

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2018년 10월 25일 (25.10.2018) WIPO | PCT

WO 2018/194391 A1

- (51) 국제특허분류:
C07F 7/10 (2006.01) C23C 16/32 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01) C23C 16/34 (2006.01)
C23C 16/24 (2006.01) C23C 16/36 (2006.01)
C23C 16/30 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/004553

(22) 국제출원일: 2018년 4월 19일 (19.04.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0050960 2017년 4월 20일 (20.04.2017) KR
10-2018-0045055 2018년 4월 18일 (18.04.2018) KR

(71) 출원인: (주)디엔에프 (DNF CO., LTD.) [KR/KR]; 34366 대전시 대덕구 대화로132번길 142, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 김성기 (KIM, Sung Gi); 35367 대전시 서구 도안동로 77, 1810동 1404호, Daejeon (KR). 장세진 (JANG, Se Jin); 63340 제주도 제주시 조천읍 북선로 237, Jeju-do (KR). 양병일 (YANG, Byeong-il); 34402 대전시 대덕구 계족산로 135, 409동 1404호, Daejeon (KR). 박중진 (PARK, Joong Jin); 34022 대전시 유성구 배울1로 35, 410동 1101호, Daejeon (KR). 이상도 (LEE, Sang-Do); 34401 대전시 대덕구 동춘당로114번길 60, 311동 1902호, Daejeon (KR). 박정주 (PARK, Jeong Joo); 34970 대전시 중구 문화로133번길 52-25, 402호, Daejeon (KR). 이삼동 (LEE, Sam Dong); 35206 대전시 서구 청사로 282 7동 1104호, Daejeon (KR). 박건주 (PARK, Gun-Joo); 34545 대전시 동구 계족로489번길 73, 110동 1303호, Daejeon (KR). 이상익 (LEE, Sang Ick); 34138 대전시 유성구 궁동로 49, 302호, Daejeon (KR). 김명운 (KIM, Myong Woon); 34112 대전시 유성구 대덕대로 617, 101동 305호, Daejeon (KR).

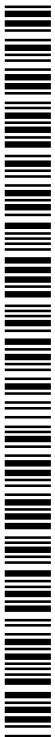
(74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809 10층, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

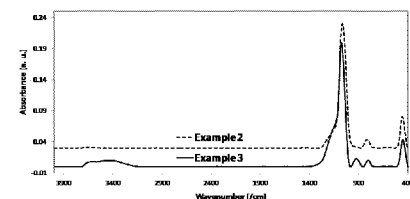
공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))



WO 2018/194391 A1

(54) Title: DISILYLAMINE COMPOUND, METHOD FOR PREPARING SAME AND SILICON-CONTAINING THIN FILM DEPOSITION COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 다이실릴아민 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 실리콘 함유 박막증착용 조성물



(57) Abstract: The present invention relates to a novel disilylamine compound, a method for preparing same and a silicon-containing thin film deposition composition comprising same. A disilylamine compound of the present invention shows excellent reactivity, thermal stability and high volatility and thus enables preparation of a high-quality silicon-containing thin film when used for a silicon-containing precursor.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 다이실릴아민 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 실리콘 함유 박막증착용 조성물에 관한 것으로, 본 발명의 다이실릴아민 화합물은 반응성이 뛰어나며 열적으로 안정하고 휘발성이 높아 실리콘 함유 전구체 사용되어 양질의 실리콘 함유 박막을 제조할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 다이실릴아민 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 실리콘 함유 박막증착용 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 신규한 다이실릴아민 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 실리콘 함유 박막증착용 조성물에 관한 것으로, 상세하게는 다양한 박막의 전구체로 사용가능한 신규한 다이실릴아민 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 실리콘 함유 박막증착용 조성물과 상기의 실리콘 함유 박막증착용 조성물을 이용하는 실리콘 함유 박막의 제조방법을 제공한다.

배경기술

- [2] 실리콘 함유 박막은 반도체 분야에서 다양한 증착 공정을 통하여 실리콘막 (silicon), 실리콘 산화막 (silicon oxide), 실리콘 질화막 (silicon nitride), 실리콘 탄질화막 (Silicon carbonitride), 및 실리콘 옥시질화막 (Silicon oxynitride) 등 여러 가지 형태의 박막으로 제조가 되며 그 응용 분야가 광범위 하다. 특히 실리콘 산화막과 실리콘 질화막은 매우 우수한 차단 특성 및 내산화성으로 장치 제작에서 절연막, 확산 방지막, 하드 마스크, 식각 정지층, 시드층, 스페이서, 트렌치 아이솔레이션, 금속간 유전물질 및 보호막층으로 사용된다. 최근에는 다결정 실리콘 박막을 박막 트랜지스터(thin film transistor, TFT), 태양전지 등에 이용하고 있으며 그 응용 분야가 점차 다양해지고 있다.
- [3] 실리콘이 함유된 박막 제조의 공지된 대표적인 기술은 혼합된 가스 형태의 실리콘 전구체와 반응 가스를 반응시켜 기판 표면에 막을 형성시키거나 기판 표면 상과 직접적으로 반응시켜 막을 형성하는 화학기상 증착법(MOCVD)과 가스 형태의 실리콘 전구체를 기판 표면에 물리적 또는 화학적으로 흡착시킨 후 순차적인 반응 가스 투입에 의해 막을 형성하는 원자층 증착법(ALD)이 있으며, 이를 응용한 저압화학기상증착방법(LPCVD) 및 저온에서 증착이 가능한 플라즈마를 이용한 화학기상증착법(PECVD)과 원자층 증착법(PEALD) 등 다양한 박막 제조 기술이 차세대 반도체 및 디스플레이 소자 제조 공정에 적용되어 초미세 패턴 형성과 나노 단위의 두께에서 균일하고 우수한 특성을 가지는 극박막 증착에 사용되고 있다.
- [4] 실리콘 함유 박막 형성을 위해 사용되는 전구체는 실란, 실란 염화물, 아미노 실란 및 알콕시 실란 형태의 화합물이 대표적이며, 일반적으로 요구 되는 전구체의 특징은 다음과 같다.
- [5] ①상온 및 상압에서 액체 형태의 화합물과 뛰어난 휘발성을 가지는 화합물
- [6] ②화합물 자체의 높은 열적 안정성과 낮은 활성화 에너지를 가져 반응성이 뛰어난 화합물
- [7] ③박막 형성 과정에서 비 휘발성 부 생성물을 생성하지 않는 화합물

- [8] ④취급 및 운송과 보관이 용이한 화합물
- [9] 현재 디클로로실란 (dichlorosilane : SiH_2Cl_2) 및 헥사클로로다이실란 (hexachlorodisilane : $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$) 등의 실란 염화물 형태 화합물과 트리실릴아민 (trisilylamine : $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$), 비스다이에틸아미노실란 (bis-diethylaminosilane: $\text{H}_2\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_2$) 및 다이아이소프로필아미노실란 (di-isopropylaminosilane : $\text{H}_3\text{SiN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$) 등의 아미노실란 화합물 등을 이용하는 실리콘 함유 박막 증착에 관한 연구가 여러 문헌에 보고 되고 있으며, 반도체 제조 및 디스플레이 제조 양산 공정에 사용되고 있다. 하지만 소자의 초고집적화로 기인한 소자들의 미세화와 종횡비 증가 및 소자 재료의 다양화로 기인하여 원하는 낮은 온도에서 균일한 얇은 두께를 가지며 우수한 전기적 특성을 가지는 초미세 박막을 형성하는 기술이 요구됨으로써 기존의 실리콘 전구체를 이용한 600°C 이상의 고온 공정, 스텝 커버리지 및 에칭 특성과 박막의 물리적 및 전기적 특성이 문제로 대두되고 있다.
- [10] 반면, 소자에서 요구되는 낮은 온도에서 균일한 얇은 두께를 가지며 우수한 전기적 특성을 가지는 초미세 박막을 형성하더라도, 낮은 박막 형성 속도로 인한 생산성의 문제가 대두되고 있어, 향상된 성능을 가지는 신규 실리콘 전구체 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

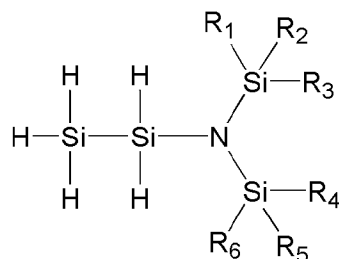
- [11] 본 발명은 낮은 온도에서 뛰어난 응집력, 높은 증착율, 우수한 스텝 커버리지 등의 물리적 및 전기적 특성이 우수한 실리콘 함유 박막 형성을 제어할 수 있는 실리콘 함유 박막의 전구체로 신규한 다이실릴아민 화합물 및 이의 제조방법을 제공한다.
- [12] 또한 본 발명은 본 발명의 신규한 다이실릴아민 화합물을 포함하는 실리콘 함유 박막증착용 조성물 및 이를 이용하는 실리콘 함유 박막의 제조방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [13] 본 발명은 낮은 활성화 에너지를 가져 반응성이 뛰어나고, 열적으로 안정하며 휘발성이 우수해 박막증착용 전구체로 매우 유용한 신규한 다이실릴아민 화합물을 제공하는 것으로, 본 발명의 다이실릴아민 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

- [14] [화학식 1]

- [15]



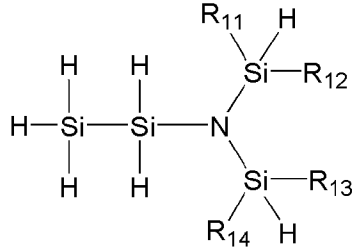
[16] (상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆은 서로 독립적으로 수소, (C1-C7)알킬 또는 (C2-C7)알케닐이다.)

