



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년12월12일  
 (11) 등록번호 10-1472472  
 (24) 등록일자 2014년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C07F 7/30 (2006.01) C23C 16/06 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0136560  
 (22) 출원일자 2012년11월28일  
 심사청구일자 2012년11월28일  
 (65) 공개번호 10-2014-0068720  
 (43) 공개일자 2014년06월09일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020120118060 A  
 KR100860140 B1  
 KR1020050116928 A  
 KR1020060085840 A

(73) 특허권자  
 한국화학연구원  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
 (72) 발명자  
 박보근  
 강원 원주시 남원로527번길 23, 208동 101호 (명  
 룬동, 단구2차아파트)  
 김창균  
 대전 유성구 가정로 43, 109동 1603호 (신성동,  
 삼성한울아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김종호

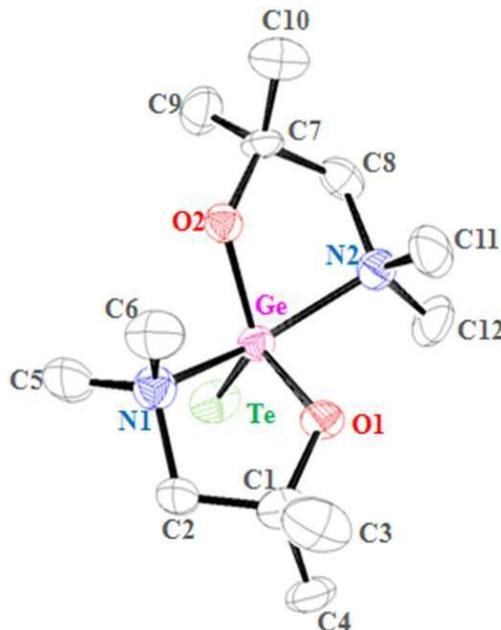
(54) 발명의 명칭 게르마늄 전구체, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 박막을 형성하는 방법

**(57) 요약**

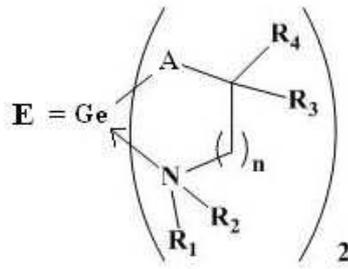
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 전구체에 관한 것으로, 상기 게르마늄 전구체는 열적 안정성이 향상되고, 칼코겐을 포함하고 있는 전구체인 경우에는 박막 제조 중에 별도의 칼코겐을 첨가시키지 않아도 되는 장점이 있어 양질의 칼코겐이 포함된 게르마늄 박막을 형성할 수 있다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도4



[화학식 1]



(상기 식에서, A는 O 또는 S이고, E는 S, Se 또는 Te이고, R1, R2는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R3, R4는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬 또는 플루오로알킬기이며, n은 1에서 3사이의 숫자에서 선택된다.)

(72) 발명자

**정택모**

대전 유성구 배울2로 78, 610동 2101호 (관평동, 대덕테크노밸리아파트)

**전동주**

대전 유성구 신성로71번길 23, (신성동)

**김효숙**

광주 서구 운천로56번길 10, 103동 506호 (금호동, 해광대덕무지개아파트)

**송정인**

서울 송파구 풍성로20길 7, 101호 (풍납동)

**정석중**

대전 유성구 어은로 57, 127동 1407호 (어은동, 한빛아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012K001294

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 나노기반 정보·에너지 사업본부

연구사업명 미래기반기술개발사업

연구과제명 CVD/ALD 공정에 적합한 목적지향형 분자 전구체 설계 및 합성

기여율 60/100

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.07.01 ~ 2013.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1202-D0

부처명 산업기술연구회

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 정보전자 산업용 전구체 개발

기여율 40/100

주관기관 한국화학연구원

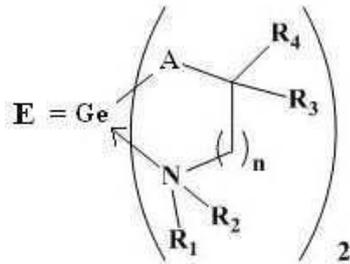
연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 전구체:

[화학식 1]



(상기 식에서, A는 O 또는 S이고, E는 S, Se 또는 Te이고, 상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>로부터 선택되고, 상기 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>로부터 선택되며, n은 1에서 3사이의 숫자에서 선택된다.)

