

명세서

발명의 명칭: 실리콘 전구체 화합물 및 이의 제조방법, 실리콘 전구체 이용한 실리콘 함유 박막의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 실리콘 전구체 화합물 및 이의 제조방법, 실리콘 전구체 화합물을 이용한 실리콘 함유 박막 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 실리콘 함유 박막은 예를 들어 실리콘(silicon) 산화막(oxide), 질화막(nitride), 산질화막(oxynitride), 및 탄질화막(carbonitride)은 반도체뿐만 아니라, 비반도체 (Logic)와 같은 마이크로일렉트로닉 소자의 구동에 있어 꼭 필요한 박막 중의 하나이다.
- [3] 최근 반도체 소자의 고집적화에 따른 다양한 성능을 가지는 실리콘 함유 박막이 요구되고 있으며, 반도체 소자의 고집적화에 따라 중형비가 증가하는 바, 종래의 실리콘 전구체 화합물을 이용한 실리콘 함유 박막 증착에 의해서는 요구되는 성능에 미치지 못하는 문제가 발생하고 있다.
- [4] 실리콘-함유 박막의 제조에는 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD) 또는 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)이 널리 이용되고 있다. 이 중에서 원자층 증착법(ALD)은 막 형성에 필요한 실리콘 화합물 기체와 반응 기체를 순차적으로 공급하는 방법으로 요철이 심한 표면에도 균일한 두께의 실리콘 함유 박막을 형성할 수 있다는 이점이 있어서, 원자층 증착법(ALD)의 활용이 많이 이루어지고 있다.
- [5] 화학 기상 증착법(CVD)과 원자층 증착법(ALD)의 작용 메커니즘은 서로 상이하며, 다양한 공정 조건에 따라 실리콘 함유 박막을 제조에 사용되고 있는 실리콘 전구체는 물리적, 화학적 특성에 따라 다양한 전구체들이 사용되고 있다.

발명의 상세한 설명

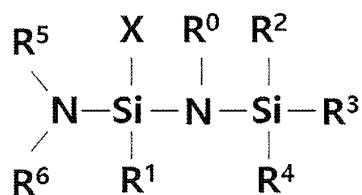
기술적 과제

- [6] 본 발명의 목적은 우수한 품질의 실리콘 함유 박막을 제조하는데 유리한 신규 실리콘 전구체 화합물 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [7] 또한, 이와 같은 실리콘 전구체 화합물을 이용한 실리콘 함유 박막 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [8] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은 실리콘 전구체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.
- [9] [화학식 1]

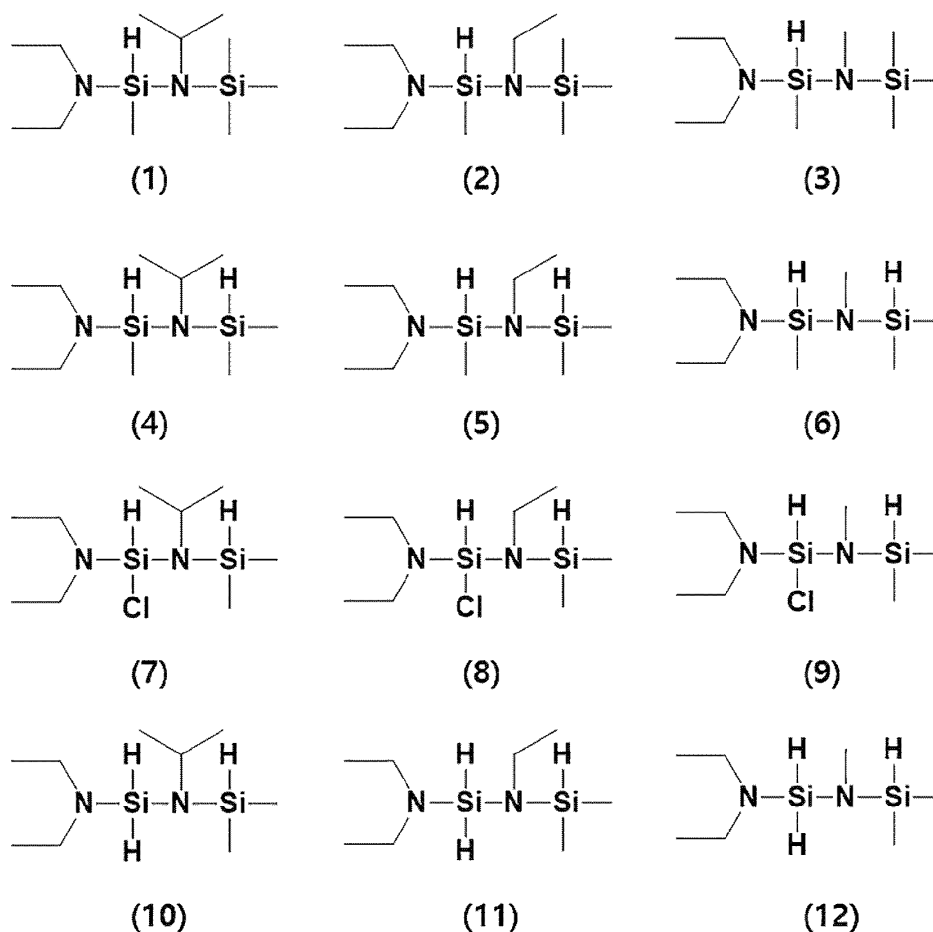
[10]



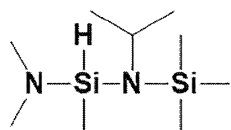
[11] 상기 화학식 1에서, R^0, R^5, R^6 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 탄화수소기 또는 이들의 이성질체이고, R^1, R^2, R^3, R^4 는 각각 독립적으로 수소(H), 할로젠 또는 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 탄화수소기이고, X는 수소(H) 또는 할로젠이다.

[12] 본 발명의 실리콘 전구체 화합물은 하기 화합물 (1) 내지 (36)로부터 선택되는 것이 바람직하다.

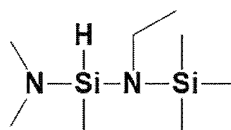
[13]



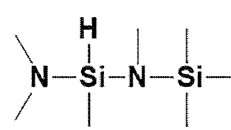
[14]



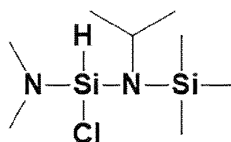
(13)



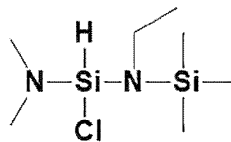
(14)



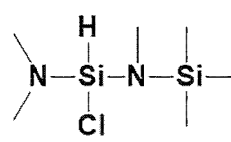
(15)



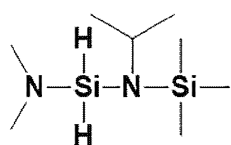
(16)



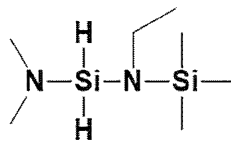
(17)



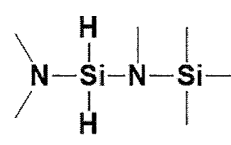
(18)



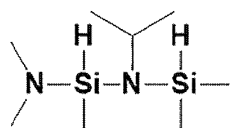
(19)



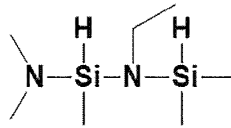
(20)



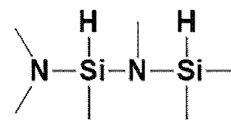
(21)



(22)

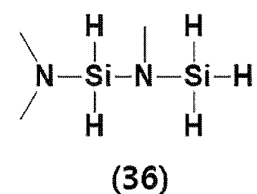
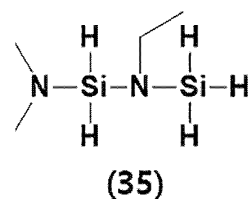
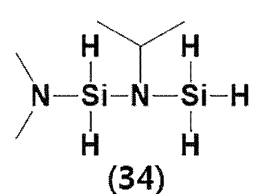
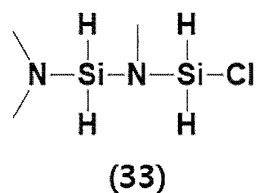
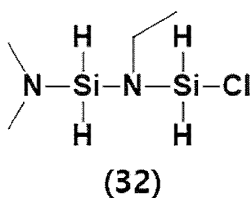
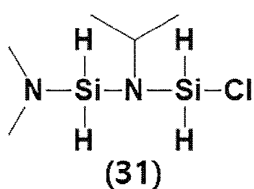
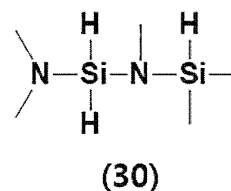
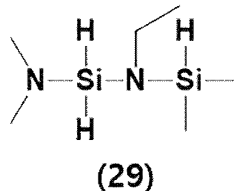
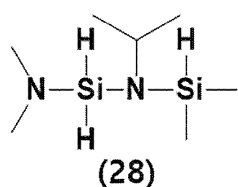
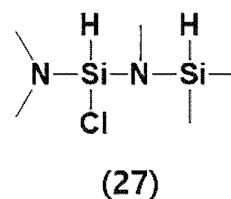
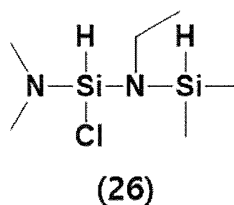
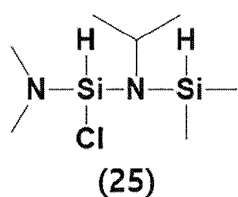