[17] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1에서 R₁ 내지 R₆은 서로 독립적으로 수소, (C1-C5)알킬 또는 (C1-C5)알케닐일 수 있다.

[18] 바람직하게는 본 발명의 상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[19] [화학식 2]

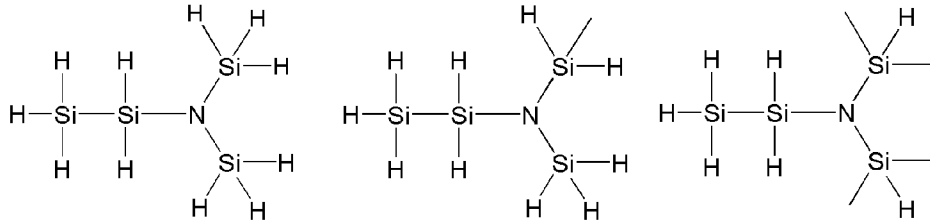
[20]



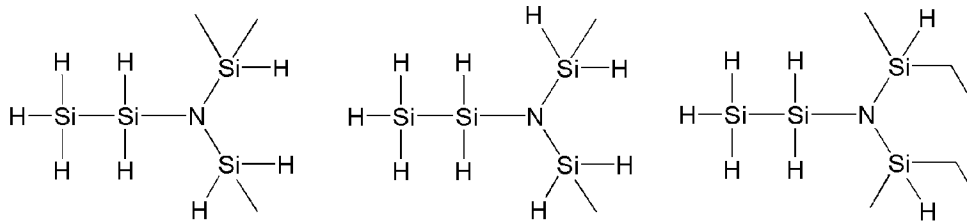
[21] (상기 화학식 2에서, R₁₁ 내지 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, (C1-C7)알킬 또는 (C2-C7)알케닐이다.)

[22] 구체적으로 본 발명의 상기 화학식 1의 다이실릴아민 화합물은 하기 화합물에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

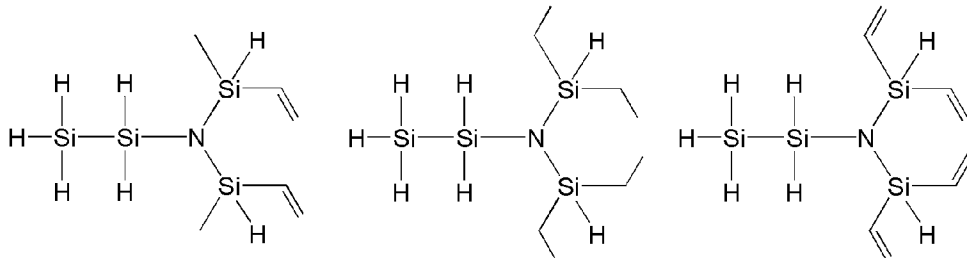
[23]



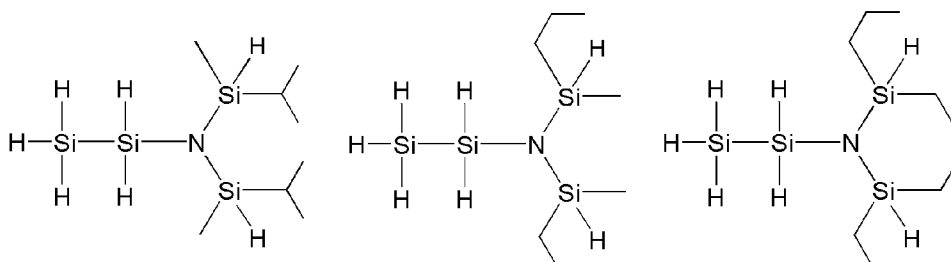
[24]



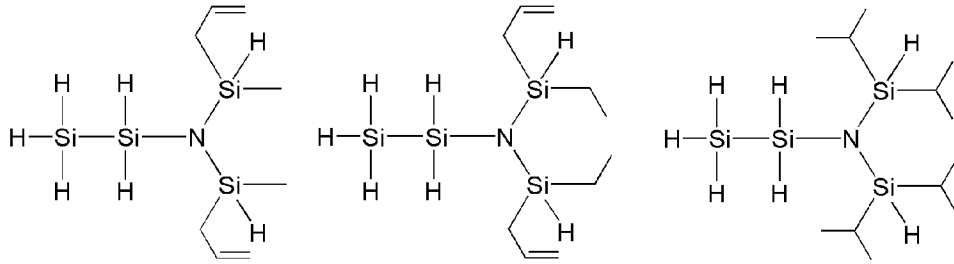
[25]



[26]



[27]



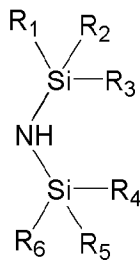
[28] 또한 본 발명은 본 발명의 상기 화학식 1의 화합물의 제조방법을 제공하는 것으로 본 발명의 화학식 1로 표시되는 다이실릴아민 화합물은,

[29] 염기 존재 하에 하기 화학식 3의 화합물과 하기 화학식 4의 화합물을 반응시켜 화학식 5의 화합물을 제조하는 단계; 및

[30] 환원제 존재 하에 하기 화학식 5의 화합물을 환원시켜 하기 화학식 1의 다이실릴아민 화합물을 제조하는 단계;를 포함하여 제조된다.

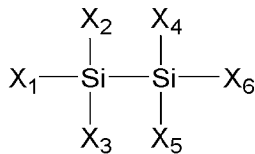
[31] [화학식 3]

[32]



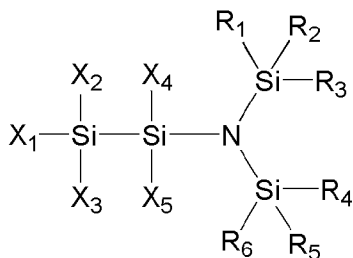
[33] [화학식 4]

[34]



[35] [화학식 5]

[36]



[37] (상기 화학식 3 내지 5에서, R₁ 내지 R₆은 서로 독립적으로 수소, (C1-C7)알킬 또는 (C2-C7)알케닐이며;

[38] X₁ 내지 X₆은 서로 독립적으로 할로젠이다.)

[39] 본 발명의 다이실릴아민 화합물의 제조방법의 일 실시예에 따른 상기 염기는 트리(C1-C5)알킬아민이며, 상기 환원제는 LiAlH₄, NaBH₄, MH(여기서, M는 알칼리 금속이다.)일 수 있다.

[40] 본 발명의 다이실릴아민 화합물의 제조방법의 일 실시예에 따른 상기 염기와

화학식 4의 화합물과의 몰 비는 1:1 내지 1:2의 범위이며, 반응을 신속히 완료하기 위해 1:1 내지 1:1.5의 몰비가 사용되며, 보다 바람직하게는 1:1.125몰비로 사용될 수 있다. 환원제는 상기 화학식 5의 화합물과의 몰비가 1:1.25 내지 1:6의 범위이며, 바람직하게는 1:1.25 내지 1:5.5몰비로 사용될 수 있으며, 상기 화학식 3의 화합물은 상기 화학식 2의 화합물 1몰에 대하여 1 내지 2몰로 사용될 수 있다.

[41] 또한 본 발명은 본 발명의 일 실시예에 따른 다이실릴아민 화합물을 포함하는 실리콘 함유 박막증착용 조성물을 제공한다.

[42] 또한 본 발명은 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 함유 박막증착용 조성물을 이용하는 실리콘 함유 박막의 제조방법을 제공한다.

[43] 본 발명의 실리콘 함유 박막의 제조방법은 원자층 증착(ALD)법, 기상 증착(CVD)법, 유기금속 화학기상 증착법(MOCVD), 저압 기상 증착법(LPCVD), 플라즈마 강화 기상 증착법 (PECVD) 또는 플라즈마 강화 원자층 증착법(PEALD)으로 수행될 수 있다.

