



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월10일
(11) 등록번호 10-1306810
(24) 등록일자 2013년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 11/00 (2006.01) C23C 16/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0049225
(22) 출원일자 2012년05월09일
심사청구일자 2012년05월09일
(56) 선행기술조사문헌
Appl. Organometal. Chem., 2008, vol.22,
pp.676-683
Chem. Mater. 2003, vol.15, pp.2454-2462

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
박보근
강원도 원주시 명륜동 480 단구아파트 208-101
정택모
대전광역시 유성구 관평동 672 대덕테크노밸리아
파트 610동 2101호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

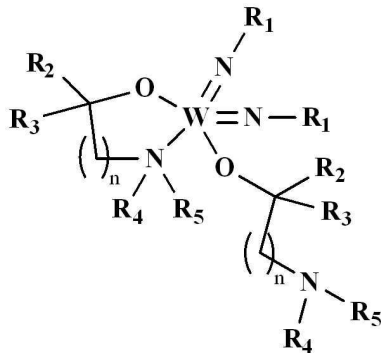
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 신규의 텅스텐 아미노알콕사이드 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 박막을 형성하는 방법

(57) 요약

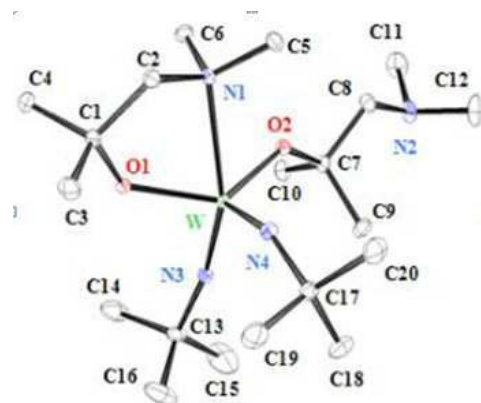
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 화합물에 관한 것으로, 상기 텅스텐 화합물은 열적으로 안정하고 휘발성이 높기 때문에 이를 이용하여 쉽게 양질의 텅스텐을 포함하는 박막을 제조할 수 있다.

[화학식 1]



(상기 식에서, R₁은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, R₂, R₃는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 C1-C10의 플루오르화 알킬기이며, R₄, R₅는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, n은 1 내지 3이다.)

대표도 - 도1



(72) 발명자

김창균

대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 109-1603

전동주

대전광역시 유성구 신성동 140-6번지

안기석

대전광역시 유성구 관평동 테크노밸리 909동 902호

이선숙

대전광역시 중구 태평2동 버드네2단지 206-2002

여소정

대전광역시 유성구 봉명동 566-24번지 금호빌라 102호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011K000604
 부처명 교육과학기술부
 연구사업명 미래기반기술개발사업
 연구과제명 CVD/ALD 공정에 적합한 목적지향형 분자 전구체 설계 및 합성
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2011.07.01 ~ 2012.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

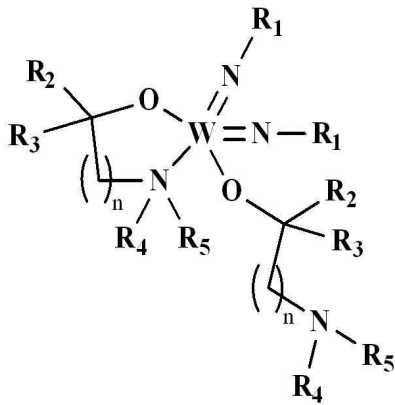
과제고유번호 KK-1202-D0
 부처명 산업기술연구회
 연구사업명 기관고유사업
 연구과제명 정보전자 산업용 전구체 개발
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 화합물:

[화학식 1]



(상기 식에서, R₁은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, R₂, R₃는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 C1-C10의 플루오르화 알킬기이며, R₄, R₅는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, n은 1 내지 3이다.)

청구항 2

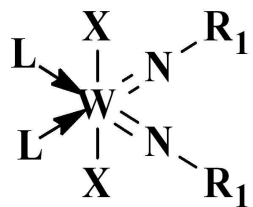
청구항 1에 있어서,

상기 R₁은 t-부틸이고, R₂, R₃는 서로 독립적으로 CH₃, CF₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃로부터 선택되고, 상기 R₄, R₅는 서로 독립적으로 CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 텅스텐 화합물.