(23)



(24)

[15]

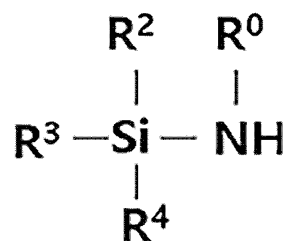


[16] 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실리콘 전구체 화합물 제조방법은 클로로실란 유도체를 1차 아민과 반응시켜 제1 화합물을 형성하는 제1 단계, 상기 제1 화합물을 알킬-리튬(Alkyl-Li)과 반응시켜 리튬이 포함된 제2 화합물을 형성하는 제2 단계, 및 상기 제2 화합물을 실란 화합물과 반응시켜 화학식 1로 표시되는 실리콘 전구체 화합물을 제조하는 제3 단계를 포함할 수 있다.

[17] 상기 제1 화합물은 하기 화학식 7로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[18] [화학식 7]

[19]



- [20] 상기 화학식 7에서, R^0 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 탄화수소기 또는 이들의 이성질체이고; R^2, R^3, R^4 는 각각 독립적으로 수소(H), 할로젠 또는 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 탄화수소기이다.
- [21] 본 발명의 실리콘 전구체 화합물 제조방법에서 상기 화학식 1로 표시된 실리콘 전구체 화합물에서 X와 R_1 이 할로젠일 경우에 수소화금속(MH)과 반응시키는 제 4 단계를 포함할 수 있다.
- [22] 본 발명의 실리콘 전구체 화합물 제조방법에서 상기 실란 화합물은 클로로실란 유도체를 2차 아민과 반응시켜 생성할 수 있다.
- [23] 본 발명의 실리콘 전구체 화합물 제조방법에 따라 제조되는 상기 화학식 1의 실리콘 전구체 화합물은 상기 화합물 (1) 내지 (36)로부터 선택되는 것이다.
- [24] 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실리콘 함유 박막 제조방법은 상기 화학식 1로 표시되는 실리콘 전구체 화합물을 이용하여 실리콘 함유 박막을 형성할 수 있다.
- [25] 본 발명의 실리콘 함유 박막 제조방법에서 상기 실리콘 전구체 화합물은 상기 화합물 (1) 내지 (36)로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [26] 본 발명의 실리콘 함유 박막 제조방법에서 상기 실리콘 함유 박막은 화학 기상 증착법(CVD) 또는 원자층 증착법(ALD)에 의해 증착 형성될 수 있다. 본 발명의 원자층 증착법은 플라즈마 강화 원자층 증착법을 포함할 수 있다.
- [27] 상기 실리콘 함유 박막은 실리콘 산화막(SiO_2), 실리콘 옥시 탄화막($SiOC$), 실리콘 질화막(SiN), 실리콘 옥시 질화막($SiON$), 실리콘 탄질화막($SiCN$) 및 실리콘 탄화막(SiC)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [28] 본 발명에 따른 실리콘 함유 박막은 약 500 °C 이하의 온도에서 형성될 수 있다.
- [29] 본 발명의 실리콘 함유 박막 제조방법의 하나의 구체예에 따르면, 원자층 증착법에 의해 실리콘 산화막(SiO_2)이 형성될 수 있다. 본 구체예에 따른 원자층 증착법은 기판을 반응기에 제공하는 단계; 반응기에 본 발명에 따른 실리콘 전구체 화합물을 도입하는 단계; 퍼지 가스(purge gas)로 반응기를 퍼징(purging)하는 단계; 반응기에 산소 공급원을 도입하여 본 발명에 따른 실리콘 전구체 화합물과 반응시켜 실리콘 산화막을 형성하는 단계; 및 퍼지 가스로 반응기를 퍼징하는 단계를 포함한다.
- [30] 본 구체예에 따른 상기 퍼지 가스는 소비되지 않은 반응물 및 반응 부산물을 제거하기 위해 사용되며, 바람직하게는 질소, 헬륨, 아르곤 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되나, 이에 한정되지는 않는다.
- [31] 본 구체예에 따른 상기 산소 공급원은 산소, 퍼옥사이드, 산소 플라즈마, 수증기, 수증기 플라즈마, 수소 과산화물, 오존 공급원 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하지만, 이에 한정되지는 않는다. 바람직하게

는, 상기 산소 공급원은 플라즈마를 포함할 수 있고, 상기 플라즈마는 동일 반응계(in situ)로 발생될 수 있다.

- [32] 또한, 본 구체예에 따른 원자층 증착법은 약 500°C 이하의 하나 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 이때, 온도의 하한은 사용된 산소 공급원의 종류에 따라 통상의 기술자가 적절하게 선택할 수 있다. 바람직하게는, 약 300°C 내지 500°C의 하나 이상의 온도에서 실리콘 산화막이 형성될 수 있다.
- [33] 본 발명의 실리콘 함유 박막 제조방법의 또 하나의 구체예에 따르면, 플라즈마 강화 원자층 증착법에 의해 실리콘 질화막(SiN)이 형성될 수 있다. 본 구체예에 따른 원자층 증착법은 기판을 반응기에 제공하는 단계; 반응기에 본 발명에 따른 실리콘 전구체 화합물을 도입하는 단계; 퍼지 가스로 반응기를 퍼징하는 단계; 반응기에 플라즈마 함유 질소 공급원 및 비활성 기체를 도입하여 본 발명에 따른 실리콘 전구체 화합물과 반응시켜 실리콘 질화막을 형성하는 단계; 및 퍼지 가스로 반응기를 퍼징하는 단계를 포함할 수 있다.
- [34] 본 구체예에 따른 상기 퍼지 가스는 소비되지 않은 반응물 및 반응 부산물을 제거하기 위해 사용되며, 바람직하게는 질소, 헬륨, 아르곤 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되나, 이에 한정되지는 않는다.
- [35] 본 구체예에 따른 상기 플라즈마 함유 질소 공급원은 질소 플라즈마, 질소와 아르곤 혼합 플라즈마(질소/아르곤 플라즈마), 암모니아 플라즈마, 질소와 암모니아 혼합 플라즈마(질소/암모니아 플라즈마), 암모니아와 헬륨 혼합 플라즈마(암모니아/헬륨 플라즈마), 암모니아와 아르곤 혼합 플라즈마(암모니아/아르곤 플라즈마), 암모니아와 질소 혼합 플라즈마(암모니아/질소 플라즈마), NF_3 플라즈마, 유기아민 플라즈마 및 이들의 혼합물로부터 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [36] 또한, 본 구체예에 따른 상기 플라즈마 강화 원자층 증착법은 약 400°C 이하의 하나 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 이때, 온도의 하한은 사용된 플라즈마 함유 질소 공급원의 종류에 따라 통상의 기술자가 적절하게 선택할 수 있다. 바람직하게는, 약 150°C 내지 약 350°C의 하나 이상의 온도, 더 바람직하게는 약 250°C의 온도에서 실리콘 질화막이 형성될 수 있다.

발명의 효과

- [37] 본 발명의 실리콘 전구체 화합물은 실리콘 함유 박막을 제조하기 위한 원자층 증착법(ALD) 또는 화학 기상증착법(CVD) 모두에 적용하기 충분한 휘발성을 나타내고, 특히 고온에서도 증착이 가능하면서도 높은 증착율이 가능하여 우수한 품질의 실리콘 함유 박막을 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [38] 그러나 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 것만으로 제한되지 않는다.

도면의 간단한 설명

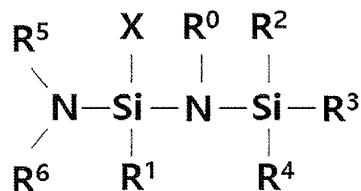
- [39] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 실리콘 전구체 화합물에 대한 수소 핵자기공명($^1\text{H-NMR}$) 스펙트럼을 나타낸 것이다.