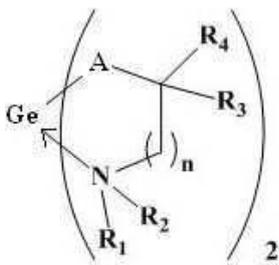
**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 것을 포함하는, 제1항에 따른 화학식 1로 표시되는 게르마늄 전구체의 제조방법:

[화학식 2]



(상기 식에서, A는 O 또는 S이고, 상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>로부터 선택되고, 상기 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>로부터 선택되며, n은 1에서 3사이의 숫자에서 선택된다.)

[화학식 3]

E

(상기 식에서, E는 S, Se 또는 Te이다.)

**청구항 4**

제1항의 게르마늄 전구체를 이용하여 게르마늄 박막을 성장시키는 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

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

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 신규의 게르마늄 전구체에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 열적 안정성이 개선되고 낮은 온도에서 쉽게 양질의 게르마늄 박막의 제조가 가능한 게르마늄 전구체 및 이의 제조 방법, 그리고 이를 이용하여 게르마늄 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 비휘발성 메모리 장치의 메모리 소자에는 상변화 물질(Phase-Change Material)이 사용되는데, 이는 온도에 따라 결정(crystalline) 상태 및 비정질(amorphous) 상태의 서로 다른 상태를 갖는 물질이다. 결정 상태는 비정질 상태에 비해 낮은 저항치를 나타내며, 질서 정연한 규칙적인 원자 배열을 지니고 있다. 결정 상태 및 비정질 상태는 상호 가역적인 변화가 가능하다. 즉, 결정 상태에서 비정질 상태로 변화시킬 수 있고, 비정질 상태에서 다시 결정 상태로 변화시킬 수 있다. 상호 변화 가능한 상태를 지니며, 명확하게 구별될 수 있는 저항 값을 지닌 특성을 메모리 소자에 적용시킨 것이 상변화 메모리 소자(Phase-Change Memory Device, PRAM)이다.

[0003] PRAM의 일반적인 형태는 트랜지스터의 소스 또는 드레인 영역에 콘택 플러그를 통해 전기적으로 연결된 상변화 막을 구비한다. 메모리로서의 동작은 상변화 막의 결정 구조 변화로 인한 저항 차이를 이용하여 수행한다. 즉, 인가 전류를 적절히 변화시켜 상변화 막의 결정 구조를 의도적으로 결정 상태 또는 비정질 상태로 변화시킨 후, 결정질 상태와 비정질 상태의 변화에 따른 저항 값이 변하게 되므로 저장된 이전 데이터 값을 구별할 수 있게 되는 것이다.

[0004] 현재 메모리 소자에 응용할 수 있는 다양한 종류의 상변화 물질이 알려져 있는데, 특히, Ge-Sb-Te 박막은 PRAM(phase change random access memory)에서 상변화 물질 또는 광저장 매체에 널리 이용되고 있다. Ge-Sb-Te 박막을 증착하기 위해 여러 가지 방법이 이용되고 있는데, 이중 금속 유기 전구체(metalorganic precursor)를 이용한 CVD, ALD 방법을 이용한 박막 증착방법이 널리 이용되고 있다. 이러한 GST 합금의 제조에 필요한 금속의 박막 증착을 위하여 한국특허공개 제2011-0014160호, 한국특허공개 제2011-0049177호 등에서 텔루륨 전구체 및 Ge-Sb-Te와 같은 칼코제나이드계 박막의 제조방법을 연구한 바 있다.

[0005] 그러나, 상기 문헌들의 게르마늄 전구체는 현재 PRAM의 성능을 개선하는데 문제가 있는 바, 열적 안정성, 화학적 반응성, 휘발성 및 게르마늄 금속의 증착 속도 등이 개선된 새로운 게르마늄 전구체에 대한 개발이 절실히 요구되고 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국특허공개 제2011-0014160호  
(특허문헌 0002) 한국특허공개 제2011-0049177호

## 발명의 내용

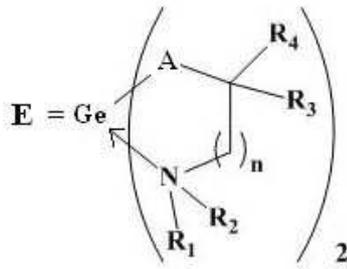
### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 열적 안정성이 개선되고 낮은 온도에서 쉽게 양질의 게르마늄 박막의 제조가 가능한 신규의 게르마늄 전구체를 제공하기 위한 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식1로 표시되는 게르마늄 전구체를 제공한다.