[44] 본 발명의 실리콘 함유 박막의 제조방법은 구체적으로

[45] a) 챔버내에 장착된 기관의 온도를 30 내지 400°C로 유지하는 단계;

[46] b) 수송가스와 상기 제 1항의 실리콘 함유 박막증착용 조성물을 주입하는 단계; 및

[47] c) 반응가스를 주입하여 상기 기관상에 실리콘 함유 박막을 증착시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[48] 본 발명의 실리콘 함유 박막의 제조방법의 일 실시예에 따른 반응가스는 산소(O₂), 오존(O₃), 증류수(H₂O), 과산화수소(H₂O₂), 일산화질소(NO), 아산화질소(N₂O), 이산화질소(NO₂), 암모니아(NH₃), 질소(N₂), 하이드라진(N₂H₄), 아민, 다이아민, 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), C₁ 내지 C₁₂ 포화 또는 불포화 탄화 수소, 수소, 아르곤 및 헬륨에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

발명의 효과

[49] 본 발명의 신규한 다이실릴아민 화합물은 낮은 활성화 에너지를 가짐으로써 반응성이 우수하며, 열적 안정성이 우수하고 휘발성이 높아 실리콘 함유 박막증착용 전구체로 매우 유용하다.

[50] 또한 본 발명의 신규한 다이실릴아민 화합물은 실온 및 취급이 가능한 압력하에서 액체상태로 존재하여 취급이 용이하다.

[51] 본 발명의 실리콘 함유 박막증착용 조성물은 본 발명의 다이실릴아민 화합물을 포함함으로써 높은 증착율로 우수한 스텝 커버리지 등의 물리적, 전기적 특성이 우수하고 순도 및 내구성이 우수한 박막을 제조할 수 있다.

[52] 본 발명의 실리콘 함유 박막의 제조방법 또한 본 발명의 다이실릴아민 화합물을 포함하는 실리콘 함유 박막증착용 조성물을 이용하여 실리콘 함유

박막을 제조함으로써 실리콘 함량이 높고 열적 안정성 및 내구성이 뛰어난 고품질의 실리콘 함유 박막의 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

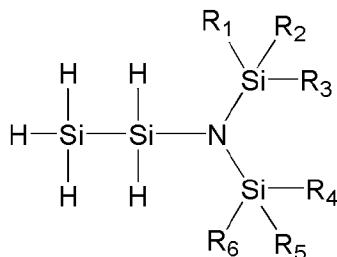
- [53] 도 1은 실시예 1에서 제조된 비스다이메틸실릴 다이실릴 아민의 열무게 분석 결과이고
- [54] 도 2는 실시예 1에서 제조된 비스다이메틸실릴 다이실릴 아민의 증기압측정 결과이고
- [55] 도 3은 실시예 2내지 실시예3에서 제조한 실리콘이 함유된 박막을 적외선 분광계 분석을 통하여 분석한 결과이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [56] 이하 본 발명의 다이실릴아민 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 실리콘 함유 박막증착용 조성물에 대해 상세하게 상술한다.
- [57] 본 명세서에 기재된 "알킬"은 선형, 분지형 및 고리형의 포화, 불포화 탄화수소를 의미하며, 1 내지 7개의 탄소원자 바람직하게는 1 내지 5, 보다 바람직하게는 1 내지 3의 탄소원자를 가지며, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 네오부틸, 펜틸 등을 포함한다.
- [58] 본 명세서에 기재된 "할로젠"은 할로젠족 원소를 나타내며, 예컨대, 플루오로, 클로로, 브로모 및 요오도를 포함한다.
- [59] 본 명세서에 기재된 단독으로 또는 또다른 기의 일부분으로서 용어 "알케닐"은 2 내지 7개의 탄소 원자 및 1개 이상의 탄소 대 탄소 이중 결합을 함유하는 직쇄, 분지쇄 또는 사이클릭 탄화수소 라디칼을 의미한다. 더욱 바람직한 알케닐 라디칼은 2 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 저급 알케닐 라디칼이다. 가장 바람직한 저급 알케닐 라디칼은 2 내지 약 3개의 탄소 원자를 갖는 라디칼이다. 또한 알케닐기는 임의의 이용가능한 부착지점에서 치환될 수 있다. 알케닐 라디칼의 예로는 에테닐, 프로페닐, 알릴, 부테닐 및 4-메틸부테닐이 포함된다. 용어 알케닐 및 저급 알케닐 은 시스 및 트랜스 배향, 또는 대안적으로, E 및 Z 배향을 갖는 라디칼을 포함한다.
- [60] 본 발명은 실리콘 함유 박막 제조의 전구체로 매우 유용한 신규한 다이실릴아민 화합물을 제공하는 것으로, 본 발명의 다이실릴아민 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[61] [화학식 1]

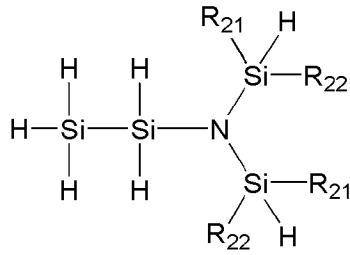
[62]



- [63] (상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_6 은 서로 독립적으로 수소, (C1-C7)알킬 또는 (C2-C7)알케닐이다.)
- [64] 본 발명의 신규한 다이실릴아민 화합물은 질소 원자의 비공유전자쌍이 분자 내 실리콘 원자에게 추가적으로 제공되어 실리콘과 질소 원자의 결합에너지가 증가하고, 질소 원자에 3개의 실리콘 원자가 결합되어 있는 삼각 평면 Si_3N 분자 구조 형태로 낮은 활성화 에너지를 가져 반응성이 뛰어나며, 우수한 열적 안정성을 가진다.
- [65] 또한 본 발명의 신규한 다이실릴아민 화합물은 상온 및 상압에서 액체 형태의 화합물로 뛰어난 휘발성을 가지고 있으며, 분자 내 실리콘 원자의 함량이 높아 우수한 증착율을 나타낼 수 있다.
- [66] 바람직하게 본 발명의 상기 화학식 1에서 R_1 내지 R_6 은 서로 독립적으로 수소, (C1-C5)알킬 또는 (C1-C5)알케닐일 수 있다.
- [67] 보다 바람직하게는 본 발명의 상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [68] [화학식 2]
- [69]
-
- [70] (상기 화학식 2에서, R_{11} 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로 수소, (C1-C7)알킬 또는 (C2-C7)알케닐이다.)
- [71] 본 발명의 상기 화학식 2로 표시되는 신규한 다이실릴아민 화합물은 질소 원자의 비공유전자쌍이 분자 내 실리콘 원자에게 추가적으로 제공되어 실리콘과 질소 원자의 결합에너지가 증가하고, 질소 원자에 3개의 실리콘 원자가 결합되어 있는 삼각 평면 Si_3N 분자 구조 형태를 가질 뿐만 아니라, 양전하의 특성을 가지는 1개 이상의 수소를 포함하고 있는 2개의 실리콘 원자가 결합되어 전자적으로 민감한 Si_2 분자 구조 형태를 가짐으로써 보다 낮은 활성화 에너지를 가져 반응성이 보다 우수하여 높은 증착율로 용이하게 실리콘 함유 박막증착이 가능하다.
- [72] 뿐만 아니라, 열적 안정성도 뛰어나, 내구성이 높으면서도 순도가 우수한 박막을 제조할 수 있다.
- [73] 박막증착용 전구체로 보다 유용하게 사용하기 위한 측면에서 바람직하게는 상기 화학식 2에서 R_{11} 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로 수소, (C1-C5)알킬 또는 (C2-C5)알케닐일 수 있으며, 더욱 좋기로는 수소, (C1-C3)알킬 또는 (C2-C3)알케닐일 수 있다.
- [74] 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 2의 다이실릴 아민 화합물은 하기 화학식 2-1로 표시될 수 있다.