- [40] 도 2는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 실리콘 전구체 화합물에 대한 수소 핵자기공명($^1\text{H-NMR}$) 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [41] 도 3은 본 발명이 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 실리콘 전구체 화합물에 대한 열중량 분석(TGA) 결과를 나타낸 그래프이다.
- [42] 도 4는 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 실리콘 전구체 화합물의 증기압을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [43] 도 5는 실리콘 질화물 박막의 증착 과정의 각각의 펄스(pulse)의 순서를 나타낸 그래프이다.
- [44] 도 6은 기판 온도에 따른 실리콘 질화물 박막의 증착 속도를 나타낸 그래프이다.
- [45] 도 7은 실리콘 산화막의 증착 과정의 각각의 펄스(pulse)의 순서를 나타낸 그래프이다.
- [46] 도 8은 기판 온도 400°C 에서 증착된 실리콘 산화막을 투과 전자 현미경(TEM)으로 찍은 사진이다.
- [47] 도 9는 기판 온도에 따른 실리콘 산화막의 증착 속도를 나타낸 그래프이다.
- [48] 도 10은 기판 온도 400°C 에서 실리콘 산화막 박막 조성을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [49] 이하 본 발명에 따른 실리콘 전구체 화합물 및 이의 제조방법, 실리콘 전구체 화합물을 이용한 실리콘 함유 박막 제조 방법에 관하여 구체적으로 설명한다.
- [50] 본 명세서에서, 용어 "약"은 정의된 숫자의 $\pm 5\%$ 에 해당하는 것으로 의도된다.
- [51] 본 발명의 실리콘 전구체 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [52] [화학식 1]

[53]

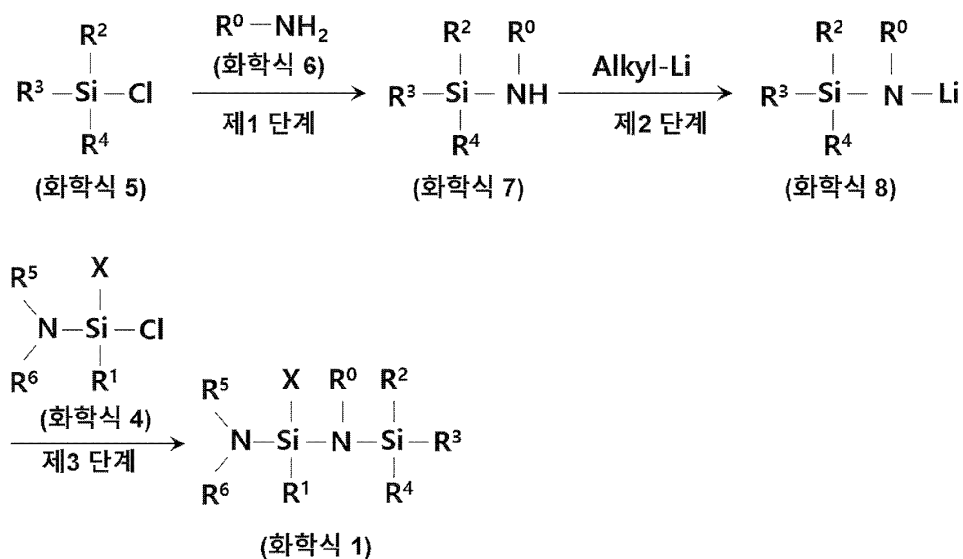


- [54] 상기 화학식 1에서, $\text{R}^0, \text{R}^5, \text{R}^6$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 탄화수소기 또는 이들의 이성질체이고, $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ 는 각각 독립적으로 수소(H), 할로젠 또는 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 탄화수소기이고, X는 수소(H) 또는 할로젠이다.
- [55] 상기 $\text{R}^0, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ 에서 탄화수소기는 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 및 이들의 이성질체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [56] 상기 할로젠은 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I), 불소(F)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 이 중에서 바람직하게는 염소(Cl)를 사용할 수 있다.

- [57] 구체적으로 상기 R^0 는 메틸기(Me), 에틸기(Et) 및 iso-프로필기(^{iso}Pr) 중에서 선택된 어느 하나이고, 상기 R^1, R^2, R^3, R^4 는 각각 독립적으로 수소(H), 염소(Cl) 및 메틸기(Me) 중에서 선택된 어느 하나이고, 상기 R^5 및 R^6 는 각각 독립적으로 메틸기(Me) 또는 에틸기(Et)이고, X는 수소(H) 또는 염소(Cl)인 것이 바람직하다.
- [58] 본 발명의 실리콘 전구체 화합물 제조방법은 하기 반응식 1 또는 하기 반응식 2에서처럼 제조할 수 있다.

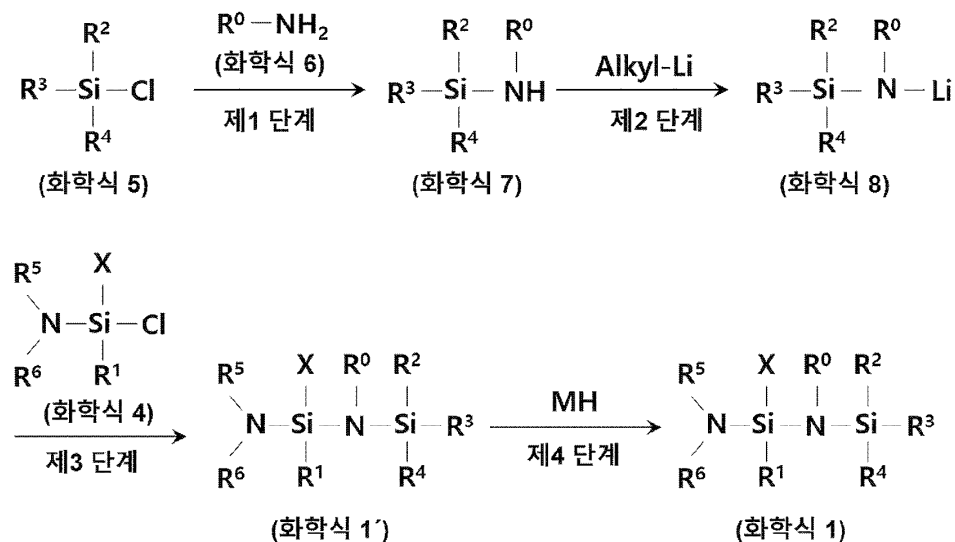
[59] [반응식 1]

[60]



[61] [반응식 2]

[62]



- [63] 상기 반응식 1에 따른 실리콘 전구체 화합물 제조방법은, 화학식 5로 표시되는 클로로실란 유도체를 화학식 6의 1차 아민과 반응시켜 화학식 7로 표시되는 제1

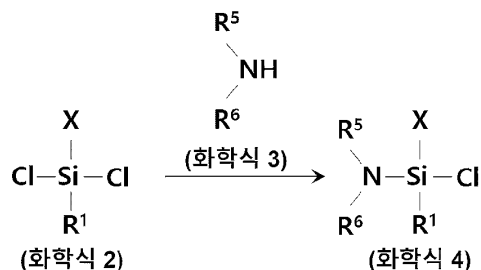
화합물을 형성하는 제1 단계, 상기 제1 화합물을 알킬-리튬(Alkyl-Li)과 반응시켜 화학식 8로 표시되는 제2 화합물을 형성하는 제2 단계, 및 상기 제2 화합물을 화학식 4로 표시되는 실란 화합물과 반응시켜 화학식 1로 표시되는 실리콘 전구체 화합물을 제조하는 제3 단계의 순서로 진행한다.