청구항 3

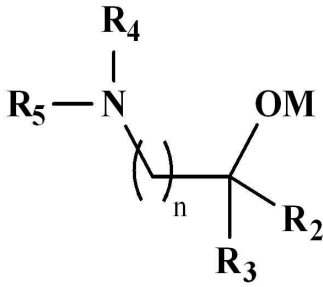
하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 것을 포함하는, 청구항 1에 따른 화학식 1로 표시되는 텅스텐 화합물의 제조방법:

[화학식 2]



(상기 식에서, R₁은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, X는 할로젠 원자이고, L은 아민 또는 포스핀이다.)

[화학식 3]



(상기 식에서, M은 Li, Na 또는 K이며, R₂, R₃는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 C1-C10의 플루오르화 알킬기이며, R₄, R₅는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, n은 1 내지 3이다.)

청구항 4

청구항 1의 텅스텐 화합물을 이용하여 텅스텐을 포함하는 박막을 성장시키는 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

박막 성장 공정이 화학기상증착법(CVD) 또는 원자층증착법(ALD)에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규의 텅스텐 화합물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 열적으로 안정하면서 휘발성이 높은 텅스텐 화합물 및 이의 제조방법, 그리고 이를 이용하여 텅스텐을 포함하는 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 텅스텐 산화물(WO_x)은 일반적으로 전기적 변색장치(electrochromic) 윈도우와 디스플레이에 사용되는 색체층이다. 이러한 장치의 성공적인 상용화는 빠른 속도와 낮은 비용으로 넓은 영역을 매우 균일한 두께와 재료의 특성을 살리며 증착해야 한다. 이러한 목표를 달성하기 위해 대기압 화학기상증착(atmospheric pressure chemical vapor deposition process)을 사용한다. 새로운 액체 텅스텐 전구체(RNCW(CO)₅, R = 1-methylbutylisocyanide, n-pentylisocyanide)는 충분한 휘발성, 200-300 °C 의 기판 온도에서 산소와의 반응성, 상온에서 공기, 물과 잘 반응하지 않고 낮은 점도의 특성을 가져 이 공정에 적합하다고 증명되었다. [참고문헌: Thin solid films 2001, vol. 392, no. 2, pp. 231-235]

[0003] 텅스텐 옥사이드 박막의 증착 방법으로는 열증발법(thermal evaporation), 저압화학기상증착법(low-pressure chemical vapor deposition (LP-CVD)), 졸-겔법(sol-gel), 플라즈마화학기상증착법(plasma-enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD)), 분무열분해법(spray pyrolysis), 레이저증착법(pulsed laser deposition) 등이 있다. 종래의 기술에서는, US 공개특허 제20050031786호 등과 같이, 텅스텐 옥사이드 박막의 화학기상증착(CVD)을 사용하여 텅스텐 옥사이드 박막을 형성하는 경우, 불화텅스텐(WF₆), 텅스텐 헥사카보닐 (W(CO)₆), 텅스텐 알콕사이드 (W(OC₂H₅)_n) 텅스텐 옥소 알콕사이드 전구체 등을 사용하고 있다. 그러나 상기 텅스텐 전구체들을 사용하는 경우, 전구체 고유의 특성인 열적 안정성과 휘발성이 개선되지 않을 뿐만 아니라, 공정이 복잡해지거나, 불화텅스텐을 사용하는 경우 불산(HF)이 생성되는 등의 단점이 있다.

[0004] 이러한 점을 방지하기 위하여, 박막의 화학기상증착(CVD) 또는 원자층증착(ALD)에 이용될 수 있는 전구체는 높은 휘발성을 가지고 낮은 온도에서 박막 증착이 일어나야 하기 때문에 유기 금속 화합물이 이에 적합하다.