[75] [화학식 2-1]

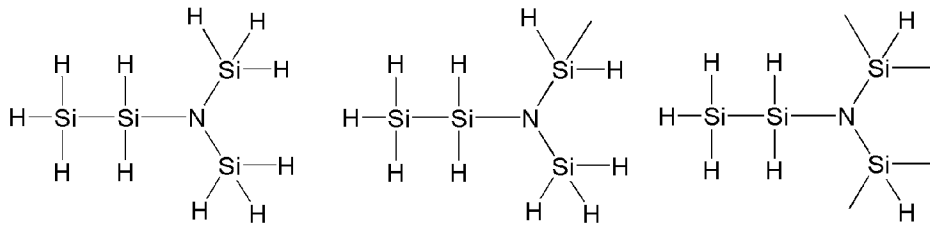
[76]



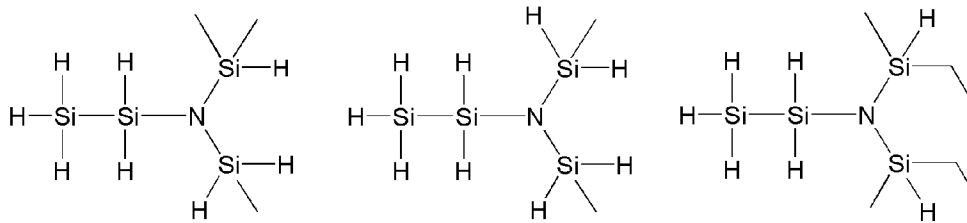
[77] (상기 화학식 2-1에서, R₂₁ 및 R₂₂는 서로 독립적으로 수소, (C1-C7)알킬 또는 (C2-C7)알케닐이다.)

[78] 구체적으로 본 발명의 상기 화학식 1의 다이실릴아민 화합물은 하기 화합물에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

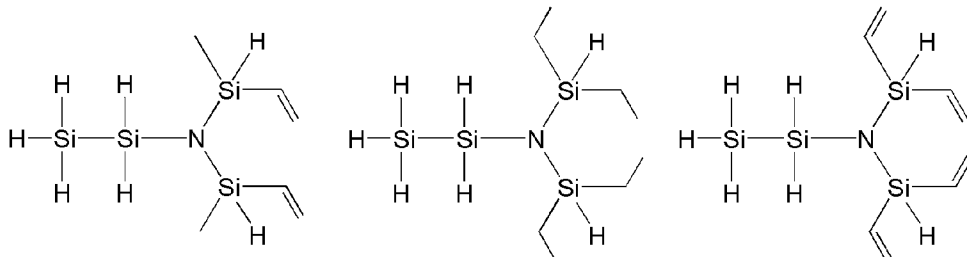
[79]



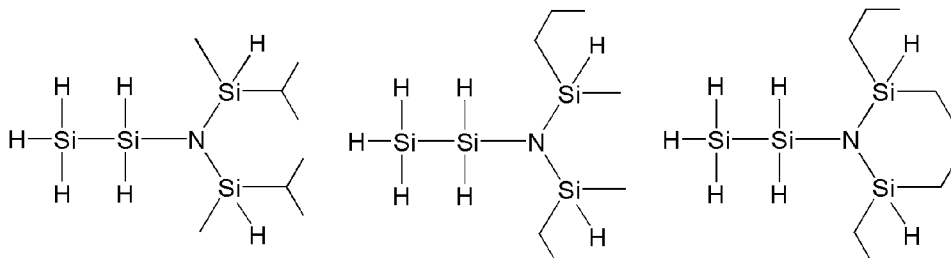
[80]



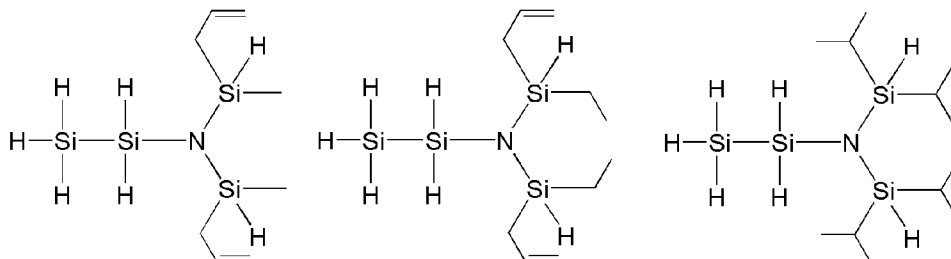
[81]



[82]



[83]

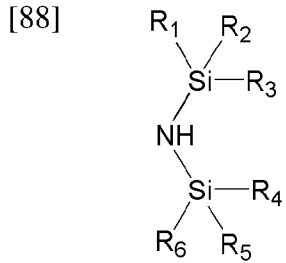


[84] 또한 본 발명은 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1의 화합물의 제조방법을 제공하는 것으로 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1로 표시되는 다이실릴아민 화합물을,

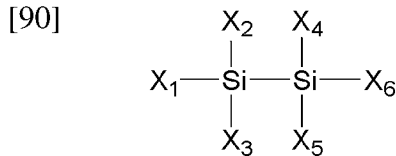
[85] 염기 존재 하에 하기 화학식 3의 화합물과 하기 화학식 4의 화합물을 반응시켜 화학식 5의 화합물을 제조하는 단계; 및

[86] 환원제 존재 하에 하기 화학식 5의 화합물을 환원시켜 하기 화학식 1의 다이실릴아민 화합물을 제조하는 단계;를 포함하여 제조된다.

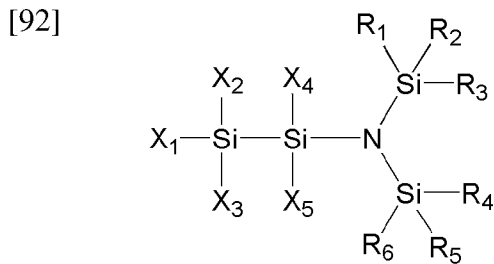
[87] [화학식 3]



[89] [화학식 4]



[91] [화학식 5]



[93] (상기 화학식 3 내지 5에서, R₁ 내지 R₆은 서로 독립적으로 수소, (C1-C7)알킬 또는 (C2-C7)알케닐이며;

[94] X₁ 내지 X₆은 서로 독립적으로 할로젠이다.)

[95] 본 발명의 다이실릴아민 화합물의 제조방법의 일 실시예에 따른 염기는 본 발명의 기술분야에서 당업자가 인식하는 범위의 것이라도 모두 가능하나, 바람직하게 트리(C1-C5)알킬아민 또는 피리딘일 수 있으며, 구체적으로 트리메틸아민, 트리에틸아민, 피리딘 등을 일례로 들 수 있고, 염기와 화학식 4의 화합물과의 몰 비는 1:1 내지 1:2의 범위이며, 반응을 신속히 완료하기 위해 1:1 내지 1:1.5의 몰비가 사용되며, 보다 바람직하게는 1:1.25몰비로 사용될 수 있다.

[96] 본 발명의 다이실릴아민 화합물의 제조방법의 일 실시예에 따른 상기 환원제는 제한이 있는 것은 아니나, 바람직하게 LiAlH₄, NaBH₄ 또는 MH(여기서, M는

- 알칼리 금속이다.)일 수 있으며, 상기 알칼리 금속은 Li, Na 또는 K일 수 있다.
- [97] 본 발명의 환원제는 상기 화학식 5의 화합물과의 몰비가 1 : 1.25 내지 1 : 6의 범위이며, 바람직하게는 1 : 1.25 내지 1 : 5.5 몰비로 사용될 수 있으며, 상기 화학식 3의 화합물은 상기 화학식 2의 화합물 1몰비에 대하여 1 내지 2몰비, 바람직하게는 1 내지 1.5몰비로 사용될 수 있다.
- [98] 본 발명의 제조방법에서 사용되는 용매는 통상의 유기용매이면 모두 가능하나, 헥산, 펜탄, 다이클로로메탄(DCM), 다이클로로에탄(DCE), 톨루엔(Toluene), 아세토나이트릴(MeCN), 니트로 메탄(Nitromethane), 테트라하이드로퓨란(THF), *N,N*-다이메틸 포름아마이드 (DMF), 테트라에틸렌글리콜다이메틸에탄 및 *N,N*-다이메틸아세트아마이드(DMA), 폴리에테르(Diglyme, Triglyme 및/또는 Tetraglyme) 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [99] 반응온도는 통상의 유기합성에서 사용되는 온도에서 사용가능하나, 반응물질 및 출발물질의 양에 따라 달라질 수 있으며, NMR 등을 통하여 출발물질이 완전히 소모됨을 확인한 후 반응을 완결시키도록 한다. 반응이 완결되면 추출과정 후 감압 하에서 용매를 증류시킨 후 관 크로마토그래피 등의 통상적인 방법을 통하여 목적물을 분리 정제할 수도 있다.
- [100] 또한 본 발명은 본 발명의 일 실시예에 따른 다이실릴아민 화합물을 포함하는 실리콘 함유 박막증착용 조성물을 제공한다.
- [101] 본 발명의 실리콘 함유 박막증착용 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 다이실릴아민 화합물을 전구체로 반드시 포함하되, 다이실릴아민 화합물을 하나이상 포함할 수 있으며, 실리콘 함유 박막증착용 조성물 내의 다이실릴아민 화합물의 함량은 박막의 성막조건 또는 박막의 두께, 특성 등을 고려하여 당업자가 인식할 수 있는 범위내로 포함될 수 있음은 물론이다.
- [102]
- [103] 또한 본 발명은 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 함유 박막증착용 조성물을 이용하는 실리콘 함유 박막의 제조방법을 제공한다.
- [104] 본 발명의 실리콘 함유 박막의 제조방법은 상온에서 액체이며, 휘발성이 높고 열적 안정성이 우수한 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1로 표시되는 다이실릴아민 화합물을 전구체로 포함하는 실리콘 함유 박막증착용 조성물을 이용함으로써 취급이 용이하고, 다양한 박막의 제조가 가능할 뿐만 아니라 높은 실리콘 함량으로 증착율이 높고, 우수한 스텝 커버리지를 가지는 순도 높은 박막을 제조할 수 있다.
- [105] 본 발명의 실리콘 함유 박막의 제조방법은 본 기술분야에서 당업자가 인식할 수 있는 범위내에서 가능한 방법이라면 모두 가능하나, 바람직하게 원자층 증착(ALD)법, 기상 증착(CVD)법, 유기금속 화학기상 증착법(MOCVD), 저압 기상 증착법(LPCVD), 플라즈마 강화 기상 증착법 (PECVD) 또는 플라즈마 강화 원자층 증착법(PEALD)으로 수행될 수 있으며, 보다 바람직하게는 플라즈마