- [64] 본 명세서에서 상기 제1 화합물 및 제2 화합물은 실리콘 전구체 화합물 제조방법에서 각 단계 별로 형성되는 화합물을 구별하는 목적으로만 사용되는 용어이다.
- [65] 실리콘 전구체 화합물 제조방법에서 상기 제1 단계는 클로로실란 유도체를 비극성 용매 하에서 클로로실란 유도체로 트리오르가노클로로실란(Triorganochlorosilane)를 1차 아민과 약 -40°C 정도의 저온에서 반응시켜 Cl과 아민의 치환 반응 후 여과 및 감압 증류하여 화학식 7의 화합물 형성한다.
- [66] 제2 단계는 상기 제1 단계에서 형성된 화학식 7의 화합물과 알킬-리튬(Alkyl-Li)를 비극성 용매 하에서 약 -40°C 정도의 저온에서 반응시켜, Li 치환 반응하여 화학식 8의 화합물을 형성한다.
- [67] 상기 알킬-리튬(Alkyl-Li)은 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 포함하는 리튬으로 메틸리튬(methyl lithium), 에틸리튬(ethyl lithium), 프로필리튬(propyl lithium), 부틸리튬(butyl lithium), 아이소부틸리튬(isobutyl lithium) 등을 예시할 수 있다.
- [68] 제3 단계는 화학식 4로 표시되는 실란 화합물과 반응시켜 화학식 1로 표시되는 실리콘 전구체 화합물 제조하며, 상기 반응의 생성물인 염(LiCl)과 미반응 물질 등은 여과를 통해 제거하고, 감압 증류하여 화학식 1로 표시되는 실리콘 전구체 화합물을 수득한다.
- [69] 또 다른 실리콘 전구체 화합물 제조방법으로 반응식 2은, 상기 반응식 1와 동일하게 진행하되, 상기 반응식 2에서 화학식 1'로 표시되는 실리콘 전구체 화합물에서 X와 R₁이 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 요오드(I)로부터 선택된 할로겐일 경우에 환원제로 수소화금속(MH)과 반응시키는 제4 단계를 더 포함한다.
- [70] 상기 수소화금속(MH)은 수소화리튬(lithium hydride, LiH), 수소화나트륨(sodium hydride, NaH), 수소화붕소리튬(lithium boron hydride, LiBH₄), 수소화알루미늄리튬(lithium aluminium hydride, LiAlH₄), 수소화알루미늄나트륨(sodium aluminium hydride, NaAlH₄) 및 수소화붕소나트륨(sodium boron hydride, NaBH₄) 중에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 일 예로 수소화금속(MH)으로 수소화 리튬(lithium hydride, LiH)를 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)과 반응시켜 사용할 수 있다.
- [71] 바람직하게 상기 제4 단계는 상기 화학식 1'에서 X와 R₁가 염소(Cl) 일 경우에 제4 단계를 수행한다.
- [72] 상기 반응식 1 및 반응식 2에 따른 실리콘 전구체 화합물 제조방법에서 상기 화학식 4의 실란 화합물은 하기 반응식 3에 나타낸 바와 같이, 화학식 2로 표시되는 클로로실란 유도체를 비극성 용매 하에서 화학식 3의 2차 아민과 약 -40°C 정도

의 저온에서 반응시켜 Cl과 아민의 치환 반응 후 여과 및 감압 증류하여 화학식 4의 화합물을 형성한다.

[73] [반응식 3]

[74]



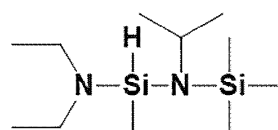
[75] 상기 반응식 1 내지 반응식 3의 화학식들에서, R^0 , R^5 , R^6 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 탄화수소기 또는 이들의 이성질체이고, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 는 각각 독립적으로 수소(H), 할로젠 또는 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 탄화수소기이고, X는 수소(H) 또는 할로젠이다.

[76] 바람직하게 상기 반응식 1의 화학식들에서, 상기 R^0 는 메틸기(Me), 에틸기(Et) 및 iso-프로필기(^{iso}Pr) 중에서 선택된 어느 하나이고, 상기 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 는 각각 독립적으로 수소(H), 염소(Cl) 및 메틸기(Me) 중에서 선택된 어느 하나이고, 상기 R^5 및 R^6 는 각각 독립적으로 메틸기(Me) 또는 에틸기(Et)이고, X는 수소(H) 또는 염소(Cl)일 수 있다.

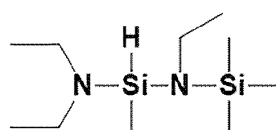
[77] 상기 반응식 1 내지 반응식 3에서 사용되는 비극성 용매로는 헥산(hexane), n-펜탄(n-pentane) 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않고 본 기술 분야의 당업자가 통상적으로 사용하는 비극성 용매를 사용할 수 있다.

[78] 바람직한 일례로 본 발명의 실리콘 전구체 화합물은 하기 화합물 (1) 내지 (36) 중에서 선택된 것이다.

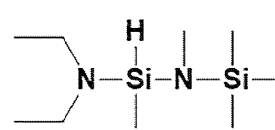
[79]



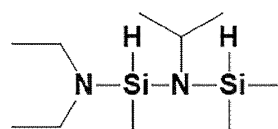
(1)



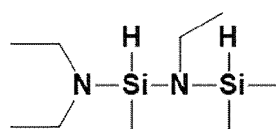
(2)



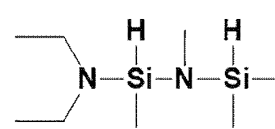
(3)



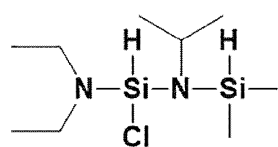
(4)



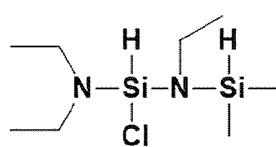
(5)



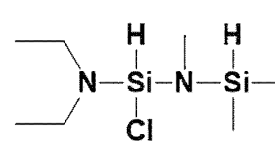
(6)



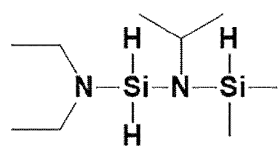
(7)



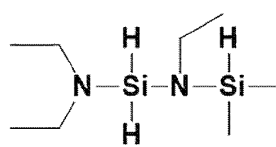
(8)



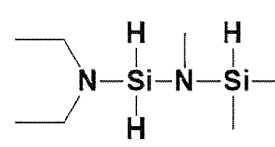
(9)



(10)



(11)

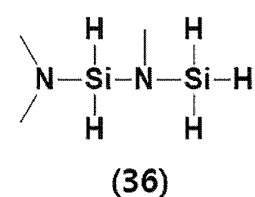
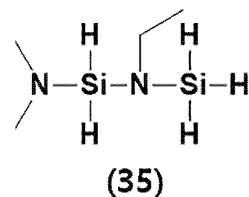
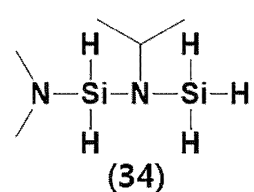
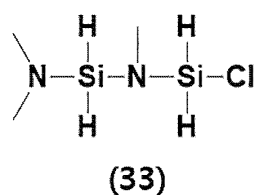
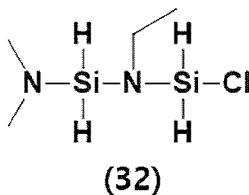
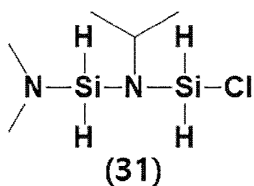
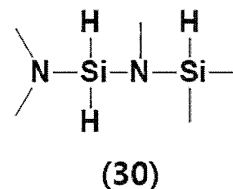
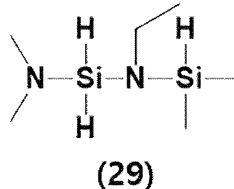
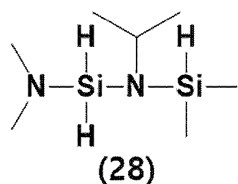
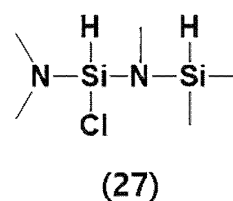
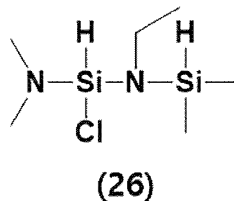
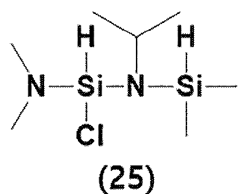


(12)

CN(C)[Si](C)(C)N(C)[Si](C)(C)CCCN(Si)(C)Si(C)C
$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & & & & \\ & & | & & | & & \\ \diagup & \text{N} & - \text{Si} & - \text{N} & - \text{Si} & - \diagdown \\ & & | & & | & & \end{array}$$
CN(C)C(Cl)(C)C(C)CCCN(Si)(Cl)Si*N(Si)(Cl)N(Si)*CN(C)[Si](C)(C)N(C)CCCN(Si)(Si)N(Si)(Si)Si
$$\begin{array}{c} \diagup \quad \text{H} \quad \diagdown \\ \text{N} - \text{Si} - \text{N} - \text{Si} - \\ \diagdown \quad \text{H} \quad \diagup \end{array}$$
CN(C)Si(C)(C)N(C)Si(C)(C)CCN1[Si](C)(C)N(C)C1
$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & & & \text{H} & \\ & & | & & & | & \\ \diagup & \text{N} & - \text{Si} & - \text{N} & - \text{Si} & - \diagdown \\ & & | & & & | & \end{array}$$

(24)

[81]



[82] 또한, 본 발명의 실리콘 함유 박막 제조방법은 상기 화학식 1로 표시되는 실리콘 전구체 화합물을 이용하여 화학기상 증착법(CVD) 또는 원자층 증착법(ALD)에 의해 실리콘 함유 박막을 형성할 수 있다.