[0005] 따라서, 열적 안정성, 화학적 반응성, 휘발성, 및 텅스텐 금속의 증착 속도가 개선된 텅스텐 유기 화합물 전구체의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) US 20050031786 A

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) Thin solid films 2001, vol. 392, no. 2, pp. 231-235

발명의 내용

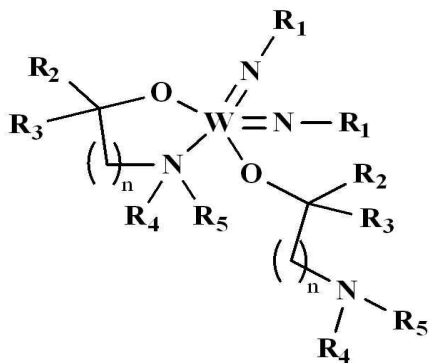
해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 열적 안정성과 휘발성이 개선되고 낮은 온도에서 쉽게 텅스텐을 포함하는 박막의 제조가 가능한, 신규의 텅스텐 아미노 알콕사이드 화합물 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 화합물을 제공한다.

[0010] [화학식 1]

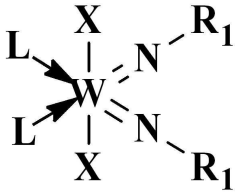


[0011]

[0012] (상기 식에서, R₁은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, R₂, R₃는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 C1-C10의 플루오르화 알킬기이며, R₄, R₅는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, n은 1 내지 3이다.)

[0013] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 것을 포함하는, 상기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 화합물의 제조방법을 제공한다.

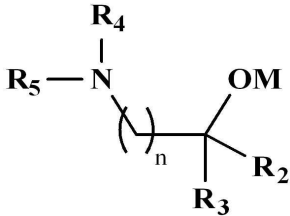
[0014] [화학식 2]



[0015]

[0016] (상기 식에서, R₁은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, X는 할로겐 원자이고, L은 아민 또는 포스핀이다.)

[0017] [화학식 3]



[0018]

[0019] (상기 식에서, M은 Li, Na 또는 K이며, R₂, R₃는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 C1-C10의 플루오르화 알킬기이며, R₄, R₅는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, n은 1 내지 3이다.)

[0020] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 텅스텐 화합물을 이용하여 텅스텐을 포함하는 박막을 성장시키는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 텅스텐 화합물은 열적으로 안정하고 휘발성이 높기 때문에 이를 이용하여 쉽게 양질의 텅스텐을 포함하는 박막을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 W(N^tBu)₂(dmamp)₂에 대한 X-ray structure이다.

도 2는 W(N^tBu)₂(dmamp)₂에 대한 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 3은 W(N^tBu)₂(dmamp)₂에 대한 TG data이다.

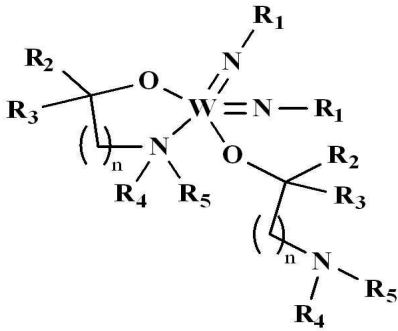
도 4는 W(N^tBu)₂(dmamb)₂에 대한 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 5는 W(N^tBu)₂(dmamb)₂에 대한 TG data이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 화합물에 관한 것이다:

[0024] [화학식 1]



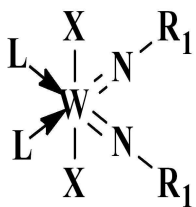
[0025]

[0026] (상기 식에서, R₁은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, R₂, R₃는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 C1-C10의 플루오르화 알킬기이며, R₄, R₅는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, n은 1 내지 3이다.)

[0027] 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 화합물에 있어서, R₁은 t-부틸이고, R₂, R₃는 서로 독립적으로 CH₃, CF₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃로부터 선택되고, 상기 R₄, R₅는 서로 독립적으로 CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ 및 C(CH₃)₃로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0028] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 화합물은 출발물질로서 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 유기 용매에서 반응시켜 치환 반응을 유도하여 제조될 수 있다.