[0009] [화학식 1]

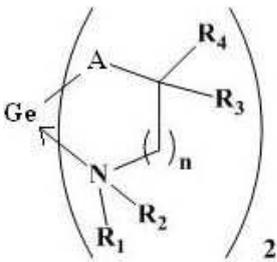


[0010]

[0011] (상기 식에서, A는 O 또는 S이고, E는 S, Se 또는 Te이고, R1, R2는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R3, R4는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬 또는 플루오로알킬기이며, n은 1에서 3사이의 숫자에서 선택된다.)

[0012] 또한 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 것을 포함하는, 상기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 전구체의 제조방법을 제공한다.

[0013] [화학식 2]



[0014]

[0015] (상기 식에서, A는 O 또는 S이고, R1, R2는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R3, R4는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬 또는 플루오로알킬기이며, n은 1에서 3사이의 숫자에서 선택된다.)

[0016] [화학식 3]

[0017] E

[0018] (상기 식에서, E는 S, Se 또는 Te이다.)

[0019] 또한 본 발명은 상기 화학식 1의 게르마늄 전구체를 이용하여 게르마늄 박막을 성장시키는 방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0020] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 게르마늄 전구체는 열적 안정성이 개선되고, 칼코젠이 포함된 전구체인 경우에는 박막 제조 중에 별도의 칼코젠을 첨가시키지 않아도 되는 장점을 가지기 때문에 이를 이용하여 쉽게 양질의 칼코젠이 포함된 게르마늄 박막을 제조할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0021] 도 1은 실시예 1에 대한 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼이다.

도 2는 실시예 1에 대한 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼이다.

도 3은 실시예 1에 대한 FT-IR 스펙트럼이다.

도 4는 실시예 1에 대한 X-ray 결정구조이다.

도 5는 실시예 2에 대한  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼이다.

도 6은 실시예 2에 대한  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼이다.

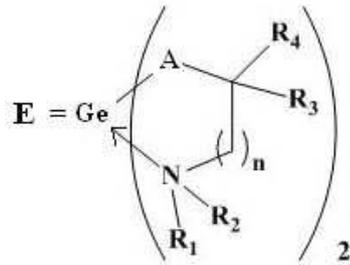
도 7은 실시예 2에 대한 FT-IR 스펙트럼이다.

도 8은 실시예 2에 대한 X-ray 결정구조이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0022] 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 전구체에 관한 것이다:

[0023] [화학식 1]



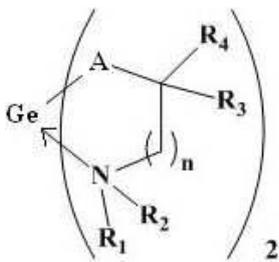
[0024]

[0025] (상기 식에서, A는 O 또는 S이고, E는 S, Se 또는 Te이고, R1, R2는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R3, R4는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬 또는 플루오로알킬기이며, n은 1에서 3사이의 숫자에서 선택된다.)

[0026] 상기 화학식 1에 있어서, C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기로부터 선택되는 R1 내지 R4 중, R1, R2는 서로 독립적으로 CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>로부터 선택되고, R3, R4는 서로 독립적으로 CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0027] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 전구체는 출발물질로서 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 톨루엔 용매에서 반응시켜 치환 반응을 유도하여 제조될 수 있다.

[0028] [화학식 2]



[0029]

[0030] (상기 식에서, A는 O 또는 S이고, R1, R2는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R3, R4는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬 또는 플루오로알킬기이며, n은 1에서 3 사이의 숫자에서 선택된다.)

[0031] [화학식 3]

[0032] E

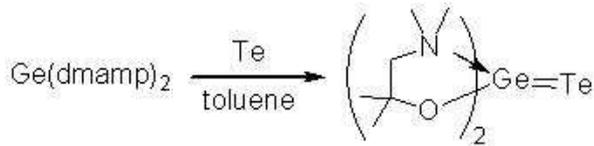
[0033] (상기 식에서, E는 S, Se 또는 Te이다.)

[0034] 상기 화학식 2에 있어서, C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기로부터 선택되는 R1 내지 R4 중, R1, R2는 서로 독립적으로 CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>로부터 선택되고, R3, R4는 서로 독립적으로 CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0035] 상기 용매로 바람직하게 톨루엔을 사용할 수 있다.