[83] 상기 실리콘 함유 박막으로는 실리콘 산화막(SiO_2), 실리콘 옥시 탄화막(SiOC), 실리콘 질화막(SiN), 실리콘 옥시 질화막(SiON), 실리콘 탄질화막(SiCN) 및 실리콘 탄화막(SiC)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나가 형성될 수 있다.

[84] 이하 실시예를 통해 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명한다.

[85] [실시예 1]

[86] 먼저 실리콘 전구체 화합물을 제조하는데 필요한 실란 화합물로 클로로다이에틸아미노메틸실라잔(1-chloro-diethylamino-methylsilazane)은, 무수 및 비활성 분위기의 1L 플라스크(flask)에 다이클로로메틸실란($\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$) 217g(1.89mol)과 n-펜탄 2722g(20 mol)를 넣고 -40°C 를 유지하면서 다이에틸아민($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$) 283g(3.87 mol)을 천천히 첨가한 후 3시간 교반하였다. 교반 완료 후 여과를 통해 다이에틸아민염화수소염($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\text{Cl}$)을 제거하고, 감압 증류하여 클로로

다이에틸아미노메틸실라잔($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3\text{SiHCl}$) 220g(1.45 mol)을 수득하였다 (수율: 77%).

[87] ^1H NMR (C_6D_6): δ 0.28(s, 3H (-Si CH_3)), 0.86(m, 6H (-N(CH_2CH_3))₂), 2.69(m, 4H (-N(CH_2CH_3))₂), 5.07 (m, 1H (-SiH))

[88] 제1 단계로 아이소프로필아미노트리메틸실라잔(isopropylamino-trimethylsilazane)를 제조하는 것으로, 무수 및 비활성 분위기의 1L 플라스크(flask)에 클로로트리메틸실란($(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$) 220g(2.03 mol)과 n-펜탄 2190g(30 mol)를 넣고, -40°C 를 유지하면서 아이소프로필아민($(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$) 251g(4.25 mol)을 천천히 첨가한 후 3시간 교반하였다. 교반 완료 후 여과를 통해 아이소프로필아민염화수소염($(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3\text{Cl}$)을 제거하고, 감압 증류하여 아이소프로필아미노트리메틸실라잔($(\text{CH}_3)_2\text{CHNHSi}(\text{CH}_3)_3$) 205g(1.5mol)을 수득하였다 (수율: 77%).

[89] ^1H NMR (C_6D_6): δ 0.06(s, 6H (Si CH_3))₃), 0.96(d, 6H (NCH(CH_3))₂), 2.92(m, 1H (NCH(CH_3))₂))

[90] 제2 단계로 무수 및 비활성 분위기의 1L 플라스크(flask)에 상기 제1 단계를 통해 제조된 아이소프로필아미노트리메틸실라잔($(\text{CH}_3)_2\text{CHNHSi}(\text{CH}_3)_3$) 161g(1.11 mol)과 헥산 950g(11.0 mol)를 넣고, -40°C 를 유지하면서 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) 470mL(1.17mol)을 천천히 첨가가 완료된 후 반응 용액을 서서히 상온으로 승온 후 12시간동안 상온에서 교반하였다. 그리고 위 혼합 용액을 다시 -20°C 를 유지하면서 클로로다이에틸아미노메틸실라잔($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3\text{SiHCl}$) 168g(1.11 mol)을 천천히 첨가한 후 6시간 이상 교반하였다. 교반 완료 후 생성된 리튬염화염(LiCl)을 여과를 통해 제거하였다. 얻어진 여액에서 용액을 감압 증류하여 실리콘 전구체 화합물로 다이에틸아미노아이소프로필테트라메틸다이실라잔($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3\text{HSiNCH}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 190g(수율: 70%)을 얻었다.

[91] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 실리콘 전구체 화합물에 대해 수소 핵자기공명(^1H -NMR) 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도 1에 도시된 바와 같이 실시예 1을 통해 제조된 실리콘 전구체 화합물은 다이에틸아미노아이소프로필테트라메틸다이실라잔인 것을 확인하였다.

[92] ^1H NMR (C_6D_6): δ 0.20(s, 9H (-Si(CH_3))₃), 0.25(d, 3H (-SiH CH_3)), 0.99(m, 6H (-SiN(CH_2CH_3))₂), 1.18(m, 6H (-NCH(CH_3))₂), 2.83(m, 4H (-SiN(CH_2CH_3))₂), 3.25(m, 1H (-NCH(CH_3))₂), 4.96(m, 1H (-SiH))

[93]

[94] [실시예 2]

[95] 실시예 2는 실리콘 전구체 화합물로 화합물 (13)의 다이에틸아미노아이소프로필테트라메틸다이실라잔을 제조하였다.

[96] 먼저 실리콘 전구체 화합물을 제조하는데 필요한 실란 화합물로 클로로다이에틸아미노메틸실라잔(chloro-dimethylamino-methylsilazane)은, 무수 및 비활성 분위기의 1L 플라스크(flask)에 다이클로로메틸실란($\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$) 400g(3.48 mol)

과 n-펜탄 4516g(62.59 mol)를 넣고, -40°C를 유지하면서 다이메틸아민((CH₃)₂NH) 313g(6.95 mol)을 천천히 첨가한 후 3시간 교반하였다. 교반 완료 후 여과를 통해 다이메틸아민염화수소염((CH₃)₂NH₃Cl)을 제거하고, 감압 증류하여 클로로다이메틸아미노메틸실라잔((CH₃)₂NCH₃SiHCl) 320g(2.59 mol)을 수득하였다 (수율: 74%).

[97] ¹H NMR (C₆D₆): δ 0.23(d, 3H (-SiCH₃)), 2.25(m, 6H (-N(CH₃)₂)), 5.0(m, 1H (-SiH))

[98] 실시예 2의 제1 단계로 아이소프로필아미노트리메틸실라잔(isopropylamino-trimethylsilazane)를 제조하는 방법은 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[99] 실시예 2의 제2 단계로 무수 및 비활성 분위기의 1L 플라스크(flask)에 상기 제1 단계를 통해 제조된 아이소프로필아미노트리메틸실라잔((CH₃)₂CHNHSi(CH₃)₃) 220g(1.51 mol)과 헥산 1304g(15.1 mol)를 넣고, -40°C를 유지하면서 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) 641mL(1.59 mol)을 천천히 첨가가 완료된 후 반응 용액을 서서히 상온으로 승온 후 12시간동안 상온에서 교반하였다. 그리고 위 혼합 용액을 다시 -20°C를 유지하면서 클로로다이메틸아미노메틸실라잔((CH₃)₂NCH₃SiHCl) 187g(1.51 mol)을 천천히 첨가한 후 6시간 이상 교반하였다. 교반 완료 후 생성된 리튬염화염(LiCl)을 여과를 통해 제거하였다. 얻어진 여액에서 용액을 감압 증류하여 실리콘 전구체 화합물로 다이메틸아미노아이소프로필테트라메틸다이실라잔((CH₃)₂NCH₃HSiNCH(CH₃)₂Si(CH₃)₃) 231g(수율: 70%)을 얻었다.

[100] 도 2은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 실리콘 전구체 화합물에 대해 수소 핵자기공명(¹H-NMR) 스펙트럼을 나타낸 것으로, 도시된 바와 같이 실시예 2를 통해 제조된 실리콘 전구체 화합물은 다이메틸아미노아이소프로필테트라메틸다이실라잔임을 확인하였다.

[101] ¹H NMR (C₆D₆): δ 0.16(s, 9H (-Si(CH₃)₃)), 0.22(d, 3H (-SiHCH₃)), 1.13(m, 6H (-NCH(CH₃)₂)), 2.41(s, 6H (-SiN(CH₃)₂)), 3.17(m, 1H (-NCH(CH₃)₂)), 4.88(m, 1H (-SiH))

[102]

[103] [실시예 3]

[104] 실시예 3은 실리콘 전구체 화합물로 화합물 (16)의 클로로아이소프로필다이메틸트리메틸실릴실란다이아민(chloro-isopropyl-dimethyl-(trimethylsilyl)silane diamine)을 제조하였다.

[105] 먼저 실리콘 전구체 화합물을 제조하는데 필요한 실란 화합물로 다이클로로다이메틸실란아민(dichloro-dimethylsilanamine)은, 무수 및 비활성 분위기의 1L 플라스크(flask)에 트리클로로메틸실란(SiHCl₃) 400g(2.95 mol)과 n-펜탄 4,200g(59.06 mol)를 넣고, -40°C를 유지하면서 다이메틸아민((CH₃)₂NH) 266g(5.91 mol)을 천천히 첨가한 후 3시간 교반하였다. 교반 완료 후 여과를 통해

다이에틸아민염화수소염((CH₃)₂NH₃Cl)을 제거하고, 감압 증류하여 다이클로로다이메틸실란아민 (CH₃)₂NSiHCl₂) 297g(2.07 mol)을 수득하였다 (수율: 70%).