강화 원자층 증착법(PEALD) 또는 플라즈마 강화 기상 증착법 (PECVD)일 수 있다.

- [106] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 함유 박막의 제조방법은 구체적으로
- [107] a) 챔버내에 장착된 기관의 온도를 30 내지 400°C로 유지하는 단계;
- [108] b) 수송가스와 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 함유 박막증착용 조성물을 주입하는 단계; 및
- [109] c) 반응가스를 주입하여 상기 기관상에 실리콘 함유 박막을 증착시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [110] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 함유 박막을 플라즈마 강화 원자층 증착법(PEALD) 또는 플라즈마 강화 기상 증착법 (PECVD)으로 수행할 시 a) 단계 후 플라즈마를 발생시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [111] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 함유 박막의 제조방법은 목적하는 박막의 구조 또는 열적 특성에 따라 증착 조건이 조절될 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따른 증착 조건으로는 다이실릴아민 화합물을 함유하는 실리콘 함유 박막증착용 조성물의 투입 유량, 반응가스, 운반 가스의 투입 유량, 압력, RF 파워, 기관 온도 등이 예시될 수 있으며, 이러한 증착 조건의 비한정적인 일예로는 실리콘 함유 박막증착용 조성물의 투입 유량은 10 내지 1000 cc/min, 운반가스는 10 내지 1000 cc/min, 반응가스의 유량은 1 내지 1000 cc/min, 압력은 0.5 내지 10 torr, RF 파워는 200 내지 1000 W 및 기관 온도는 30 내지 400 °C 범위에서 조절될 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다.
- [112] 본 발명의 실리콘 함유 박막의 증착방법은 본 발명의 일 실시예에 따른 다이실릴아민 화합물을 전구체로 포함하는 실리콘 함유 박막증착용 조성물을 사용함으로써 낮은 기관온도, 30 내지 200 °C, 보다 더 낮은 온도인 30 내지 100 °C에서도 박막을 형성할 수 있어 매우 경제적이며, 상업적으로 적용에 매우 유리하다.
- [113] 본 발명의 실리콘 함유 박막의 제조방법에서 사용되는 반응가스는 한정이 있는 것은 아니나, 산소(O₂), 오존(O₃), 증류수(H₂O), 과산화수소(H₂O₂), 일산화질소(NO), 아산화질소(N₂O), 이산화질소(NO₂), 암모니아(NH₃), 질소(N₂), 하이드라진(N₂H₄), 아민, 디아민, 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), C₁ 내지 C₁₂ 포화 또는 불포화 탄화 수소, 수소, 아르곤 및 헬륨에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 수송가스는 아르곤, 헬륨 및 질소에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [114] 본 발명의 일 실시예에 따른 실리콘 함유 박막의 제조방법에 사용되는 기관은 Si, Ge, SiGe, GaP, GaAs, SiC, SiGeC, InAs 및 InP중 하나 이상의 반도체 재료를 포함하는 기관; SOI(Silicon On Insulator)기관; 석영 기관; 또는 디스플레이용 유리 기관; 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, PolyEthylene Terephthalate), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN, PolyEthylene Naphthalate), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, Poly Methyl MethAcrylate), 폴리카보네이트(PC,

PolyCarbonate), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에스테르(Polyester) 등의 가요성 플라스틱 기판; 일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[115] 또한 상기 실리콘 함유 박막은 상기 기판에 직접 박막을 형성하는 것 이외, 상기 기판과 상기 실리콘 함유 박막 사이에 다수의 도전층, 유전층 또는 절연층 등이 형성될 수도 있다.

[116]

[117] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의 할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.

[118] 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시 예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적인 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있음을 이해하여야 한다.

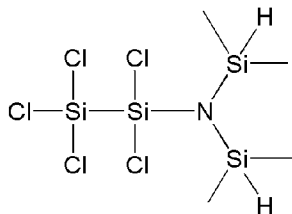
[119] 또한 이하 모든 실시예는 상용화된 샤워헤드 방식의 200 mm 매엽식(single wafer type) ALD 장비(CN1, Atomic Premium)를 사용하여 공지된 플라즈마 강화 원자층 증착법(PEALD)을 이용하여 수행하였다. 또한 상용화된 샤워헤드 방식의 200 mm 매엽식(single wafer type) CVD(PECVD) 장비(CN1, Atomic Premium)로 공지된 플라즈마 기상화학 증착법을 이용하여 수행 가능하다.

[120] 증착된 실리콘 함유 박막은 엘립소미터(Ellipsometer, M2000D, Woollam) 및 투과 전자 현미경 (Transmission Electron Microscope)을 통하여 두께를 측정하고, 적외선 분광기(Infrared Spectroscopy, IFS66V/S & Hyperion 3000, Bruker Optiks), X-선 광전자 분광분석기(X-ray photoelectron spectroscopy) 및 이차 이온 질량 분석법(Secondary Ion Mass Spectrometer, SIMS)을 이용하여 그 조성을 분석 하였다.

[121] [실시예 1] 비스다이메틸실릴 다이실릴 아민의 제조

[122] 1단계: 비스다이메틸실릴 펜타클로로다이실릴 아민의 제조

[123]



[124] 무수 분위기 및 비활성 분위기 하에서 건조된 5L 서스 반응기에 헥사클로로다이실란 (Si_2Cl_6) 2000g(7.44mol)과 유기용매 노말 펜탄 2500mL를 넣고 교반하면서 트리에틸아민 ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$) 752.7g(7.44mol)을 -20°C 를 유지하면서 천천히 첨가하였다. 첨가가 완료된 후 다시 테트라메틸 다이실라잔 ($((\text{CH}_3)_2\text{SiH})_2\text{NH}$) 991.8g(7.44mol)을 -20°C 를 유지하면서 천천히 첨가하였다.

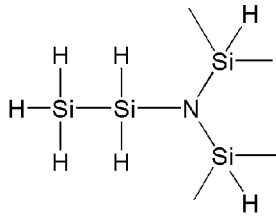
첨가가 완료된 반응 용액을 서서히 상온으로 승온하여 25°C를 유지하면서 6시간 교반 시켰다. 반응이 종료된 반응 혼합물을 여과하여 생성된 흰색의 고체를 제거한 후 여과액을 얻은 후 이 여과액을 감압하에서 용매를 제거하여 비스다이메틸실릴 펜타클로로다이실릴 아민 $((\text{CH}_3)_2\text{SiH})_2\text{NSi}(\text{Cl})_2\text{SiCl}_3$ 2448.9g (6.70mol)을 수율 90%로 수득하였다.

[125] $^1\text{H NMR}$ (in C_6D_6): δ 0.2 (d, 12H, $((\text{CH}_3)_2\text{SiH})_2\text{NSi}(\text{Cl})_2\text{Si}(\text{Cl})_3$), δ 4.68(m, 2H, $((\text{CH}_3)_2\text{SiH})_2\text{NSi}(\text{Cl})_2\text{Si}(\text{Cl})_3$)

[126]

[127] 2단계: 비스다이메틸실릴 다이실릴 아민의 제조

[128]



[129] 무수 분위기 및 비활성 분위기 하에서 건조된 20L 서스 반응기에 유기용매 테트라에틸렌글리콜다이메틸에테르 (TEGDME) 4300ml를 넣고 교반하면서 리튬알루미늄하이드라이드 (LiAlH_4) 350.7g(9.24mol)를 -10°C를 유지하면서 천천히 첨가하였다. 첨가가 완료된 후 다시 비스다이메틸실릴 펜타클로로다이실릴 아민 $((\text{CH}_3)_2\text{SiH})_2\text{NSi}(\text{Cl})_2\text{SiCl}_3$ 2448.9g (6.70mol) 를

[130] -10°C로 유지하면서 천천히 첨가하였다. 첨가가 완료된 반응 용액을 -10°C를 유지하면서 20시간 교반 시켰다. 반응이 종료된 반응 혼합물을 여과하여 생성된 흰색의 고체를 제거한 후 여과액을 얻은 후 이 여과액을 감압하에서 용매를 제거하고, 감압 증류를 통하여 비스다이메틸실릴 다이실릴 아민 $((\text{CH}_3)_2\text{SiH})_2\text{NSi}(\text{H})_2\text{SiH}_3$ 712.8g (3.68mol)을 수율 55%로 수득하였다.

