금속은 하프늄, 지르코늄, 탄탈륨, 니오븀, 텅스텐, 몰리브데늄, 주석, 텔루륨 및 우라늄을 포함한다.
- [0010] 하나 또는 그 이상의 구현예에서, 상기 화합물은 다음의 구조식을 가지고



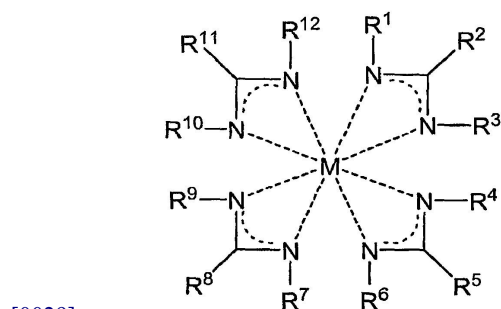
- [0011]
- [0012] 여기서 M은 산화수가 +4인 금속이고 R¹ 내지 R¹²는 각각 수소, 탄화수소기, 치환된 탄화수소기, 및 다른 비금속 원자군으로 구성된 군에서 독립적으로 선택된다.
- [0013] 하나 또는 그 이상의 구현예에서, 탄화수소기는 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 사이클로알켄일기, 알킨일기 및 사이클로알킨일기로 구성된 군 및 탄화수소의 플루오라이드 유도체로 구성된 치환된 탄화수소에서 선택

되거나, 상기 비금속 원자를 포함하는 군은 알킬실릴기 및 알킬 아미노기로 구성된 군에서 선택된다.

- [0014] 하나 또는 그 이상의 구현예에서, 금속 M은 지르코늄, 하프늄, 주석, 탄탈륨, 니오븀, 텅스텐, 몰리브데늄, 우라늄, 레늄, 백금, 오스뮴, 이리듐, 루테튬, 팔라듐, 타이타늄, 로듐, 바나듐, 세슘 및 납으로 구성된 군에서 선택되고, 상기 금속 M은 하프늄, 지르코늄, 탄탈륨, 니오븀, 텅스텐, 몰리브데늄, 주석, 텔루륨 및 우라늄으로 구성된 군에서 선택된다.
- [0015] 하나 또는 그 이상의 구현예에서, 하나 이상의 R¹ 내지 R¹²는 5 이하의 탄소를 갖는 저급 알킬이다.
- [0016] 하나 또는 그 이상의 구현예에서, R¹ 내지 R¹²는 5 이하의 탄소 및 수소를 갖는 저급 알킬로 구성된 군에서 선택된다.
- [0017] 하나 또는 그 이상의 구현예에서, R¹, R³, R⁴, R⁶, R⁷, R⁹, R¹⁰ 및 R¹²는 α-위치에서 비분지된(un-branched) 알킬기이다.
- [0018] 본 발명의 다른 양상은 본 발명의 하나 또는 그 이상의 구현예에 의한 신규한 화합물을 이용하는 금속을 포함한 박막의 형성방법을 포함한다. 상기 방법은 가열된 표면을 하나 또는 그 이상의 휘발성 금속 테트라-아미디네이트 화합물 증기에 노출시키는 단계를 포함한다. 예시적인 증착 방법은 화학기상증착(CVD) 및 원자층증착(ALD)을 포함한다.
- [0019] 하나 또는 그 이상의 구현예에서, 상기 방법은 기판을 산소원에 노출시키는 단계를 포함하고, 박막은 산화 금속을 포함한다.
- [0020] 하나 또는 그 이상의 구현예에서, 산소원은 수증기, 또는 분자 산소, 또는 오존을 포함한다.
- [0021] 하나 또는 그 이상의 구현예에서, 상기 방법은 기판을 질소원에 노출시키는 단계를 포함하고, 박막은 질화 금속을 포함한다.
- [0022] 하나 또는 그 이상의 구현예에서, 질소원은 암모니아를 포함한다.
- [0023] 하나 또는 그 이상의 구현예에서, 증기는 고상 금속 테트라-아미디네이트 화합물을 기화시켜 취득되거나, 또는 액상 금속 테트라-아미디네이트 화합물을 기화시켜 취득된다.
- [0024] 하나 또는 그 이상의 구현예에서, 증기는 100 내지 250℃ 범위 내의 온도에서 금속 테트라-아미디네이트를 기화시켜 취득된다.
- [0025] 하나 또는 그 이상의 구현예에서, 표면의 온도는 약 200 내지 500℃ 범위 내이다.

[0026] [본 발명의 상세한 설명]

- [0027] 본 발명은 화학기상증착 및 원자층증착을 포함한 증착 공정에 사용되는 적절한, 열적으로 안정하며 휘발성인 금속 화합물을 제공한다.
- [0028] 바람직한 화합물은 휘발성 금속(IV) 테트라키스(N,N'-다이알킬아미디네이트) 착물을 포함한다. 전형적으로, 이들 화합물은 아래 단위식 1로 설명된다,



- [0029]
- [0030] 여기서 M은 산화수가 +4인 금속이고 R¹ 내지 R¹², 예컨대 n이 1 내지 12인 Rⁿ는 수소, 알킬기, 사이클로알킬기, 알켄일기, 사이클로알켄일기, 알킨일기 및 사이클로알킨일기와 같은 탄소수소기 및 그들의 플루오라이드

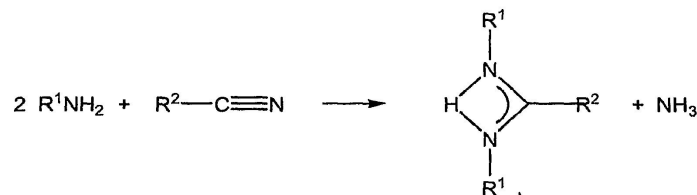
유도체, 또는 알킬실릴기 및 알킬 아미노기와 같은 비금속 원자를 포함하는 다른 군에서 독립적으로 선택될 수 있다. Rⁿ에 관한 참조사항들은 달리 언급이 없으면 R¹ 내지 R¹² 각각에도 동일하게 적용된다.