- [106] ¹H NMR (C₆D₆): δ 2.25(s, 6H (-N(**CH**₃)₂)), 5.28(m, 1H (-si**H**))
- [107] 실시예 3의 제1 단계로 아이소프로필아미노트리메틸실라잔(isopropylamino-trimethylsilazane)를 제조하는 방법은 상기 실시예 1에서 설명한 바와 동일하게 수행하였다.
- [108] 실시예 2의 제2 단계로 무수 및 비활성 분위기의 1L 플라스크(flask)에 상기 제1 단계를 통해 제조된 아이소프로필아미노트리메틸실라잔((CH₃)₂CHNHSi(CH₃)₃) 200g(1.38 mol)과 헥산 593g(6.88 mol)를 넣고, -40°C를 유지하면서 2.5M n-부틸리튬(n-BuLi) 402mL(1.45 mol)을 천천히 첨가가 완료된 후 반응 용액을 서서히 상온으로 승온 후 12시간동안 상온에서 교반하였다. 그리고 위 혼합 용액을 다시 -20°C를 유지하면서 다이클로로다이메틸실라아민 ((CH₃)₂NSiHCl₂) 198g(1.38mol)을 천천히 첨가한 후 6시간 이상 교반하였다. 교반 완료 후 생성된 리튬염화염(LiCl)을 여과를 통해 제거하였다. 얻어진 여액에서 용액을 감압 증류하여 실리콘 전구체 화합물로 클로로아이소프로필다이메틸트리메틸실릴실란다이아민((CH₃)₂NHClSiNCH(CH₃)₂Si(CH₃)₃) 197g(수율: 60%)을 얻었다.
- [109] ¹H NMR (C₆D₆): δ 0.16(s, 9H (-Si(**CH**₃)₃)), 1.15(m, 6H (-NCH(**CH**₃)₂)), 2.40(s, 6H (-SiN(**CH**₃)₂)), 3.20(m, 1H (-N**CH**(CH₃)₂)), 5.37(m, 1H (-Si**H**))
- [110]
- [111] [실시예 4]
- [112] 실시예 4는 실리콘 전구체 화합물로 화합물 (19)의 아이소프로필다이메틸트리메틸실릴실란다이아민을 제조하였다.
- [113] 먼저 실리콘 전구체 화합물을 제조하는데 필요한 클로로아이소프로필다이메틸트리메틸실릴실란다이아민((CH₃)₂NHClSiNCH₂(CH₃)₂Si(CH₃)₃)은, 상기 실시예 3과 같은 방법으로 제조하였다.
- [114] 무수 및 비활성 분위기의 1L 플라스크(flask)에 LiH 3.5g(0.44mol)과 테트라하이드로퓨란 452g (6.28mol)를 넣고, 0°C를 유지하면서 클로로아이소프로필다이메틸트리메틸실릴실란다이아민((CH₃)₂NHClSiNCH₂(CH₃)₂Si(CH₃)₃) 100g(0.42mol)을 천천히 첨가한 후 상온으로 승온 후 67°C에서 12시간 동안 교반하였다. 교반 완료 후 생성된 리튬염화염 (LiCl)을 여과를 통해 제거하고, 얻어진 여액에서 용매를 감압 및 정제하여 아이소프로필다이메틸트리메틸실릴실란다이아민 ((CH₃)₂NH₂SiNCH(CH₃)₂Si(CH₃)₃) 59g을 수득하였다 (수율: 70%).
- [115] ¹H NMR (C₆D₆): δ 0.16(s, 9H (-Si(**CH**₃)₃)), 1.14(d, 6H (-NCH(**CH**₃)₂)), 2.42(s, 6H (-SiN(**CH**₃)₂)), 3.19(m, 1H (-N**CH**(CH₃)₂)), 4.80(s, 2H (-Si**H**₂))
- [116]

- [117] 상기 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조한 실리콘 전구체 화합물의 기초 열특성을 분석하기 위하여 열중량 분석(TGA)을 실시하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [118] 도 3에서 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 실리콘 전구체 화합물은 200°C 이하, 200°C 내지 500°C 구간 및 500°C 이상의 다양한 온도 범위에서 휘발성을 나타내고 있으며, 특히 실시예 2는 160°C 이하, 160°C 내지 500°C 구간 및 500°C 이상의 온도 범위로 실시예 1보다 낮은 온도에서도 휘발성을 나타내는 바, 다양한 온도 범위에서 실리콘 함유 산화 박막 및 질화 박막을 형성할 수 있는 우수한 전구체임을 확인할 수 있었다.
- [119] 이와 같은 결과는 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 실리콘 전구체 화합물들은 모두 원자층 증착법(ALD) 또는 화학 기상증착법(CVD)에 적용하기에 충분한 휘발성을 나타냄을 보여준다.
- [120] 상기 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조한 실리콘 전구체 화합물이 증착 방법을 통한 실리콘 질화 박막의 제조에 적합한 증기압을 가졌는지 확인하기 위해 증기압을 확인하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [121] 도 4에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 및 실시예 2의 실리콘 전구체 화합물은 모두 약 100°C 정도에서 10 torr의 높은 증기압을 나타내며, 특히 실시예 2는 실시예 1보다 낮은 온도에서 높은 증기압을 나타낸다.
- [122] 이와 같은 증기압 결과는 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 실리콘 전구체 화합물들은 모두 약 100°C 이하의 저온에서 높은 증기압으로 원자층 증착법(ALD) 또는 화학 기상증착법(CVD)에 적용하기에 충분한 증기압을 나타냄을 보여준다.
- [123] 본 발명에 따라 제조된 실리콘 전구체 화합물을 이용하여 형성된 실리콘 함유 박막을 평가하기 위해, 실시예 1의 실리콘 전구체 화합물로 다이에틸아미노아 이소프로필테트라메틸다이실라잔을 사용하여 원자층 증착법(ALD)를 이용하여 실리콘 기판에 실리콘 질화물 박막을 증착하였다. 이때 이중샤워헤드를 이용하여 실리콘 전구체 화합물과 반응가스가 분리되어 수직한 방향으로 공급하는 ALD 반응기를 사용하였다.
- [124] 이하 표 1 및 도 5에서 구체적인 실리콘 질화물 박막 증착 조건을 나타내었다.

[125] [표1]

소스	기판 온도	전구체 가열	전구체 주입	퍼지		N ₂ 플라즈마		퍼지		증착 횟수
단위	°C	°C	시간 (초)	유량 (sccm)	시간 (초)	유량 (sccm)	시간 (초)	유량 (sccm)	시간 (초)	
실시예 1	150~350	60	7	300	7	1,000	7	300	9	100

- [126] 상기와 같은 방법으로 증착한 박막은 엘립소미터(Ellipsometer)를 통하여 두께를 확인하였으며, 하기 표 2 및 도 6은 구체적인 실리콘 질화물 박막의 특성을 분석한 결과를 나타내었다.

- [127] [표2]

소스	기판 온도	증착 속도	박막 두께	N/Si
	°C	Å/cycle	Å	조성비
실시예 1	250	0.21	21	1.34
	350	0.17	17	1.05

- [128] 표 2에 나타난 바와 같이, 기판온도가 250°C인 경우 증착 속도와 박막 두께가 기판온도가 350°C인 조건보다 높은 증착 속도와 두꺼운 박막 두께를 갖는 바, 보다 낮은 온도에서 높은 증착률을 나타내고, N/Si 조성비를 살펴보면 고순도의 실리콘 함유 박막을 형성함을 알 수 있었다. 또한 도 6은 기판 온도에 따른 실리콘 질화물 박막의 증착 속도를 나타낸 그래프로, 도 6에 도시된 바와 같이 250°C 및 350°C인 조건에서 증착 속도가 유사하게 나타남을 확인하였다.

- [129] 또 다른 예로 본 발명에 따라 제조된 실리콘 전구체 화합물을 이용하여 형성된 실리콘 산화막(SiO₂)을 평가하기 위해, 실시예 2의 실리콘 전구체 화합물로 다이메틸아미노아이스프로필테트라메틸다이실라잔을 사용하여 원자층 증착법(ALD)를 이용하여 실리콘 기판에 실리콘 산화막을 형성하였다. 이때 이중사위헤드를 이용하여 실리콘 전구체 화합물과 반응가스가 분리되어 수직한 방향으로 공급하는 원자층 증착법(ALD) 반응기를 사용하였다.

- [130] 본 명세서에는 실리콘 함유 박막으로 SiN와 SiO₂를 대표적인 예로 제조하여 설명하나 이에 한정되지 않고 SiN, SiO₂, SiOC, SiON, SiCN, SiC 등 당해 발명이 속하는 기술분야에 알려진 실리콘 박막을 형성할 수 있다.