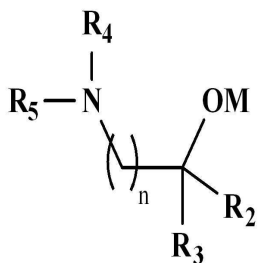
[0029] [화학식 2]



[0030]

[0031] (상기 식에서, R₁은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, X는 할로젠 원자이고, L은 아민 또는 포스핀이다.)

[0032] [화학식 3]



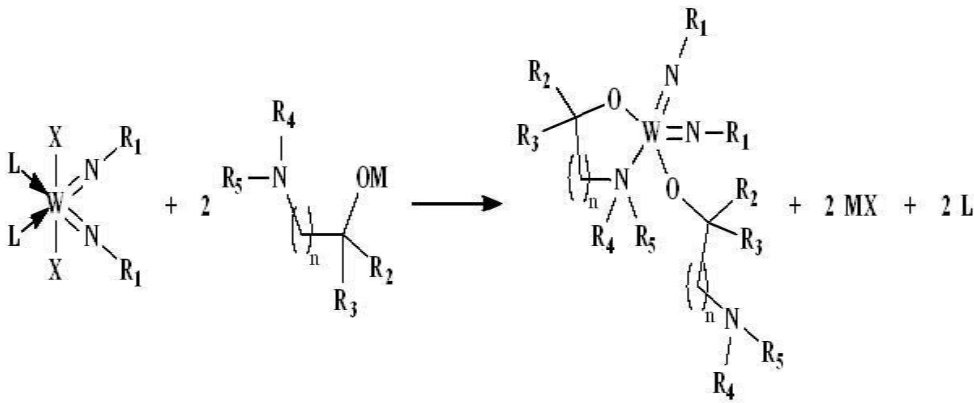
[0033]

[0034] (상기 식에서, M은 Li, Na, K 등이며, R₂, R₃는 각각 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 C1-C10의 플루오르화 알킬기이며, R₄, R₅는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, n은 1 내지 3이다.)

[0035] 상기 반응 용매로는 톨루엔, 테트라하이드로퓨란 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 톨루엔을 사용할 수 있다.

[0036] 본 발명의 텅스텐 화합물을 제조하기 위한 구체적인 반응 공정은 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다.

[0037] [반응식 1]



[0038]

[0039] (상기 식에서, R₁은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, X는 할로젠 원자이고, M은 Li, Na, K 등이며, R₂, R₃는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 C1-C10의 플루오르화 알킬기이며, R₄, R₅는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, n은 1 내지 3이고, L은 아민 또는 포스핀이다.)

[0040] 상기 반응식 1에 따르면, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란과 같은 용매에서 실온에서 12시간 내지 24시간 동안 치환 반응을 진행한 뒤 감압 하에서 여과하고, 생성된 여과액으로부터 용매를 감압 제거하여 화합물을 수득한다. 또한, 상기 반응식 1의 반응 중에 부산물이 생성될 수 있으며, 이들을 승화, 재결정 및 증류법을 이용하여 제거함에 따라 고순도의 신규의 텅스텐 화합물을 얻을 수 있다.

[0041] 상기 반응들에서 반응물들은 화학양론적 당량비로 사용된다.

[0042] 상기 화학식 1로 표시되는 신규의 텅스텐 화합물은 상온에서 안정한 화합물로서, 금속과 결합하는 리간드의 산소에 대하여 α-탄소 위치에 비극성 알킬기가 결합해 있어 유기 용매에 대한 친화성이 높고, 중심 금속이 이웃한 리간드의 산소 또는 질소와 분자 간 상호 작용을 일으키지 못하도록 입체 장애를 주기 때문에 단위체로 존재할 수 있다. 이러한 구조적 특성으로 인하여 상기 화학식 1의 화합물은 유기 용매, 예를 들면 벤젠, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 클로로포름 등에 대한 용해도가 높고, 휘발성이 뛰어나기 때문에, 이들을 사용하여 양질의 텅스텐을 포함하는 박막을 얻을 수 있다.