[0031] 하나 또는 그 이상의 구현예에서, Rⁿ은 5 이하의 탄소를 함유하는 저급 알킬기이다. 하나 또는 그 이상의 구현예에서, Rⁿ은 수소와 저급 알킬기의 혼합물이다. 바람직한 구현예에서 Rⁿ은 메틸, 에틸 및 *n*-프로필을 포함하는 군에서 선택된다. 이들 작은 알킬기가 바람직한데, 이는 매우 안정한 킬레이트 결합으로 상기 구조식 1 내로 피팅되기에 충분히 작기 때문이다. 하나 또는 그 이상의 구현예에서, 하나 또는 그 이상의 R¹, R³, R⁴, R⁶, R⁷, R⁹, R¹⁰ 및 R¹²는 α-탄소가 부족한 탄화수소기이다. 본원에서, α-탄소는 아미디네이트 리간드의 하나의 질소에 직접 결합된 탄소이다. 아이소프로필, 2급-뷰틸 또는 3급-뷰틸과 같은 α-탄소에서 분지되는 알킬기는 덜 바람직한데, 그 이유는 구조식 1 내로 피팅되기에 너무 많은 집중(crowding)을 유발하기 때문이다. 따라서 상기 분지된 알킬기는 통상적으로 덜 안정한 금속 아미디네이트를 제공할 것이다. 그럼에도 불구하고, 분지된 그룹은 하나 또는 그 이상의 구현예, 상세하게는 보다 큰 금속 중심이 사용되거나 또는 α-탄소에서 분지되는 경우에 고려된다.

[0032] 본 발명의 하나 또는 그 이상의 구현예에 사용될 수 있는 예시적인 4가 금속은 지르코늄, 하프늄, 주석, 탄탈륨, 니오븀, 텅스텐, 몰리브데늄, 우라늄, 레늄, 백금, 오스뮴, 이리듐, 루테튬, 팔라듐, 타이타늄, 로듐, 바나듐, 세슘, 텔루륨 및 납을 포함한다. 상대적으로 큰 이온반경을 갖는 4가 금속 이온은 특히 안정한 테트라-아미디네이트 착물을 형성하는데; 그들 금속은 지르코늄, 하프늄, 주석, 탄탈륨, 니오븀, 텅스텐, 몰리브데늄, 텔루륨 및 우라늄을 포함한다. 테트라-아미디네이트를 형성하는, 상대적으로 작은 이온반경을 갖는 4가 금속 이온은 레늄, 백금, 오스뮴, 인듐, 루테튬, 팔라듐, 타이타늄, 로듐 및 바나듐을 포함한다.

[0033] 하나 또는 그 이상의 구현예에서, 아미디네이트 리간드는 대칭적인데, 예컨대 R¹ 및 R³ 또는 R⁴ 및 R⁶ 등과 같은 N에 결합된 R기는 식 1에서 동일하다. 하나 또는 그 이상의 구현예에서, 아미디네이트 리간드는 비대칭적인데, 예컨대, R¹ 및 R³은 식 1에서 상이하다. 다른 구현예에서, 탄소에 결합된 R기, 예컨대 식 1에서의 R²는 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

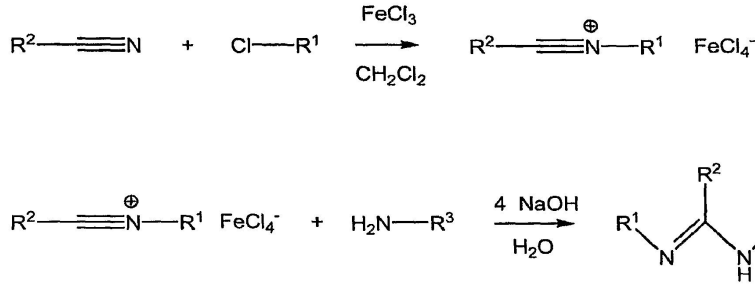
[0034] 하나 또는 그 이상의 구현예에서, 금속 테트라키스(*N,N'*-다이알킬아미디네이트) 화합물은 *N,N'*-다이알킬아미디네이트를 사용해 제조된다. 대칭적인 아미딘은 란타넘 트라이플루오로메탄설포네이트 (란타넘 트라이플레이트로도 알려짐), La(CF₃SO₃)₃에 의해 촉매된 나이트릴과 아민의 촉합으로 형성된다:



[0035]

[0036] *n*-프로필, *n*-뷰틸, 또는 아이소뷰틸과 같이 R¹이 α-위치에서 분지되지 않는 알킬기인 아민은 수 시간 내지 수 일 동안 환류 온도에서 반응된다. R¹이 메틸기 또는 에틸기인 아민은 휘발성이라 압력 용기 내에서 반응되어야 한다. 반응이 일어나는 동안 부산물인 암모니아는 배압 조절기(backpressure regulator)에 의해 상기 압력 용기로부터 방출될 수 있다. 반응은 상온에서는 수일이 걸리나, 더 높은 온도 및 압력에서는 더 짧은 기간에 완결된다. 저렴한 비용의, 이러한 반응을 위한 촉매는 자연발생적인 란타넘 금속들의 혼합물 ("미슈 메탈(misch metal)")의 혼합된 트라이플레이트로부터 제조될 수 있다.

[0037] 비대칭 아민은 다음의 반응에 의해 제조될 수 있다:



[0038]

[0039] 금속 아미디네이트는 금속 다이알킬아마이드가 아미딘과 반응되는 교화반응에 의해 제조될 수 있다. 대안으로, 아미딘은 뷰틸리튬 또는 소듐 아마이드 또는 포타슘 하이드라이드와 반응하여 그의 알칼리염으로 전환될 수 있다. 그리고 나서 알칼리 아미디네이트는 염화 금속과의 염 복분해 반응(salt metathesis reaction)을 통해 금속 아미디네이트를 형성할 수 있다. 리튬 아미디네이트를 형성하는 보다 보편적인 방법은 카보다이이미드를 리튬 알킬과 반응시키는 것이다. 종래의 이러한 합성 루트는 R¹ 및 R³ 알킬기가 α-위치에서 분지되는 경우에 보다 더 효과적인데, 그 이유는 대응되는 카보다이이미드가 더 안정하기 때문이다.

[0040] 금속 테트라-아미디네이트 화합물은 증착 공정의 금속함유 필름을 형성하는데 사용될 수 있다. 하나 또는 그 이상의 구현예에 의한 화합물의 증기는 금속, 산화 금속, 질화 금속, 산질화 금속, 황화 금속 등과 같은 재료를 증착하는데 사용될 수 있다. 이들 증착 공정은 CVD 및 ALD를 포함한다. CVD에서, 금속 테트라-아미디네이트 증기는 표면에, 선택적으로 공반응물 가스 또는 증기로 표면을 따라 공급된다. ALD에서, 금속 테트라-아미디네이트 및 공반응물 증기는 대안적인 시구간에 표면에 공급된다. CVD 처리는 예를 들어 참조에 의해 본원에 편입되는 미국특허 제5,139,999호, 및 Hugh O. Pierson에 의한 "Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications" (2nd edition, Noyes Publications, 1999)에 설명되어 있다. ALD 처리는 참조에 의해 본원에 편입되는 미국특허 제6,969,539호, 및 박막 재료 핸드북 (Ed. H. Nalwa, Academic Press, 2002) vol.1, p.103의 M. Ritala 및 M. Leskela에 의한 논문 "Atomic Layer Deposition"에 설명되어 있다. 산화물은 수증기, 분자 산소, 오존, 과산화 수소 및 알콜 또는 산소함유 가스 또는 증기로부터 형성된 플라즈마와 같은 공반응물을 사용해 형성될 수 있다. 질화물은 암모니아, 하이드라진 또는 질소함유 가스 또는 증기로부터 형성된 플라즈마와 같은 공반응물을 사용해 형성될 수 있다. 황화물은 황화수소 또는 황함유 가스 또는 증기로부터 형성된 플라즈마와 같은 공반응물을 사용해 형성될 수 있다.