- [131] 이하 표 3 및 도 7에서 구체적인 실리콘 산화막 증착 조건을 나타낸다.

- [132] [표3]

소스	기판 온도	전구체 가열	전구체 주입	퍼지		O ₂ 플라즈마/200W		퍼지		증착 횟수
				유량	시간	유량	시간	유량	시간	
단위	°C	°C	시간 (초)	(sccm)	(초)	(sccm)	(초)	(sccm)	(초)	
실시예2	300~500	60	7	1,000	8	1,000	5	1,000	10	100

- [133] 상기와 같은 방법으로 증착한 박막은 X-선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)를 이용하여 실리콘 산화막의 조성을 분석하였고, 그리고 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)을 이용한 단차 피복을 확

인하였으며, 하기 표 4 및 도 8, 도 9는 구체적인 실리콘 산화막의 특성을 분석한 결과를 나타내었다.

[134] [표4]

소스	기판 온도	증착 속도	박막 두께	O/Si
	°C	Å/cycle	Å	조성비
실시예 2	400	0.99	90	1.7

[135] 표 4에 나타낸 바와 같이, 실시예 2의 실리콘 전구체 화합물을 이용하여 형성된 실리콘 산화막 두께가 90 Å으로 두꺼운 박막 두께를 갖고, O/Si 조성비를 살펴보면 고순도의 실리콘 함유 박막을 형성함을 알 수 있었다.

[136] 도 8은 기판온도 400°C에서 증착된 실리콘 산화막을 투과 전자 현미경(TEM)으로 찍은 사진이다. 도 8에서처럼 실리콘 산화막 두께가 90Å로 균일하게 실리콘 산화막이 형성됨을 확인하였다.

[137] 도 9는 기판 온도에 따른 실리콘 산화막의 증착 속도를 나타낸 그래프이다. 도 9에서 도시된 바와 같이 300°C 내지 500°C의 온도 범위에서 증착 속도가 유사하게 나타남을 확인하였다.

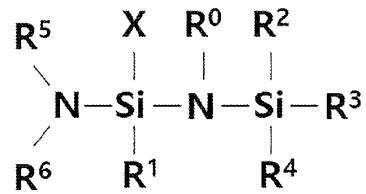
[138] 도 10은 기판온도 400°C에서 증착된 실리콘 산화막을 X선 광전자 분광기(XPS)를 이용하여 실리콘산화 박막 조성을 분석하였다.

[139] 앞서 살펴본 바와 같이 본 발명에 따라 제조된 실리콘 전구체 화합물로 사이클로다이실라잔 유도체는 원자층 증착법(ALD)을 통하여 높은 증착률을 가지고 고순도의 우수한 실리콘 함유 박막을 형성하는데 적합하다.

[140] 이상에서 설명된 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한 것에 불과하고, 본 발명의 권리범위는 설명된 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상과 특허청구범위 내에서 이 분야의 당업자에 의하여 다양한 변경, 변형 또는 치환이 가능할 것이며, 그와 같은 실시예들은 본 발명의 범위에 속하는 것으로 이해되어야 한다.

청구범위

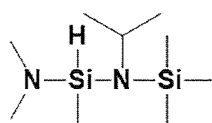
- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 실리콘 전구체 화합물.
[화학식 1]



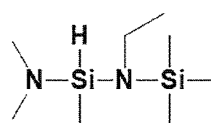
(상기 화학식 1에서, $\text{R}^0, \text{R}^5, \text{R}^6$ 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 탄화수소기 또는 이들의 이성질체이고; $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ 는 각각 독립적으로 수소(H), 할로젠 또는 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 탄화수소기이고; X는 수소(H) 또는 할로젠임)

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 실리콘 전구체 화합물은 하기 화합물 (1) 내지 (36)으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 실리콘 전구체 화합물.

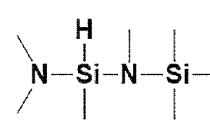




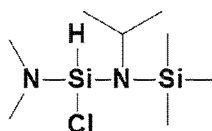
(13)



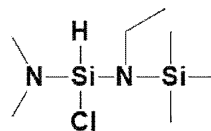
(14)



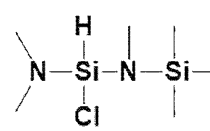
(15)



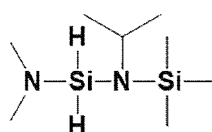
(16)



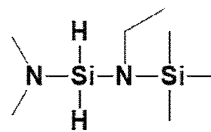
(17)



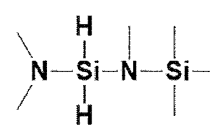
(18)



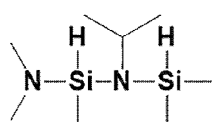
(19)



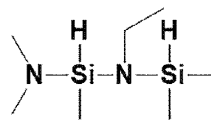
(20)



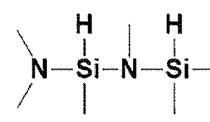
(21)



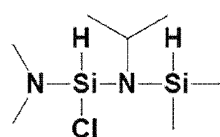
(22)



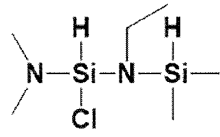
(23)



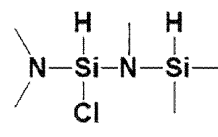
(24)



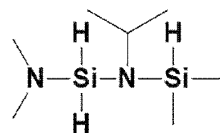
(25)



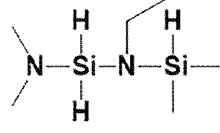
(26)



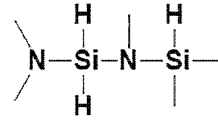
(27)



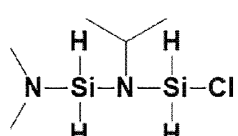
(28)



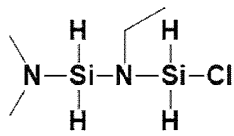
(29)



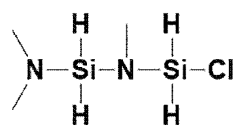
(30)



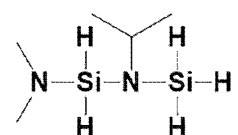
(31)



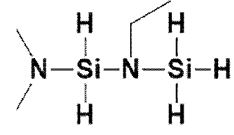
(32)



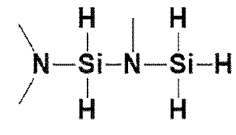
(33)



(34)



(35)



(36)

[청구항 3]

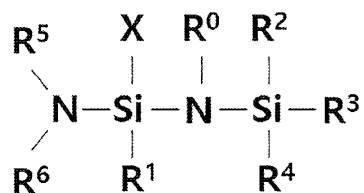
클로로실란 유도체를 1차 아민과 반응시켜 제1 화합물을 형성하는 제1 단계;

상기 제1 화합물을 알킬-리튬(Alkyl-Li)과 반응시켜 리튬이 포함된 제2 화합물을 형성하는 제2 단계; 및

상기 제2 화합물을 실란 화합물과 반응시켜 화학식 1로 표시되는 실리콘 전구체 화합물을 제조하는 제3 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 전구체 화합물 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R^0 , R^5 , R^6 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 탄화수소기 또는 이들의 이성질체이고;

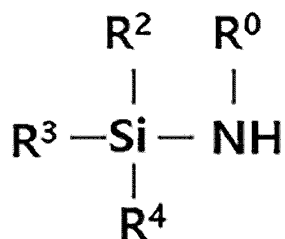
R^1, R^2, R^3, R^4 는 각각 독립적으로 수소(H), 할로젠 또는 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 탄화수소기이고; X는 수소(H) 또는 할로젠임)

[청구항 4]

제3항에 있어서,

상기 제1 화합물은 화학식 7로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 실리콘 전구체 화합물 제조방법.

[화학식 7]



(상기 화학식 7에서, R^0 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 탄화수소기 또는 이들의 이성질체이고; R^2, R^3, R^4 는 각각 독립적으로 수소(H), 할로젠 또는 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 탄화수소기임)

[청구항 5]

제3항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시된 실리콘 전구체 화합물에서 X와 R_1 이 할로젠인 경우에 환원제로 수소화 금속과 반응시키는 제4 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 전구체 화합물 제조방법.

[청구항 6]

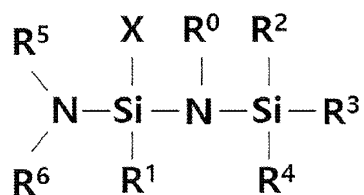
제3항에 있어서,

상기 실란 화합물은 클로로실란 유도체를 2차 아민과 반응시켜 생성된 것을 특징으로 하는 실리콘 전구체 화합물 제조방법.