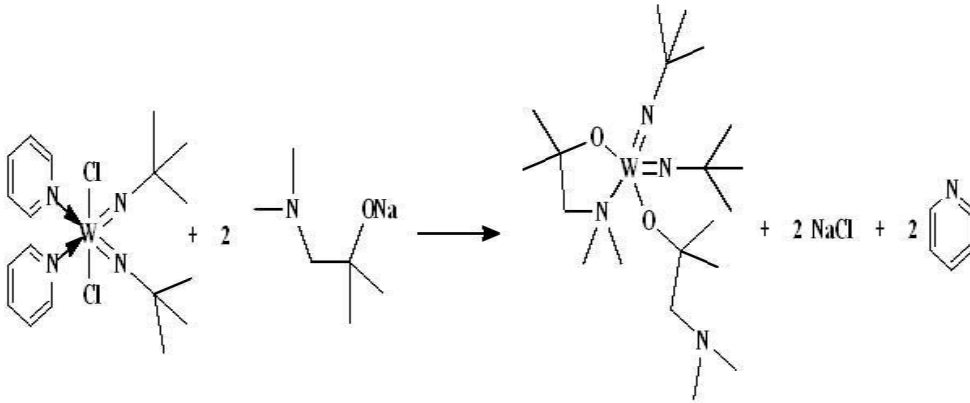
[0043] 본 발명의 신규의 텅스텐 화합물은 텅스텐 박막 제조용 화합물로서, 일반적인 박막제조 공정에 널리 사용되고 있는 화학기상증착법(CVD) 또는 원자층증착법(ALD)을 사용하는 공정에 바람직하게 적용될 수 있다.

[0044] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0045] 실시예

[0046] 텅스텐 화합물 물질의 합성

[0047] 실시예 1: $W(N^tBu)_2(dmamp)_2$ 의 제조



[0048]

[0049] 125 mL 스텔크 플라스크에 $W(N^tBu)_2Cl_2Py_2$ (6.0 g, 0.0108 mol, 1eq)와 $Na(dmamp)$ (dmamp=1-디메틸아미노-2-메틸-2-프로폭시) (3.0 g, 0.0216 mol, 2eq)를 넣고 톨루엔 (50 mL)을 첨가한 후 24시간 교반하였다. 반응 용액을 여과한 후 감압 하에서 용매를 제거하여 노란색 고체 화합물을 얻고 정제하기 위해 감압 하에서 130 °C에서 증류하였다. (4.8 g, 수율: 80%)

[0050] 상기 얻은 화합물 $W(N^tBu)_2(dmamp)_2$ 에 대한 $^1H-NMR(C_6D_6)$ 를 도 2에 나타내었다.

[0051] 1H NMR (C_6D_6 , 300.13MHz): δ 2.47 (s, 4H), 2.40 (s, 12H), 1.50 (s, 18H),

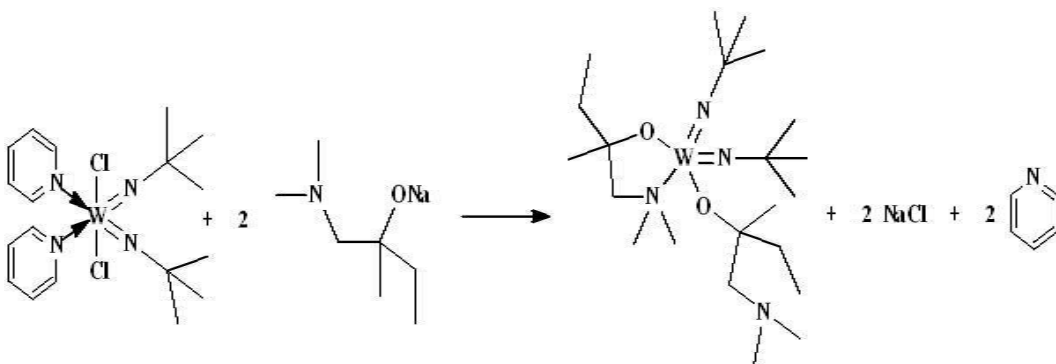
[0052] 1.41 (s, 12H).

[0053] EI-MS (m/z): 559 (M^+)

[0054] Anal. Calcd for $C_{20}H_{46}N_4O_2W$: C, 43.01; H, 8.30; N, 10.03.