[0041] 도 1에 ALD를 수행하는 장치의 개략적인 단면도가 도시된다. ALD 공정 작업 중, 질소와 같은 캐리어 가스는 소스(91 및 92)로부터 증착 챔버(110)를 통해 파이프(150) 내로 트랩 및 진공 펌프까지 계속적으로 유입된다. 테트라-아미디네이트 전구체(21)는 오븐(41)의 용기(11)에서 충분한 온도까지 가열되어 증기(31)를 형성한다. 4가 아미디네이트 전구체 증기(31)는 밸브 51이 열리면 오븐 81의 진공 챔버(evacuated chamber: 61) 내로 유입된다. 그리고 나서 밸브 51이 닫히고 밸브 71이 열려 분취량(aliquot)의 전구체 증기가 가열된 노(heated furnace: 120) 내부의 기관(130) 위로 유입된다. 이후에 밸브 71이 닫히고 미반응된 초과량의 전구체가 챔버(110)로부터 휘발성 반응 부산물과 함께 제거된다(purged). 물 또는 암모니아와 같은 제2 시약(22)은 용기(12)에 놓여지고, 보통 상온으로 유지된다. 제2 시약의 증기 32는 오프닝 밸브 52에 의해 증기 공간(62) 내로 유입된 이후에 상기 밸브는 닫힌다. 밸브 72가 열려 분취량의 제2 시약이 증착 챔버(110) 내로 유입된다. 이후에 밸브 72이 닫히고 미반응된 초과량의 제2 시약이 증착 챔버(110)로부터 휘발성 반응 부산물과 함께 제거된다. 이후에 이러한 사이클의 작업이 반복되어 기관(130)에 원하는 두께의 코팅이 생성된다.

[0042] CVD를 수행하는 장치는 많은 유사한 특징들을 포함한다. 상기 장치는 일정 온도까지 가열되어 증기를 형성하는 테트라-아미디네이트 전구체를 수용하는 용기를 포함할 수 있다. 상기 테트라-아미디네이트 전구체 증기는 상기 용기로부터 기관을 수용하는 가열된 노 내부로 유입된다. 추가의 공반응물 증기는 테트라-아미디네이트 전구체와 함께 가열된 노 내부로 도입될 수 있고, 또는 공반응물 증기는 테트라-아미디네이트 증기와 미리혼합되어 가열된 기관에 노출될 수 있다. 상기 노의 부산물 및 미반응된 반응물은 배기 시스템에 의해 제거된다.

[0043] 테트라-아미디네이트 전구체는 적당한 용액에서의 순 액체, 또는 고체로서 사용될 수 있다. 기화 및 증착 온도, 흐름율 및 공반응물과 같은 적절한 증착 조건은 본 발명의 당업자에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 예시적인 ALD 및 CVD 조건에는 200 내지 500℃, 더욱 바람직하게는 300 내지 400℃의 기관 온도, 0.1 내지 10Torr, 더욱 바람직하게는 1 내지 5Torr의 증기 압력, 약 100 내지 250℃, 더욱 바람직하게는 150 내지 200℃

의 기화 온도, 1 내지 100nmol/cm², 더욱 바람직하게는 2 내지 20nmol/cm²의 증착 표면에 대한 ALD 도스(doses), 및 0.01 내지 10Torr/sec, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1Torr/sec의 ALD 노출(exposures)이 포함된다. 상기 ALD 노출은 높은 중형비가 중형비의 제곱과 거의 같을 정도로 증가하는 특징을 포함하도록 수행될 필요가 있다.

실시예

- [0049] 실시예 1. *N,N'*-다이-아이소-부틸아세트아미딘의 합성
- [0050] 아이소-부틸아민 (7.3g, 0.1mol), 아세트나이트릴 (4.1g, 0.1mol) 및 란타넘 트라이플레이트, La(CF₃SO₃)₃, (1.2g, 0.002mol)의 용액을 30시간 동안 질소 대기에서 환류시켰다. 미반응된 출발재료 및 부산물 2,4,6-트라이메틸-1,3,5-트리아진을 0.2Torr 근처, 40°C에서 분별증류에 의해 제거하였다. 그리고 나서 무색의 *N,N'*-다이-아이소-부틸아세트아미딘을 95°C 및 0.06Torr에서 증류하였다. 제2 증류를 실시하여 추가로 정제하였다. 수율: 6.4g (아이소-부틸아민을 기준으로 75%). ¹H NMR (벤젠-*d*₆ + 소량의 CD₃OD, ppm): 3.1 (d, 4, NCH₂), 1.9 (m, 2, CH(CH₃)₂), 1.7 (s, 3, CCH₃), 1.0 (d, 12, CH(CH₃)₂).
- [0051] 실시예 2. 테트라키스(*N,N'*-다이-아이소-부틸아세트아미디나토)지르코늄(IV), Zr(^{*i*}Bu-AMD)₄
- [0052] 0.8g (3mmol)의 테트라키스(다이메틸아미도)지르코늄(IV), Zr(NMe₂)₄을 10mL의 톨루엔에 용해한 후 -30°C에서 30분 동안 냉각하였다. 상기 용액에 2.3g (13.5mmol)의 *N,N'*-다이-아이소-부틸아세트아미딘, ^{*i*}Bu-AMD를 첨가하였고, 상기 혼합물을 90°C에서 하룻밤동안(overnight) 가열하였다 (리간드 교환반응). -30°C로 냉각시킨 후에, 무색의 결정성 물질을 침전시켜 필터링하였다. 수율: 1.85g (80%). ¹H NMR (벤젠-*d*₆, ppm): 3.10 (d, 16, *J*= 6.9 Hz, NCH₂), 1.89 (m, 8, CH(CH₃)₂), 1.71 (s, 12, CCH₃), 1.00 (d, 48, *J*= 6.6 Hz, d, CH(CH₃)₂). ¹³C NMR (벤젠-*d*₆, ppm): 174 (CCH₃), 55.76 (NCH₂), 31.74 (CH(CH₃)₂), 21.134 (CH(CH₃)₂), 12.10 (CCH₃). Anal. Calcd. for C₄₀H₈₄N₈Zr: C 62.53, H 11.02, N 14.58. Found: C 62.76, H 11.25, N 14.50.
- [0053] 도 2에 도시된 테트라키스(*N,N'*-다이-아이소-부틸아세트아미디나토)지르코늄(IV)의 분자구조를 결정하는데 X-ray 결정학을 사용하였고, 여기서 원자는 50% 열적 타원체(thermal ellipsoids)로 나타내고 수소 원자는 명확성을 위해 생략하였다. 각 분자는 4개의 아미디네이트 리간드의 8개의 질소 원자로 둘러싸인 하나의 지르코늄을 함유한다.
- [0054] 열중량 분석(thermogravimetric analysis: TG)하는 동안 생성물의 반이 증발된 온도, T_{1/2}은 대기압에서 플로우되는 질소 가스에서 측정된 결과 240°C였다. 이러한 TG 실험으로 상기 화합물이 높은 열안정성을 가지며 잔기를 무시할 정도로 완전히 기화하였음을 증명하였다.
- [0055]
- [0056] 실시예 3. 테트라키스(*N,N'*-다이-아이소-부틸아세트아미디나토)hafnium(IV), Hf(^{*i*}Bu-AMD)₄
- [0057] 3mmol의 테트라키스(다이메틸아미도)hafnium(IV), Hf(NMe₂)₄부터 시작하여 Zr(^{*i*}Bu-AMD)₄에 대한 실시예 2에서 설명된 방식과 동일한 방식으로 본 화합물을 제조하였다. 상기 생성물을 백색 파우더로 분리하였다(isolated). 수율: 2.17g (85%). ¹H NMR (벤젠-*d*₆, ppm): 3.15 (d, 16, *J*= 7.2 Hz, NCH₂), 1.87 (m, 8, CH(CH₃)₂), 1.70 (s, 12, CCH₃), 0.99 (d, 48, *J*= 6.8 Hz, CH(CH₃)₂). Anal. Calcd. for C₄₀H₈₄HfN₈: C 56.15, H 9.90, N 13.10. Found: 55.85, H 9.77, N 13.30.