[131] $^1\text{H NMR}$ (in C_6D_6): δ 0.16 (d, 12H, $((\text{CH}_3)_2\text{SiH})_2\text{NSi}(\text{H})_2\text{SiH}_3$), δ 4.81 (m, 2H, $((\text{CH}_3)_2\text{SiH})_2\text{NSi}(\text{H})_2\text{SiH}_3$), δ 4.62 (m, 2H, $((\text{CH}_3)_2\text{SiH})_2\text{NSi}(\text{H})_2\text{SiH}_3$), δ 3.26 (m, 3H, $((\text{CH}_3)_2\text{SiH})_2\text{NSi}(\text{H})_2\text{SiH}_3$)

[132] 도 1에 제조된 비스다이메틸실릴 다이실릴 아민의 열무게 분석 결과를 나타내었으며, 도 2에 증기압측정 결과를 나타내었다. 도 1 및 도 2에서 보이는 바와 같이 본 발명의 실시예 1에서 제조된 비스다이메틸실릴 다이실릴 아민이 열안정성이 우수하면서도 낮은 증기압을 가져 휘발성이 높은 것을 알 수 있다.

[133]

[134] [실시예 2] 비스다이메틸실릴 다이실릴 아민을 이용하여 플라즈마 강화 원자층 증착법(PEALD)에 의한 실리콘 산화 박막의 제조

[135] 공지된 플라즈마 강화 원자층 증착법(PEALD)을 이용하는 통상적인 플라즈마 강화 원자층 증착(PEALD) 장치에서 실리콘 산화막을 제조하기 위해 본 발명의 실시예 1에서 제조된 비스다이메틸실릴 다이실릴 아민을 이용하였다. 반응 가스로는 플라즈마와 함께 아산화질소를 사용하였고 불활성 기체인 질소는

퍼지 목적으로 사용하였다. 반응가스 및 플라즈마 시간 0.5 초에서 성막을 실시하였다. 하기 표 1에 구체적인 실리콘 산화 박막 증착 방법을 나타내었다.

[136] 증착한 박막은 엘립소미터(Ellipsometer)를 통하여 두께를 측정하였고, 적외선 분광광도계를 이용하여 실리콘 산화 박막 형성을 분석하였으며, X-선 광전자 분광기를 이용하여 실리콘 산화 박막의 조성을 분석하였다. 이하 표3에 구체적인 실리콘 산화 박막의 분석 결과를 나타내었고, 도6에 적외선 분광계를 통하여 증착된 막을 분석한 결과를 나타내었다.

[137]

[138] [실시에 3] 비스다이메틸실릴 다이실릴 아민을 이용하여 플라즈마 화학 증착법(PECVD)에 의한 실리콘 산화 박막의 제조

[139] 공지된 플라즈마 화학 증착법(PECVD)을 이용하는 통상적인 플라즈마 강화 원자층 증착(PEALD) 장치에서 실리콘 산화막을 제조하기 위해 본 발명의 실시예 1 에서 제조된 비스다이메틸실릴 다이실릴 아민을 이용하여 성막하였다. 반응 가스로는 플라즈마와 함께 아산화질소를 사용하였다. 표 2에 구체적인 실리콘 산화 박막 증착 방법을 나타내었다.

[140] 증착한 박막은 엘립소미터(Ellipsometer)를 통하여 두께를 측정하였고, 적외선 분광광도계를 이용하여 실리콘 산화 박막 형성을 분석하였으며, X-선 광전자 분광기를 이용하여 실리콘 산화 박막의 조성을 분석하였다. 이하 표 3에 구체적인 실리콘 산화 박막의 분석 결과를 나타내었고, 도6에 적외선 분광계를 통하여 증착된 막을 분석한 결과를 나타내었다.

[141]

[표1] 플라즈마 강화 원자층 증착법에 의한 실리콘 산화물 박막 증착조건

	기 관 온 도(°C)	전구체		퍼지		반응가스및 플라즈마			반응가스퍼 지		증 착 횟 수	공정 시간(sec)
		가열 온도 (°C)	주입 시간 (sec)	유량(s ccm)	시간(sec)	유량(s ccm)	RF파 워(W)	시간(sec)	유량(s ccm)	시간(sec)		
실 시 예2	50	29	0.1	600	0.4	300	400	0.5	300	0.1	150	165

[142] [표2]

플라즈마 화학 증착법에 의한 실리콘 산화물 박막 증착조건

	기판 온도(°C)	전구체		반응가스및 플라즈마			증착횟수	공정시간(sec)
		가열온도(°C)	주입시간(sec)	유량(sccm)	RF파워(W)	시간(sec)		
실시예3	90	8	60	1000	300	60	1	60

[143] [표3]

실리콘 산화물 박막의 특성평가

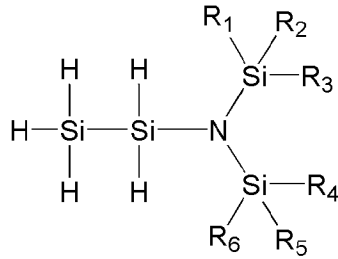
	증착속도 (Å/cycle)	박막두께 (Å)	굴절률	O/Si조성비
실시예2	1.95	300	1.48	1.85
실시예3	1208	6042	1.43	1.77

[144] 표 3에서 보이는 바와 같이 본 발명의 비스다이메틸실릴 다이실릴 아민을 전구체로 포함하는 실리콘 함유 박막증착용 조성물을 사용하여 제조된 실리콘 산화막이 실시예 2 및 실시예 3의 결과로 보아 우수한 증착속도를 가지면서도 고품질의 실리콘 산화막이 제조됨을 확인 할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 다이실릴아민 화합물:

[화학식 1]

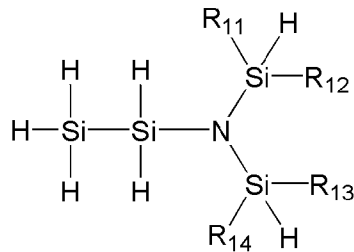


상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆은 서로 독립적으로 수소, C1-C7알킬 또는 C2-C7알케닐이다.

[청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 화학식 1에서 R₁ 내지 R₆은 서로 독립적으로 수소, C1-C5알킬 또는 C1-C5알케닐인 다이실릴아민 화합물.

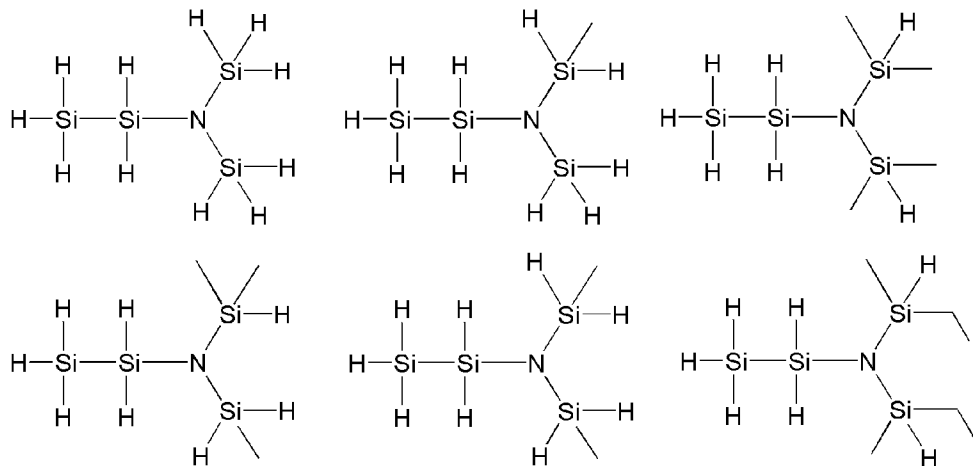
[청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 화학식 1은 하기 화학식 2로 표시되는 다이실릴아민 화합물:

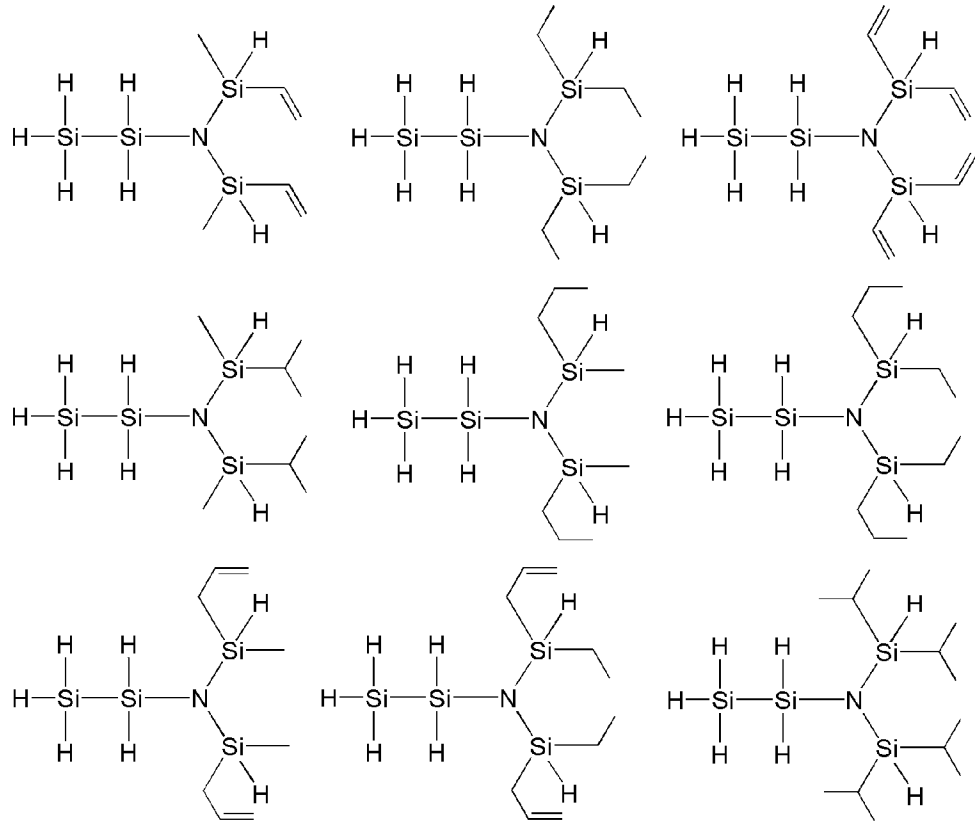
[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R₁₁ 내지 R₁₄는 서로 독립적으로 수소, C1-C7알킬 또는 C2-C7알케닐이다.

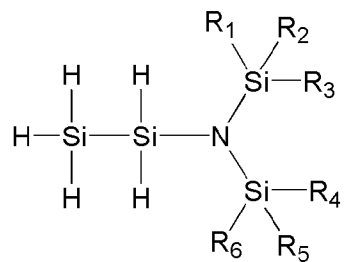
[청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 화학식 1의 다이실릴아민 화합물은 하기 화합물에서 선택되는 것인 다이실릴아민 화합물.



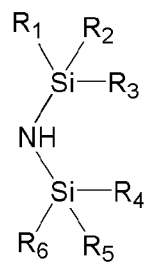


[청구항 5] 염기 존재 하에 하기 화학식 3의 화합물과 하기 화학식 4의 화합물을 반응시켜 화학식 5의 화합물을 제조하는 단계; 및 환원제 존재 하에 하기 화학식 5의 화합물을 환원시켜 하기 화학식 1의 다이실릴아민 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 다이실릴아민 화합물의 제조방법.

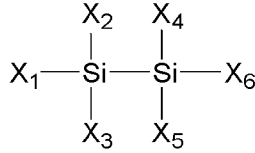
[화학식 1]



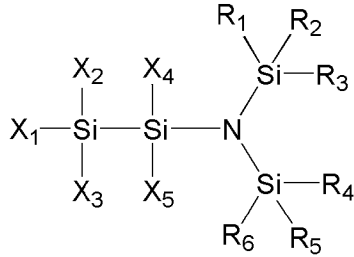
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



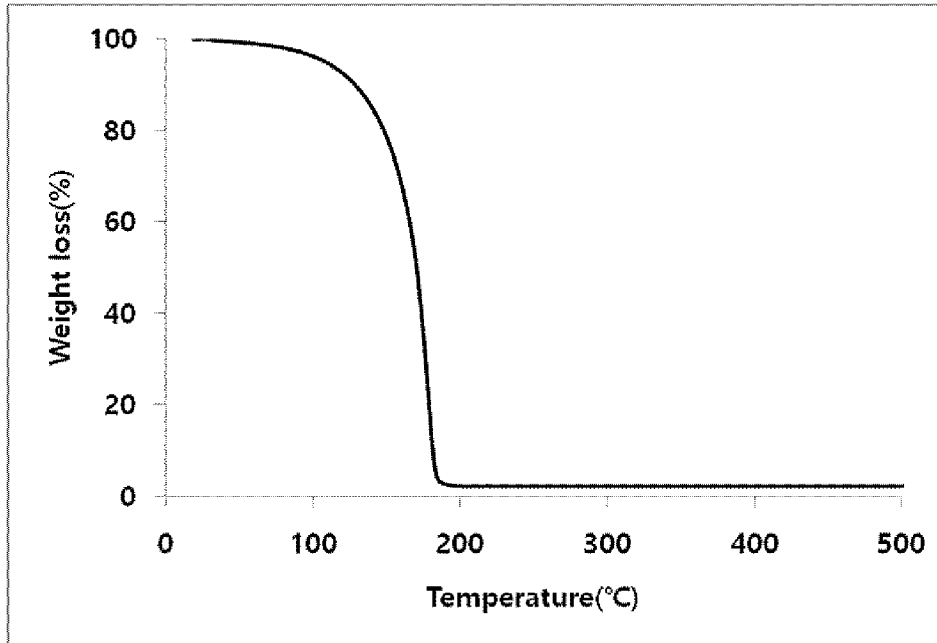
상기 화학식 1 및 화학식 3 내지 5에서, R₁ 내지 R₆은 서로 독립적으로 수소, C1-C7알킬 또는 C2-C7알케닐이며;

X₁ 내지 X₆은 서로 독립적으로 할로젠이다.

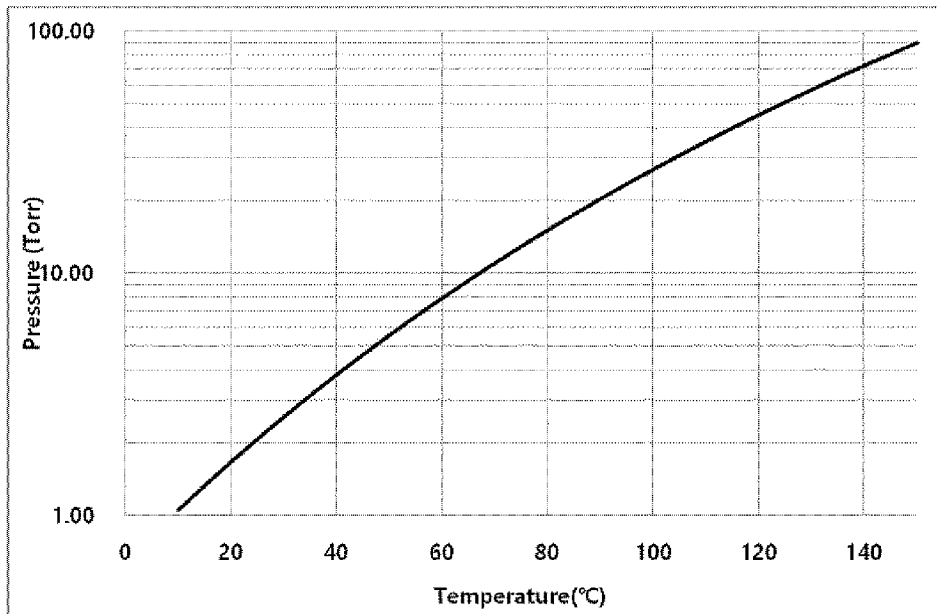
- [청구항 6] 제 5항에 있어서,
상기 염기는 트리C1-C5알킬아민 또는 피리딘이며,
상기 환원제는 LiAlH₄, NaBH₄, MH이며, 상기 M은 알칼리 금속인
다이실릴아민 화합물의 제조방법.
- [청구항 7] 제 5항에 있어서,
상기 염기와 상기 화학식 4의 화합물은 1:1 내지 1:2몰비로 사용되며,
상기 환원제와 상기 화학식 5의 화합물은 1:1.25 내지 1:6.0몰비로
사용되는 것인 다이실릴아민 화합물의 제조방법.
- [청구항 8] 제 5항에 있어서
상기 화학식 4의 화합물은 상기 화학식 3의 화합물 1몰에 대하여 1몰 내지
2몰로 사용되는 다이실릴아민 화합물의 제조방법.
- [청구항 9] 제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항의 다이실릴아민 화합물을
포함하는 실리콘 함유 박막증착용 조성물.
- [청구항 10] 제 9항의 실리콘 함유 박막증착용 조성물을 이용하는 실리콘 함유 박막의
제조방법.
- [청구항 11] 제 10항에 있어서,
상기 제조 방법은 원자층 증착법, 기상 증착법, 유기금속 화학기상
증착법, 저압 기상 증착법, 플라즈마 강화 기상 증착법 또는 플라즈마
강화 원자층 증착법으로 수행되는 실리콘 함유 박막의 제조방법.
- [청구항 12] 제 10항에 있어서, 상기 제조방법은,
a) 챔버내에 장착된 기판의 온도를 30 내지 400°C로 유지하는 단계;
b) 수송가스와 상기 제 9항의 실리콘 함유 박막증착용 조성물을 주입하는
단계; 및
c) 반응가스를 주입하여 상기 기판상에 실리콘 함유 박막을 증착시키는