[0055] Found: C, 41.04; H, 8.80; N, 9.32

[0056] 실시예 2: $W(N^tBu)_2(dmamb)_2$ 의 제조



[0057]

[0058] 125 mL 스텔크 플라스크에 $W(N^tBu)_2Cl_2Py_2$ (2.0 g, 3.6 mmol, 1eq)와 $Na(dmamb)$ (dmamb=1-디메틸아미노-2-메틸-2-부톡시) (1.1 g, 0.0072 mol, 2eq)을 넣은 후 톨루엔 (50 mL)을 첨가한 후 24시간 교반하였다. 얻어진 용액을 여과한 후 감압 하에서 용매를 제거하여 노란색 액체 화합물을 얻고 불순물을 제거하기 위해 감압 하에서 145 °C에서 증류하였다. (4.6 g, 수율: 73%)

[0059] 상기 얻어진 화합물 $W(N^tBu)_2(dmamb)_2$ 에 대한 $^1H-NMR(C_6D_6)$ 를 도 4에 나타내었다.

[0060] 1H NMR (C_6D_6 , 300.13MHz): δ 1.04 (m, 6H), δ 1.33 (d, 6H), δ 1.50 (t, 18H), δ 1.75 (m, 4H), δ 2.40 (s, 12H), δ 2.50 (m, 4H)

[0061] EI-MS (m/z): 587 (M^+)

[0062] Anal. Calcd for $C_{22}H_{50}N_4O_2W$: C, 45.05; H, 8.59; N, 9.55.

[0063] Found: C, 44.34; H, 8.68; N, 9.83

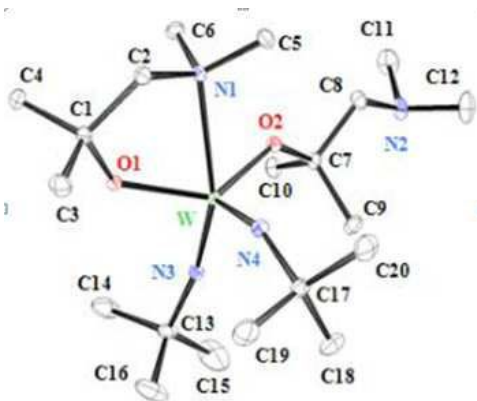
[0064] 텅스텐 화합물 물질의 분석

[0065] 상기 실시예 1에서 합성한 텅스텐 화합물의 구체적인 구조를 확인하기 위하여 Bruker SMART APEX II X-ray Diffractometer를 이용하여 결정구조(X-ray structure)를 확인하여 도 1에 나타내었다. 이를 통하여 $W(N^tBu)_2(dmamp)_2$ 의 구조를 확인할 수 있었다.