- [0058] 본 하프늄 착물의 TG 성질은 실시예 2에 설명된 지르코늄 착물의 그것과 동일하다.
- [0059] 실시예 4. *N,N'*-다이메틸아세트아미딘 및 그의 리튬염
- [0060] 무수 란타넘 트라이플레이트 (3.00g, 5.12mmol)를 압력 용기에 배치하였다. 건조 아세트나이트릴 (23.3g, 0.568mol)을 차가운 용기 내로 응축시켰다. 상기 용기를 액체 질소로 냉각하였고 및 건조 메틸아민 (53.1g, 1.71mol)을 첨가하였다. 상기 용기를 밀봉하여 상온에서 따뜻하게 하였다. 부산물 암모니아 가스를 매일 방출시켰다. 반응은 3일 후에 거의 완결되었다. 그리고 나서 20°C 및 0.04Torr에서 부산물 *N*-메틸아세트아미딘을 승화시켜 무색의 *N,N'*-다이메틸아세트아미딘을 분리하였다. ¹H NMR (벤젠-*d*₆, ppm): 2.60 (s, 6, NCH₃), 1.40 (s, 3, CCH₃).
- [0061] 5볼륨(volumes)의 건조 에터에 1볼륨의 *N,N'*-다이메틸아세트아미딘을 용해하고 상기 용액을 하여 -78°C에서 냉각하여 *N,N'*-다이메틸아세트아미딘의 리튬염을 제조하였다. 헥산에 용해된 동일한 몰양 부틸리튬을 천천히 교반하면서 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 상온에서 따뜻하게 하였다. 감압하에서 상기 에터 및 펜탄을 제거하였다. 그리고 나서 건조 다이옥산에 백색의 고형 잔기를 용해하였다. 다이옥산에서의 *N,N'*-다이메틸아세트아미디나토-리튬의 결과 용액을 다음의 몇몇 실시예들에서 사용하였다.
- [0062] 실시예 5. 테트라키스(*N,N'*-다이메틸아세트아미디나토)지르코늄(IV)
- [0063] Zr(^{*i*}Bu-AMD)₄에 대한 실시예 2에서 설명된 방식과 동일한 방식으로 리간드 교환에 의해 본 화합물을 제조하였고, *N,N'*-다이-아이소-부틸아세트아미딘이 아닌 *N,N'*-다이메틸아세트아미딘을 사용하였다. 대안으로, ZrCl₄를 다이옥신에 용해된 *N,N'*-다이메틸아세트아미딘의 리튬염과 반응시켰다 (염 복분해 반응). 이러한 반응 혼합물을 8시간 동안 가열하여 환류시켰다. 다이옥신을 증발시킨 이후에, 상기 고상 잔기를 펜탄으로 추출하였다. 상기 현탁액을 기울여 따라내어 침전된 염화 리튬을 제거한 이후에, 감압하에서 상기 펜탄을 증발시켜 조생성물 (crude product)을 수득하였고, 그리고 나서 60°C 및 40mbar의 압력에서 승화하여 정제하였다. 이는 160°C 대기압에서도 승화될 수 있다. 함성이 작은 규모에서 수행된 경우 수율은 승화 이후에 24%이었다. ¹H NMR (벤젠-*d*₆, ppm): 3.03 (s, 24, NCH₃), 1.57 (s, 12, CCH₃). ¹³C NMR (벤젠-*d*₆, ppm): 175.99 (s, CCH₃), 34.55 (s, NCH₃), 9.84 (s, CCH₃). Anal. Calcd. for C₁₆H₃₆N₈Zr: C 44.51, H 8.40, N 25.95. Found: C 45.31, H 7.92, N 25.60 또는, 제2 분석에서 C 43.30, H 8.76, N 24.87. 본 생성물은 실시예 2의 생성물인 테트라키스(*N,N'*-다이-아이소-부틸아세트아미디나토)지르코늄(IV)보다 휘발성이 큰데, 이는 그의 TG 곡선의 T_{1/2}값이 0.6% 잔기가 있는 216°C이기 때문이다. 그 녹는점은 약 168°C이다.
- [0064] 실시예 6. 테트라키스(*N,N'*-다이메틸아세트아미디나토)하프늄(IV)
- [0065] 실시예 5에 설명된 염 복분해 반응에 의해 HfCl₄로부터 본 화합물을 제조하였다. ¹H NMR (벤젠-*d*₆, ppm): 3.07 (s, 24, NCH₃), 1.55 (s, 12, CCH₃). ¹³C NMR (벤젠-*d*₆, ppm): 175.99 (s, CCH₃), 34.31 (s, NCH₃), 10.09 (s, CCH₃). Anal. Calcd. for C₁₆H₃₆HfN₈: C 37.03, H 6.99, N 21.59. Found: C 37.00, H 6.89, N 21.34. 본 화합물은 실시예 3의 생성물인 테트라키스(*N,N'*-다이-아이소-부틸아세트아미디나토)하프늄(IV)보다 휘발성이 큰데, 이는 그의 TG 곡선의 T_{1/2}값이 221°C이기 때문이다. 증발 이후의 잔기는 1% 미만으로 무시할만하며 그 녹는점은 약 171°C이다.
- [0066] 실시예 7. 테트라키스(*N,N'*-다이메틸프로피온아미디나토)지르코늄(IV)
- [0067] 리튬 *N,N'*-다이메틸프로피온아미디네이트(dimethylpropionamidinate)의 다이옥산 용액을 실시예 4에서 설명된 방법에 의해 제조하였고, 아세트나이트릴이 아닌 프로피온나이트릴을 사용하였다. 그리고 나서 상기 용액을 실