단계;를 포함하는 실리콘 함유 박막의 제조방법.
[청구항 13] 제 12항에 있어서,
상기 반응가스는 산소, 오존, 증류수, 과산화수소, 일산화질소,
아산화질소, 이산화질소, 암모니아, 질소, 하이드라진, 아민, 디아민,
일산화탄소, 이산화탄소, C₁ 내지 C₁₂ 포화 또는 불포화 탄화 수소, 수소,
아르곤 및 헬륨에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 제조 방법.

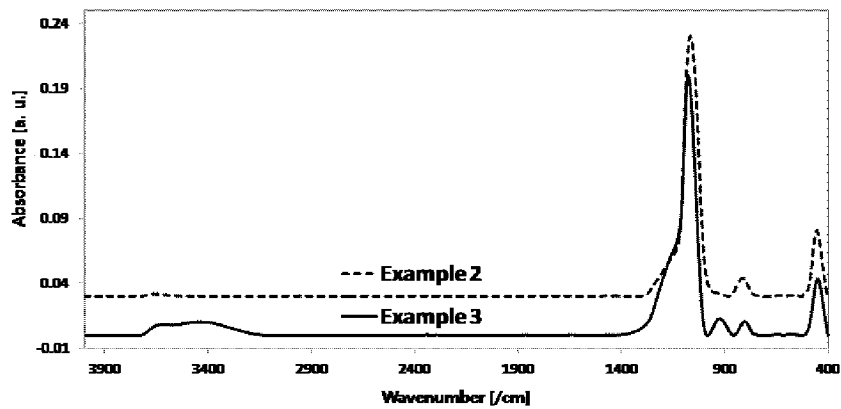
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/004553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 7/10(2006.01)i, C23C 16/455(2006.01)i, C23C 16/24(2006.01)i, C23C 16/30(2006.01)i, C23C 16/32(2006.01)i, C23C 16/34(2006.01)i, C23C 16/36(2006.01)i, C23C 16/40(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; H01L 21/205; C07F 7/08; H01L 21/318; H01L 21/31; C23C 16/455; C23C 16/24; C23C 16/30; C23C 16/32; C23C 16/34; C23C 16/36; C23C 16/40

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: disilylamine, base, reduction, thin film deposition, silicon containing precursor, silicon containing thin film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	STUGER, H. et al., "Aminochlorodisilanes: Precursors to Multifunctionalized Disilane Derivatives", Journal of Organometallic Chemistry, 1997, vol. 547, pages 227-233 See abstract; pages 227, 230, 231; table 1; formula 1.	1-4
Y		5-11
Y	KR 10-2017-0026426 A (DNF CO., LTD.) 08 March 2017 See claim 3; paragraphs [0001], [0005], [0006], [0054], [0079], [0080]; table 1.	5-11
A	KR 10-2014-0133597 A (APPLIED MATERIALS, INC.) 19 November 2014 See the entire document.	1-11
A	US 2006-0051975 A1 (MISRA, A. et al.) 09 March 2006 See the entire document.	1-11
A	US 2005-0196970 A1 (MISRA, A. et al.) 08 September 2005 See the entire document.	1-11



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

31 JULY 2018 (31.07.2018)

Date of mailing of the international search report

31 JULY 2018 (31.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/004553

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: **13**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claim 13 refers to claim 12 violating PCT Rule 6.4(a), and thus claim 13 is unclear.

3. Claims Nos.: **12**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/004553

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0026426 A	08/03/2017	CN 106029680 A	12/10/2016
		JP 2017-507909 A	23/03/2017
		JP 2018-035180 A	08/03/2018
		JP 6253789 B2	27/12/2017
		KR 10-1720017 B1	27/03/2017
		KR 10-1857478 B1	15/05/2018
		KR 10-2015-0083021 A	16/07/2015
		US 2016-0333030 A1	17/11/2016
		WO 2015-105337 A1	16/07/2015
		KR 10-2014-0133597 A	19/11/2014
US 8871656 B2	28/10/2014		
WO 2013-133942 A1	12/09/2013		
US 2006-0051975 A1	09/03/2006	NONE	
US 2005-0196970 A1	08/09/2005	JP 2006-016641 A	19/01/2006
		JP 2007-526399 A	13/09/2007
		JP 5048476 B2	17/10/2012
		US 2006-0084281 A1	20/04/2006
		US 2007-0190807 A1	16/08/2007
		US 7098150 B2	29/08/2006
		US 7482286 B2	27/01/2009
WO 2005-093126 A1	06/10/2005		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07F 7/10(2006.01)i, C23C 16/455(2006.01)i, C23C 16/24(2006.01)i, C23C 16/30(2006.01)i, C23C 16/32(2006.01)i, C23C 16/34(2006.01)i, C23C 16/36(2006.01)i, C23C 16/40(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07F 7/10; H01L 21/205; C07F 7/08; H01L 21/318; H01L 21/31; C23C 16/455; C23C 16/24; C23C 16/30; C23C 16/32; C23C 16/34; C23C 16/36; C23C 16/40 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: 다이실릴아민, 염기, 환원, 박막 증착, 실리콘 함유 전구체, 실리콘 함유 박막		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	Stuger, H. 등, "Aminochlorodisilanes: precursors to multifunctionalized disilane derivatives", Journal of Organometallic Chemistry, 1997, 547권, 페이지 227-233 초록; 페이지 227, 230, 231; 표 1; 도식 1 참조.	1-4
Y		5-11
Y	KR 10-2017-0026426 A ((주)디엔에프) 2017.03.08 청구항 3; 단락 [0001], [0005], [0006], [0054], [0079], [0080]; 표 1 참조.	5-11
A	KR 10-2014-0133597 A (어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드) 2014.11.19 전체 문헌 참조.	1-11
A	US 2006-0051975 A1 (MISRA, A. 등) 2006.03.09 전체 문헌 참조.	1-11
A	US 2005-0196970 A1 (MISRA, A. 등) 2005.09.08 전체 문헌 참조.	1-11
<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 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2018년 07월 31일 (31.07.2018)	국제조사보고서 발송일 2018년 07월 31일 (31.07.2018)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 남의호 전화번호 +82-42-481-5580	

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. 청구항: 13
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 제13항은 PCT 규칙 6.4(a)을 위반한 청구항 제12항을 인용하는 항이므로 청구범위가 명확하지 않습니다.

3. 청구항: 12
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.

2. 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.

3. 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

4. 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0026426 A	2017/03/08	CN 106029680 A	2016/10/12
		JP 2017-507909 A	2017/03/23
		JP 2018-035180 A	2018/03/08
		JP 6253789 B2	2017/12/27
		KR 10-1720017 B1	2017/03/27
		KR 10-1857478 B1	2018/05/15
		KR 10-2015-0083021 A	2015/07/16
		US 2016-0333030 A1	2016/11/17
		WO 2015-105337 A1	2015/07/16
KR 10-2014-0133597 A	2014/11/19	US 2014-0051264 A1	2014/02/20
		US 8871656 B2	2014/10/28
		WO 2013-133942 A1	2013/09/12
US 2006-0051975 A1	2006/03/09	없음	
US 2005-0196970 A1	2005/09/08	JP 2006-016641 A	2006/01/19
		JP 2007-526399 A	2007/09/13
		JP 5048476 B2	2012/10/17
		US 2006-0084281 A1	2006/04/20
		US 2007-0190807 A1	2007/08/16
		US 7098150 B2	2006/08/29
		US 7482286 B2	2009/01/27
WO 2005-093126 A1	2005/10/06		