[청구항 7]

하기 화학식 1로 표시되는 실리콘 전구체 화합물을 이용하여 실리콘 함유 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 실리콘 함유 박막 제조방법.

[화학식 1]



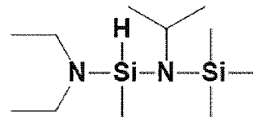
(상기 화학식 1에서, R^0, R^5, R^6 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 탄화수소기 또는 이들의 이성질체이고; R^1, R^2, R^3, R^4 는 각각 독립적으로 수소(H), 할로젠 또는 탄소수 1 내지 4의

선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 탄화수소기이고; X는 수소(H) 또는 할로젠임)

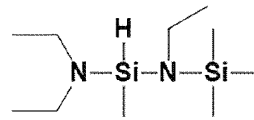
[청구항 8]

제7항에 있어서,

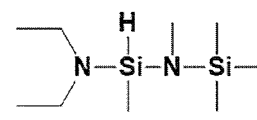
상기 실리콘 전구체 화합물은 하기 화합물 (1) 내지 (36) 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 실리콘 함유 막막 제조방법.



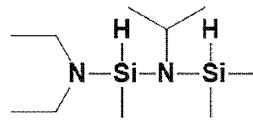
(1)



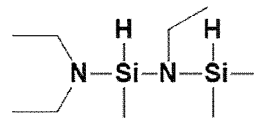
(2)



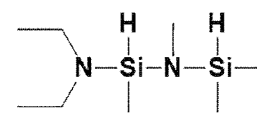
(3)



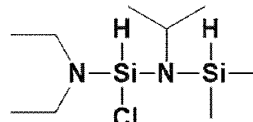
(4)



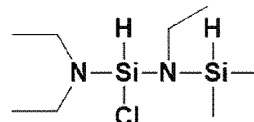
(5)



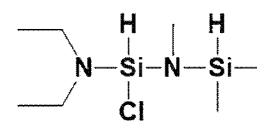
(6)



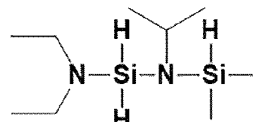
(7)



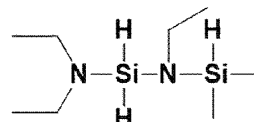
(8)



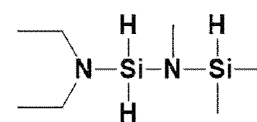
(9)



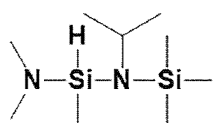
(10)



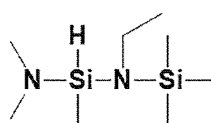
(11)



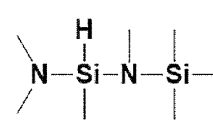
(12)



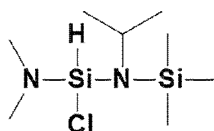
(13)



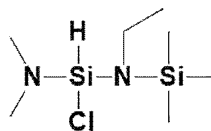
(14)



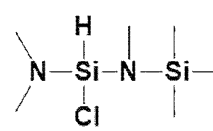
(15)



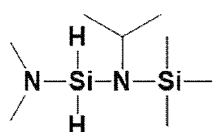
(16)



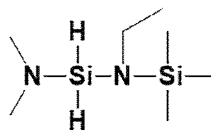
(17)



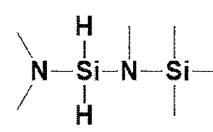
(18)



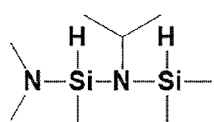
(19)



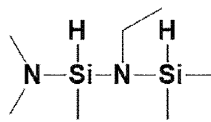
(20)



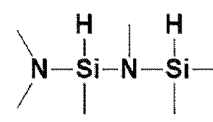
(21)



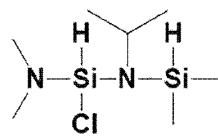
(22)



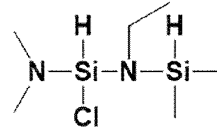
(23)



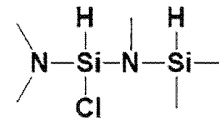
(24)



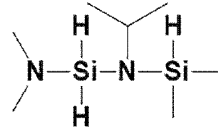
(25)



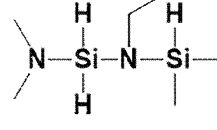
(26)



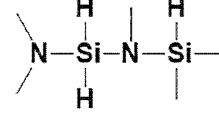
(27)



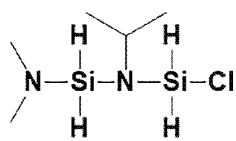
(28)



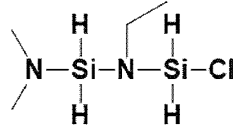
(29)



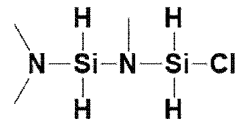
(30)



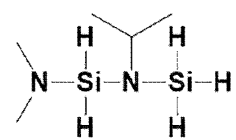
(31)



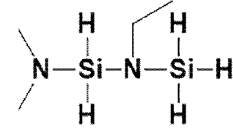
(32)



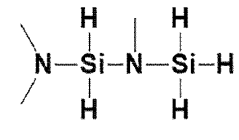
(33)



(34)



(35)



(36)

- [청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 실리콘 함유 박막은 화학기상 증착법 또는 원자층 증착법에 의해 증착되는 것을 특징으로 하는 실리콘 함유 박막 제조방법.
- [청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 실리콘 함유 박막은 실리콘 산화막(SiO_2), 실리콘 옥시 탄화막(SiOC), 실리콘 질화막(SiN), 실리콘 옥시 질화막(SiON), 실리콘 탄질화막(SiCN) 및 실리콘 탄화막(SiC)으로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 실리콘 함유 박막 제조방법.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 실리콘 함유 박막은 실리콘 산화막(SiO_2)이고,
상기 실리콘 산화막은 원자층 증착법에 의해 증착되며,
상기 원자층 증착법은,
기판을 반응기에 제공하는 단계;
상기 반응기에 상기 실리콘 전구체 화합물을 도입하는 단계;
퍼지 가스(purge gas)로 상기 반응기를 퍼징하는 단계;

- 상기 반응기에 산소 공급원을 도입하여 상기 실리콘 전구체 화합물과 반응시켜 실리콘 산화막을 형성하는 단계; 및
 퍼지 가스로 상기 반응기를 퍼징하는 단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 함유 박막 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
 상기 퍼지 가스는 질소, 헬륨, 아르곤 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 실리콘 함유 박막 제조방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
 상기 산소 공급원은 산소, 퍼옥사이드, 산소 플라즈마, 수증기, 수증기 플라즈마, 수소 과산화물, 오존 공급원 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 실리콘 함유 박막 제조방법.
- [청구항 14] 제11항에 있어서,
 상기 산소 공급원이 플라즈마를 포함하는 것인 실리콘 함유 박막 제조방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
 상기 플라즈마는 동일 반응계(in situ)로 발생하는 것인 실리콘 함유 박막 제조방법.
- [청구항 16] 제11항에 있어서,
 상기 원자층 증착법은 약 500°C 이하의 하나 이상의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 실리콘 함유 박막 제조방법.
- [청구항 17] 제9항에 있어서,
 상기 실리콘 함유 박막은 실리콘 질화막(SiN)이고,
 상기 실리콘 질화막은 플라즈마 강화 원자층 증착법에 의해 증착되며,
 상기 플라즈마 강화 원자층 증착법은,
 기판을 반응기에 제공하는 단계;
 상기 반응기에 상기 실리콘 전구체 화합물을 도입하는 단계;
 퍼지 가스로 상기 반응기를 퍼징하는 단계;
 상기 반응기에 플라즈마 함유 질소 공급원 및 비활성 기체를 도입하여 상기 실리콘 전구체 화합물과 반응시켜 실리콘 질화막을 형성하는 단계; 및
 퍼지 가스로 상기 반응기를 퍼징하는 단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 함유 박막 제조방법.
- [청구항 18] 제17항에 있어서,
 상기 플라즈마 함유 질소 공급원은 질소 플라즈마, 질소와 아르곤 혼합 플라즈마, 암모니아 플라즈마, 질소와 암모니아 혼합 플라즈마, 암모니아와 헬륨 혼합 플라즈마, 암모니아와 아르곤 혼합 플라즈마, 암모니아와 질소 혼합 플라즈마, NF₃ 플라즈마, 유기아민 플라즈마 및 이들의 혼합물로부터 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 실리콘 함유 박막 제조 방법.

[청구항 19] 제17항에 있어서,
상기 방법은 약 400°C 이하의 하나 이상의 온도에서 수행되는 것을 특징
으로 하는 실리콘 함유 박막 제조방법.