시에 5에 설명된 염 복분해 방법의 $ZrCl_4$ 와 사용하여 테트라키스(N,N' -다이메틸프로피온아미디나토)지르코늄(IV)을 제조하였다. 상기 화합물은 실시예 2에 설명된 것과 동일한 리간드 교환반응에 의해 제조될 수도 있다. 1H NMR (벤젠- d_6 , ppm): 3.07 (s, 24, NCH_3), 2.10 (q, 8, $J = 7.6$ Hz, CH_2CH_3), 0.96 (t, 12, $J = 7.6$ Hz, CH_2CH_3). ^{13}C NMR (벤젠- d_6 , ppm): 180.12 (s, CCH_2CH_3), 33.92 (s, NCH_3), 17.31 (s, CCH_2CH_3), 10.41 (s, CCH_2CH_3). Anal. Calcd. for $C_{20}H_{44}N_8Zr$: C 49.24, H 9.09, N 22.97. Found: 49.42, H 9.04, N 22.43. 그 녹는점은 $109^\circ C$ 이고, 이는 충분히 낮아 버블러(bubbler)에서 기화시키기에 충분히 높은 온도에서 액상이다. 그의 TG 곡선의 $T_{1/2}$ 값은 무시할만한 0.6%의 잔기가 있는 $245^\circ C$ 이다.

[0068]

[0069] 실시예 8. 테트라키스(N,N' -다이메틸프로피온아미디나토)하프늄(IV)

[0070] 실시예 7에 설명된 염 복분해 반응에 의해 $HfCl_4$ 로부터 본 화합물을 제조하였다. 상기 화합물은 실시예 1에 설명된 것과 동일한 리간드 교환반응에 의해 제조될 수도 있다. 1H NMR (벤젠- d_6 , ppm): 3.10 (s, 24, NCH_3), 2.08 (q, 8, $J = 7.6$ Hz, CH_2CH_3), 0.95 (t, 12, $J = 7.6$ Hz, CH_2CH_3). ^{13}C NMR (벤젠- d_6 , ppm): 179.75 (s, CCH_2CH_3), 33.71 (s, NCH_3), 17.51 (s, CCH_2CH_3), 10.40 (s, CCH_2CH_3). Anal. Calcd. for $C_{20}H_{44}HfN_8$: C 41.77, H 7.71, N 19.48. Found: 42.32, H 8.11, N 19.18. 그 녹는점은 $114^\circ C$ 이고, 이는 충분히 낮아 버블러에서 기화시키기에 충분히 높은 온도에서 액상이다. 그의 TG 곡선의 $T_{1/2}$ 값은 비휘발성의 무시할만한 잔기가 있는 $252^\circ C$ 이다. 도 3에 도시된 테트라키스(N,N' -다이메틸프로피온아미디나토)하프늄(IV)의 분자구조를 결정하는데 X-ray 결정학을 사용하였고, 여기서 원자는 50% 열적 타원체로 나타내고 수소 원자는 명확성을 위해 생략하였다. 각 분자는 4개의 아미디네이트 리간드의 8개의 질소 원자로 둘러싸인 하나의 하프늄을 함유한다.

[0071] 실시예 9. 테트라키스(N,N' -다이메틸뷰티르아미디나토)지르코늄(IV)

[0072] 리튬 N,N' -다이메틸뷰티르아미디네이트(dimethylbutyramidinate)의 다이옥산 용액을 실시예 4에서 설명된 방법에 의해 제조하였고, 아세토나이트릴이 아닌 뷰티로나이트릴(butyronitrile)을 사용하였다. 그리고 나서 상기 용액을 실시예 5에 설명된 염 복분해 방법의 $ZrCl_4$ 와 사용하여 테트라키스(N,N' -다이메틸뷰티르아미디나토)지르코늄(IV)을 제조하였다. 상기 화합물은 실시예 1에 설명된 것과 동일한 리간드 교환반응에 의해 제조될 수도 있다. 상기 화합물은 상온에서 액상이므로, 승화가 아닌 증류에 의해 정제된다. 1H NMR (벤젠- d_6 , ppm): 3.11 (s, 24, NCH_3), 2.15 (t, 8, $J = 8.0$ Hz, $CCH_2CH_2CH_3$), 1.49 (m, 8, $CCH_2CH_2CH_3$), 0.90 (t, 12, $J = 6.8$ Hz, $CCH_2CH_2CH_3$). ^{13}C NMR (벤젠- d_6 , ppm): 179.27 (s, $CCH_2CH_2CH_3$), 34.28 (s, NCH_3), 26.14 (s, $CCH_2CH_2CH_3$), 19.82 (s, $CCH_2CH_2CH_3$), 14.47 (s, $CCH_2CH_2CH_3$). Anal. Calcd. for $C_{24}H_{52}N_8Zr$: C 52.99, H 9.63, N 20.60. Found: 53.63, H 9.87, N 20.89. 그의 $T_{1/2}$ 값은 $246^\circ C$ 이고 잔기를 무시할 정도로 증발된다.