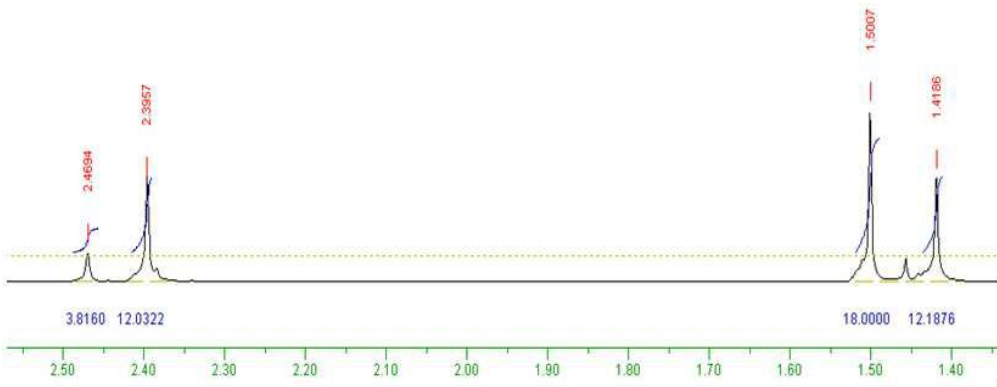
[0066] 또한, 상기 실시예 1의 $W(N^tBu)_2(dmamp)_2$ 및 실시예 2의 $W(N^tBu)_2(dmamb)_2$ 의 열적 안정성 및 휘발성과 분해 온도를 측정하기 위해, 열무게 분석(thermogravimetric analysis, TGA)법을 이용하였다. 상기 TGA 방법은 생성물을 10°C/분의 속도로 900°C까지 가온시키면서, 1.5bar/분의 압력으로 아르곤 가스를 주입하였다. 실시예 1 및 2에서 합성한 텅스텐 화합물의 TGA 그래프를 도 3 및 5에 각각 도시하였다. 도 3에서와 같이, 실시예 1에서 수득된 텅스텐 화합물은 224 °C 부근에서 질량 감소가 일어나기 시작했으며 265 °C에서 약 60%의 질량 감소가 관찰되었고, 366 °C에서 5%의 질량 감소를 보였다. 최종적으로는 약 65%의 질량 감소를 보였다. 또한 도 5에서와 같이, 실시예 2에서 수득된 텅스텐 화합물은 194 °C 부근에서 질량 감소가 일어나기 시작했으며 264 °C에서 약 50%의 질량 감소가 관찰되었고, 360 °C에서 8%의 질량 감소를 보였다. 최종적으로는 약 60%의 질량 감소를 보였다.

도면

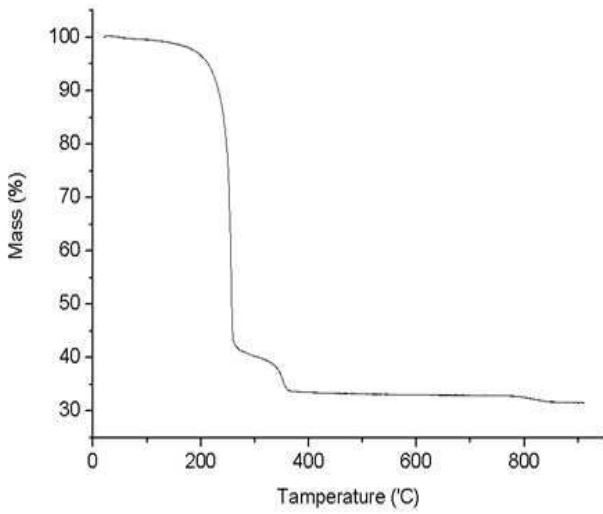
도면1



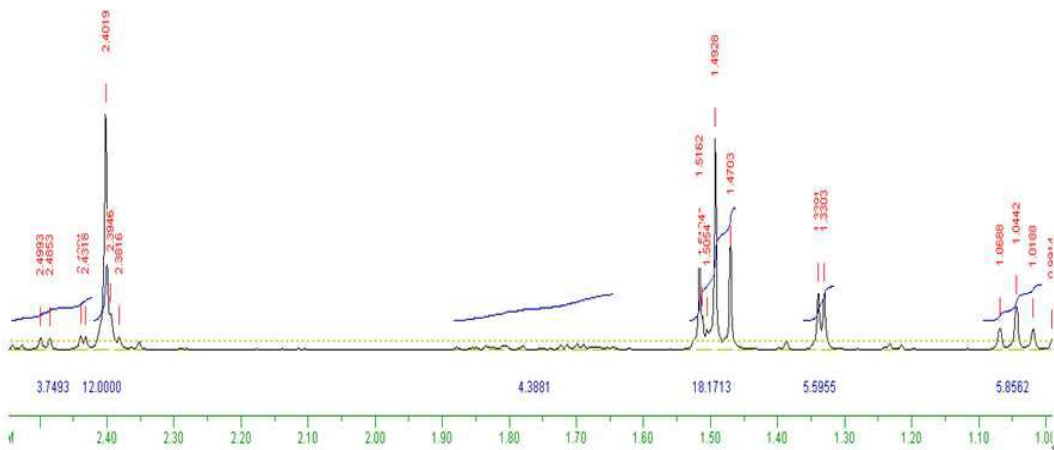
도면2



도면3



도면4



도면5