[0073] 실시예 10. 테트라키스(N,N' -다이메틸뷰티르아미디나토)하프늄(IV)

[0074] 실시예 9에 설명된 염 복분해 반응에 의해 $HfCl_4$ 로부터 본 화합물을 제조하였다. 상기 화합물은 실시예 1에 설명된 것과 동일한 리간드 교환반응에 의해 제조될 수도 있다. 상기 화합물은 상온에서 액상이라, 승화가 아닌 증류에 의해 정제하였다. 1H NMR (벤젠- d_6 , ppm): 3.15 (s, 24, NCH_3), 2.13 (t, 8, $J = 8.0$ Hz, $CCH_2CH_2CH_3$), 1.49 (m, 8, $CCH_2CH_2CH_3$), 0.89 (t, 12, $J = 6.8$ Hz, $CCH_2CH_2CH_3$). ^{13}C NMR (벤젠- d_6 , ppm): 178.87 (s, $CCH_2CH_2CH_3$), 34.08 (s, NCH_3), 26.29 (s, $CCH_2CH_2CH_3$), 19.82 (s, $CCH_2CH_2CH_3$), 14.41 (s, $CCH_2CH_2CH_3$). Anal. Calcd. for $C_{24}H_{52}HfN_8$: C 45.67, H 8.30, N 17.75. Found: 45.31, H 8.81, N 17.61. 그의 $T_{1/2}$ 값은 $252^\circ C$ 이고 잔기를 무시할 정도로 증발된다.

[0075] 실시예 11. 테트라키스(*N,N'*-다이에틸아세트아미디나토)지르코늄(IV)

[0076] 리튬 *N,N'*-다이에틸아세트아미디네이트(dimethylbutyramidinate)의 다이옥산 용액을 실시예 4에서 설명된 방법에 의해 제조하였고, 메틸아민이 아닌 에틸아민을 사용하였다. 그리고 나서 상기 용액을 실시예 5에 설명된 염 복분해 방법의 $ZrCl_4$ 와 사용하여 테트라키스(*N,N'*-다이에틸아세트아미디나토)지르코늄(IV)을 제조하였다. 상기 화합물은 실시예 1에 설명된 것과 동일한 리간드 교환반응에 의해 제조될 수도 있다. 1H NMR (벤젠- d_6 , ppm): 3.32 (q, 16, $J= 7.2$ Hz, NCH_2CH_3), 1.63 (s, 12, CCH_3), 1.10 (t, 24, $J= 7.2$ Hz, NCH_2CH_3). ^{13}C NMR (벤젠- d_6 , ppm): 173.59 (s, CCH_3), 41.38 (s, NCH_2CH_3), 18.00 (s, NCH_2CH_3), 10.20 (s, CCH_3). Anal. Calcd. for $C_{24}H_{52}N_8Zr$: C 52.99, H 9.63, N 20.60. Found: 52.86, H 9.40, N 20.99. 그의 $T_{1/2}$ 값은 $242^\circ C$ 이고 잔기를 무시할 정도로 증발된다.

[0077] 실시예 12. 테트라키스(*N,N'*-다이에틸아세트아미디나토)hafnium(IV)

[0078] 실시예 11에 설명된 염 복분해 반응에 의해 $HfCl_4$ 로부터 본 화합물을 제조하였다. 상기 화합물은 실시예 1에 설명된 것과 동일한 리간드 교환반응에 의해 제조될 수도 있다. 1H NMR (벤젠- d_6 , ppm): 3.32 (q, 16, $J= 7.2$ Hz, NCH_2CH_3), 1.63 (s, 12, CCH_3), 1.10 (t, 24, $J= 7.2$ Hz, NCH_2CH_3). ^{13}C NMR (벤젠- d_6 , ppm): 173.07 (s, CCH_3), 41.08 (s, NCH_2CH_3), 18.00 (s, NCH_2CH_3), 10.59 (s, CCH_3). Anal. Calcd. for $C_{24}H_{52}N_8Hf$: C 45.67, H 8.30, N 17.75. Found: 46.17, H 7.93, N 17.27. 그의 $T_{1/2}$ 값은 $264^\circ C$ 이고 잔기를 무시할 정도로 증발된다.

[0079] 실시예 13. 테트라키스(*N,N'*-다이에틸아세트아미디나토)탄탈륨(IV).

[0080] 탄탈륨 펜타클로라이드로부터 2 단계를 거쳐 본 화합물을 제조하였다. 제1 단계에서 질소하에서 $-78^\circ C$ 의 탄탈륨 펜타클로라이드 에터 용액 (20mL 에터 중 0.95mmol, 331mg)을 리튬 *N,N'*-다이에틸아세트아미디네이트 용액 (20mL 에터 중 2mmol, 아미딘 및 *n*-부틸 리튬의 헥산 용액 (2.6 M)으로부터 정위치에서(in situ) 제조하였다)에 첨가하였다. 트라이스클로로(trischloro)-비스-(*N,N'*-다이에틸아세트아미디나토)탄탈륨(IV)으로 임시로 설명된 중간체를 에터에서 부분적으로 용해하여 오렌지 용액을 수득하였다. 상기 중간체가 더 잘 용해되도록 얼마간의 다이옥산을 첨가하였고, 2당량 이상의 리튬 *N,N'*-다이에틸아세트아미디네이트 (20mL 에터 중 2mmol, 아미딘 및 *n*-부틸 리튬의 헥산 용액 (2.6 M)으로부터 정위치에서 제조하였다)를 상온에서 첨가하였다. 1당량의 소듐 아말감 또한 첨가하였다 (중량부 3.53g, 0.645% 소듐을 갖는 수은 아말감 중 22.8mg). 상기 용액을 상온에서 하룻밤 동안 교반하였다. 상기 용액이 12시간 이내에 어두운 보라색으로 변하였다. 상기 에터를 진공하에서 탈거하고(stripped) 펜탄 (20 mL)을 첨가하였다. 상기 보라색 용액을 기울여 따라내어 상기 수은 및 상기 불용성 물질로부터 분리하였다. 진공하에서 건조하여 테트라키스(*N,N'*-다이에틸아세트아미디나토)탄탈륨(IV)으로 임시로 설명될 수 있는, 보라색의 고상인 생성물을 수득하였다. 상기 생성물을 진공하에서 승화시킬 수 있었고, 상기 승화된 부분 또한 0.01mmHg의 압력, $150^\circ C$ 에서 분해되지 않고 재승화시킬 수 있었다. 상기 생성물이 불순물을 함유하고 있더라도; 그 색채 및 진공하에서 분해되지 않고 승화시킬 수 있었다는 사실로 상기 생성물이 휘발성 탄탈륨(IV) 아미디네이트가 될 수 있음을 알 수 있다.

[0081] 실시예 14. 다른 금속(IV) 테트라-아미디네이트의 합성

[0082] 실시예 3에 설명된 방법과 유사한 방식으로 다른 금속중심을 함유하는 화합물을 제조할 수 있고, 이 때 $ZrCl_4$ 가 아닌 적절한 금속 소스가 사용된다. 예를 들어, 테트라키스(*N,N'*-다이에틸아세트아미디나토)텅스텐(IV)은 염화 텅스텐(IV), WCl_4 을 사용하여 제조되고; 테트라키스(*N,N'*-다이에틸아세트아미디나토)주석(IV)은 염화 주석(IV), $SnCl_4$ 을 사용하여 제조되고; 테트라키스(*N,N'*-다이에틸아세트아미디나토)텔루륨(IV)은 $TeCl_4$ 을 사용하여 제조되

고; 테트라키스(*N,N'*-다이메틸아세트아미디나토)우라늄(IV)은 염화 우라늄(IV), UCl_4 을 사용하여 제조된다.

[0083] 실시예 15. 테트라키스(*N,N'*-다이메틸부티르아미디나토)하프늄(IV)의 산화 하프늄 및 오존의 원자층증착

[0084] 직접 액체주입 시스템(direct liquid injection system)으로 200°C의 10nmol/cm² 도스의 테트라키스(*N,N'*-다이메틸프로피온아미디나토)하프늄(IV) 증기를 400°C의 ALD 반응기로 10Torr/sec로 노출시켜 도입하였고, 대안으로 20nmol/cm² 도스의 오존을 10Torr/sec로 노출시켜 도입하였다. 산화 하프늄 필름을 80:1의 높은 종횡비로 좁은 구멍 내로 등각 증착하였다.

[0085] 실시예 16. 테트라키스(*N,N'*-다이메틸부티르아미디나토)하프늄(IV)의 산화 하프늄 및 수증기의 원자층증착

[0086] 직접 액체주입 시스템으로 200°C의 10nmol/cm² 도스의 테트라키스(*N,N'*-다이메틸프로피온아미디나토)하프늄(IV) 증기를 400°C의 ALD 반응기로 10Torr/sec로 노출시켜 도입하였고, 대안으로 20nmol/cm² 도스의 수증기를 10Torr/sec로 노출시켜 도입하였다. 산화 하프늄 필름을 80:1의 높은 종횡비로 좁은 구멍 내로 등각 증착하였다.

[0087] 실시예 17. 테트라키스(*N,N'*-다이메틸부티르아미디나토)하프늄(IV)의 질화 하프늄 및 수증기의 원자층증착

[0088] 직접 액체주입 시스템으로 200°C의 10nmol/cm² 도스의 테트라키스(*N,N'*-다이메틸프로피온아미디나토)하프늄(IV) 증기를 400°C의 ALD 반응기로 10Torr/sec로 노출시켜 도입하였고, 대안으로 20nmol/cm² 도스의 암모니아를 10Torr/sec로 노출시켜 도입하였다. 질화 하프늄 필름을 80:1의 높은 종횡비로 좁은 구멍 내로 등각 증착하였다.

[0089]

[0090] 실시예 18. *N,N'*-다이메틸폼아미딘의 합성

[0091] 초과량의 건조 메틸아민 (39g, 1.26mol)을 -196°C의 밀폐된 압력 용기에서 건조 소듐 사이아나이드 (30.2g, 0.617mol), 건조 메틸아민 하이드로클로라이드 (41.6g, 0.617mol), 및 란타넘 트라이플레이트 (5.2g, 8.88mmol)의 혼합물에 응축시켰다. 상기 혼합물을 상온에서 따뜻하게 한 이후에 40 내지 50°C에서 70시간 동안 초음파를 조사하여 분쇄하였다(sonicate). 상기 휘발성 가스를 상온의 반응용기로부터 방출시켰고, 건조 메틸아민 (10g, 0.322mol)을 상기 냉각된 반응 혼합물에 응축시켰다. 증발, 메틸아민 첨가 및 초음파조사를 통한 분쇄의 사이클을 2회 더 반복하였다. 상온의 상기 반응용기로부터 천천히 빠져나가게 하여 모든 휘발성 물질들을 방출시켰다. 다이에틸 에터 (50 mL)를 첨가하였고, 상기 반응 혼합물을 질소에서 큰 플라스크 내로 투입하였다. 상온의 상기 반응 혼합물로부터 증기의 벌브 투 벌브 전달(bulb-to-bulb transfer)을 통해 모든 휘발성 물질들을 -196°C, 질소에서 큰 슈렌크 플라스크(Schlenk flask) 내로 전달하였다. 에터에서 무색의 용액으로 *N,N'*-다이메틸폼아미딘(dimethylformamidine)을 수득하였다. ¹H NMR (벤젠-d₆ + 소량의 CD₃OD, ppm): 7.29 (s, 1, CH), 2.65 (br, 6, NCH₃).

[0092] 실시예 19. *N,N'*-다이메틸폼아미딘의 합성

[0093] 메틸아민의 포타슘염이 분해될 때까지 약 100°C로 가열하여 실시예 18과 동일한 생성물 *N,N'*-다이메틸폼아미딘을 수득하였다.

[0094] 실시예 20. 테트라키스(*N,N'*-다이메틸폼아미디나토)하프늄(IV)의 합성

[0095] 1.16g (3.29mmol)의 테트라키스(다이메틸아미도)하프늄(IV), Hf(NMe₂)₄을 20mL의 다이에틸 에터에 용해한 이후에 30분 동안 -30°C로 냉각시켰다. 상기 용액에 20mL 다이에틸 에터 중 0.968g (13.4mmol) *N,N'*-다이메틸폼아

미딘을 첨가한 혼합물을 상온에서 하룻밤동안 교반하였다. 소량의 백색 부산물이 침전되었다 (아마상기 다이메틸폼아미딘 내 모노메틸폼아미딘 불순물로 인한 것으로 여겨짐). 상기 맑은 상청액 에터 용액을 기울여 따라내고, 감압하에서 증발시켜 백색 결정의 생성물을 수득하였다. 그의 녹는점은 140 내지 142°C이다. ¹H NMR (벤젠-d₆, ppm): 3.03 (s, 24, NCH₃), 8.00 (s, 4, CH). ¹H NMR (벤젠-d₆, ppm): 171.60 (CH), 38.67 (NCH₃). 그의 T_{1/2}값은 187°C이고 잔기를 무시할정도로 증발된다.

[0096] 도 4에서 (실시예 6, 8, 10 및 19에서 수득한) 4개의 상이한 하프늄 아마디네이트에 대한 증발율의 등은 열중량 분석을 비교하였다. 이들 측정치로 각각의 온도에서 테트라키스(N,N'-다이메틸폼아미디나토)하프늄(IV) (실시예 20)이 가장 높은 증발율을 갖는다는 것을 알 수 있다. 142°C (그의 녹는점) 이상의 버블러 온도에서 상기 생성물은 액상이라, 높은 증발율은 매우 재생성가능하다. 따라서 많은 응용에서, 테트라키스(N,N'-다이메틸폼아미디나토)하프늄(IV)은 하프늄함유 재료의 바람직한 증착용 전구체이다. 상온에서 액상이 필요한 응용에서는, 끓는점이 유사한 용액에서의 액상용액으로 공급될 수 있다. 적절한 용액은 트라이글라임 또는 테트라글라임과 같은 폴리에터를 포함한다. 대안으로, 상기 상온에 액상의 테트라키스(N,N'-다이메틸뷰티르아미디나토)하프늄(IV)은 기화 시스템으로 순 액체를 전달하는데 사용될 수 있다.

[0097] 실시예 21. 테트라키스(N,N'-다이메틸폼아미디나토)지르코늄(IV)의 합성

[0098] 테트라키스(다이메틸아미도)하프늄(IV), Hf(NMe₂)₄을 사용하지 않고 테트라키스(다이메틸아미도)지르코늄(IV), Zr(NMe₂)₄을 사용하여 실시예 20의 단계들을 반복하였다. 테트라키스(N,N'-다이메틸폼아미디나토)하프늄(IV)과 유사한 성질을 갖는 테트라키스(N,N'-다이메틸폼아미디나토)지르코늄(IV)을 수득하였다.

[0099] 합성방법 상의 다른 변화 및 다른 금속(IV) 아마디네이트 화합물은 본 발명의 당업자에게 명백할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0044] 본 발명 자체는 물론 본 발명의 상술한, 다양한 다른 양상, 특징 및 이점은, 첨부되는 도면들과 관련하여 고려할 경우 상기 본 발명의 상세한 설명을 참조하여 보다 완벽하게 이해될 수 있을 것이다. 도면들은 단지 설명의 목적으로 제시될 것일 뿐 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는데, 여기서:

[0045] 도 1은 본 발명의 몇몇 구현예에서 사용될 수 있는 ALD 장치의 개략적인 단면도;

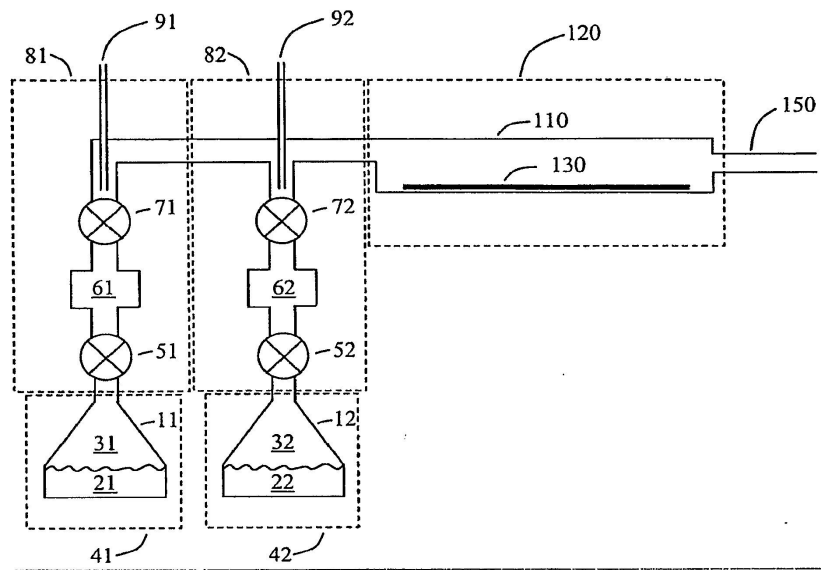
[0046] 도 2는 테트라키스(N,N'-다이-아이소-뷰틸아세트아미디나토)지르코늄(IV)의 분자구조의 도면; 및

[0047] 도 3은 테트라키스(N,N'-다이메틸프로피온아미디나토)하프늄(IV)의 분자구조의 도면이다.

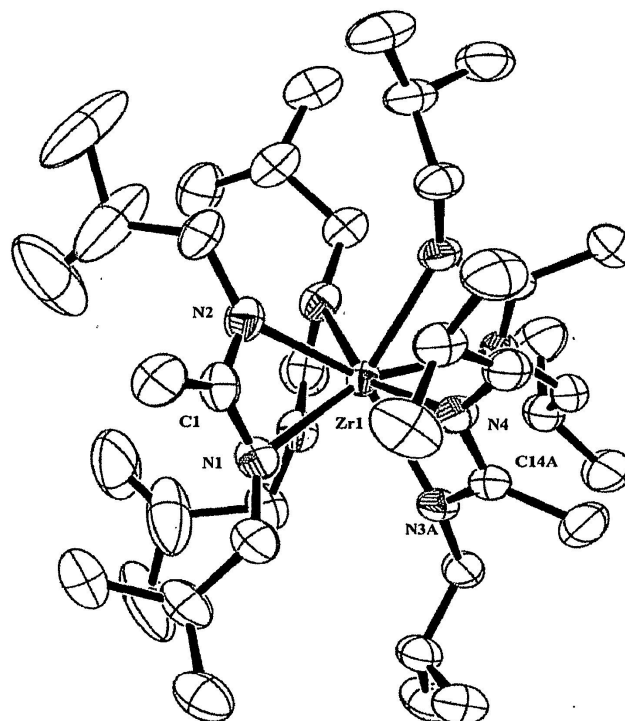
[0048] 도 4는 4개의 하프늄 아마디네이트의 증발율을 나타낸 그래프이다.

도면

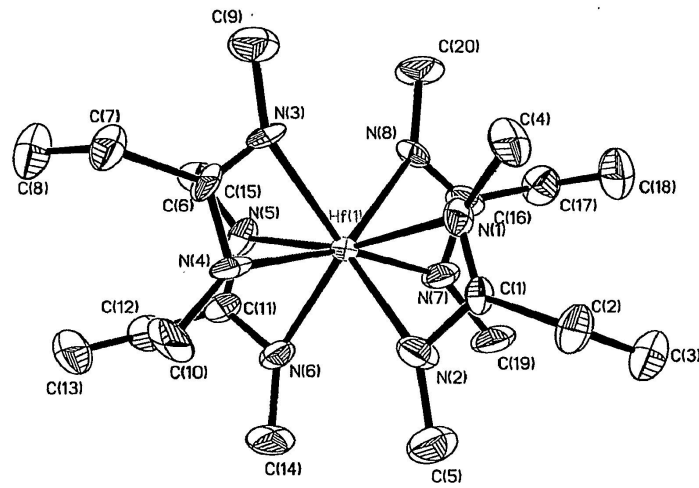
도면1



도면2



도면3



도면4