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

[0037] [반응식 1]

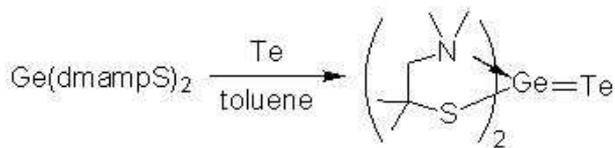


[0038]

[0039] 상기 반응식 1에서 게르마늄에 "1-dimethylamino-2-methyl-2-propanolate", 즉 "dmamp"를 리간드로 사용하는 게르마늄 전구체를 사용하였다. 상기 반응식 1에 따르면, 톨루엔 용매에서 실온에서 15시간 내지 24시간 동안 치환 반응을 진행한 뒤 혼합물을 여과하고 감압 하에서 용매를 제거하여 노란색 고체 화합물을 수득한다. 또한, 상기 반응식 1의 반응 중에 부산물이 생성될 수 있으며, 이들을 승화 또는 재결정법을 이용하여 제거함에 따라 고순도의 신규의 게르마늄 전구체를 얻을 수 있다.

[0040] 본 발명의 게르마늄 전구체를 제조하기 위한 또 다른 반응 공정은 하기 반응식 2로 나타낼 수 있다.

[0041] [반응식 2]



[0042]

[0043] 상기 반응식 2에서 게르마늄에 "1-(dimethylamino)-2-methylpropane-2-thiolate", 즉 "dmampS"를 리간드로 사용하는 게르마늄 전구체를 사용하였다. 상기 반응식 2에 따르면, 톨루엔 용매에서 실온에서 15시간 내지 24시간 동안 치환 반응을 진행한 뒤 혼합물을 여과하고 감압 하에서 용매를 제거하여 노란색 고체 화합물을 수득한다. 또한, 상기 반응식 2의 반응 중에 부산물이 생성될 수 있으며, 이들을 승화 또는 재결정법을 이용하여 제거함에 따라 고순도의 신규의 게르마늄 전구체를 얻을 수 있다.

[0044] 상기 반응에서 반응물은 화학양론적 당량비로 사용된다.

[0045] 상기 화학식 1로 표시되는 신규의 게르마늄 전구체는 상온에서 안정한 노란색 고체로서, 열적으로 안정하다.

[0046] 상기 게르마늄 전구체를 이용하여 칼코겐이 포함된 게르마늄 박막을 성장시키는 경우, 박막 제조 공정 중에 별도의 칼코겐을 첨가시키지 않아도 되는 장점이 있다.

[0047] 본 발명의 신규의 게르마늄 전구체는 화학기상증착법(CVD) 또는 원자층증착법(ALD)을 사용하는 공정에 바람직하게 적용될 수 있다.

[0048] 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.

[0049] **실시예**

[0050] 게르마늄 전구체 물질의 합성

[0051] **실시예 1: Ge(dmamp)<sub>2</sub>(Te)의 제조**

[0052] 125 mL 슐렌크 플라스크에 Ge(dmamp)<sub>2</sub> (3 g, 9.84 mmol, 1 eq)와 Tellurium (1.25 g, 9.84 mmol, 1 eq)를 톨루엔 (50 mL)에 녹인 후 실온에서 15시간 동안 치환 반응을 진행하였다. 이 혼합물을 여과한 후 감압 하에서 용매를 제거하여 노란색 고체 화합물을 얻었다. 얻어진 화합물을 재결정하여 노란색 결정을 얻었다.

[0053] 상기 얻어진 화합물에 대한 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR data를 도 1 내지 3에 나타내었다.

[0054] <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13MHz): δ 1.02 (s, 6H), 1.52 (s, 6H), 1.60 (d, 2H), 2.20 (s, 6H), 2.37 (s, 6H), 2.82 (d, 2H)

[0055] <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.04 MHz): δ 32.8, 33.2, 46.0, 48.3, 85.8, 70.0

[0056] **실시예 2: Ge(dmampS)<sub>2</sub>(Te)의 제조**

[0057] 125 mL 슐렌크 플라스크에 Ge(dmampS)<sub>2</sub> (2 g, 5.93 mmol, 1 eq)와 Tellurium (0.75 g, 5.93 mmol, 1 eq)를 톨루엔 (50 mL)에 녹인 후 실온에서 15시간 동안 치환 반응을 진행하였다. 이 혼합물을 여과한 후 감압 하에서 용매를 제거하여 주황색 고체화합물을 얻었다. 얻어진 화합물을 재결정하여 주황색 결정을 얻었다.

[0058] 상기 얻어진 화합물에 대한 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR data를 도 5 내지 7에 나타내었다.

[0059] <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13MHz): δ 1.45 (s, 6H), 2.32 (s, 8H)

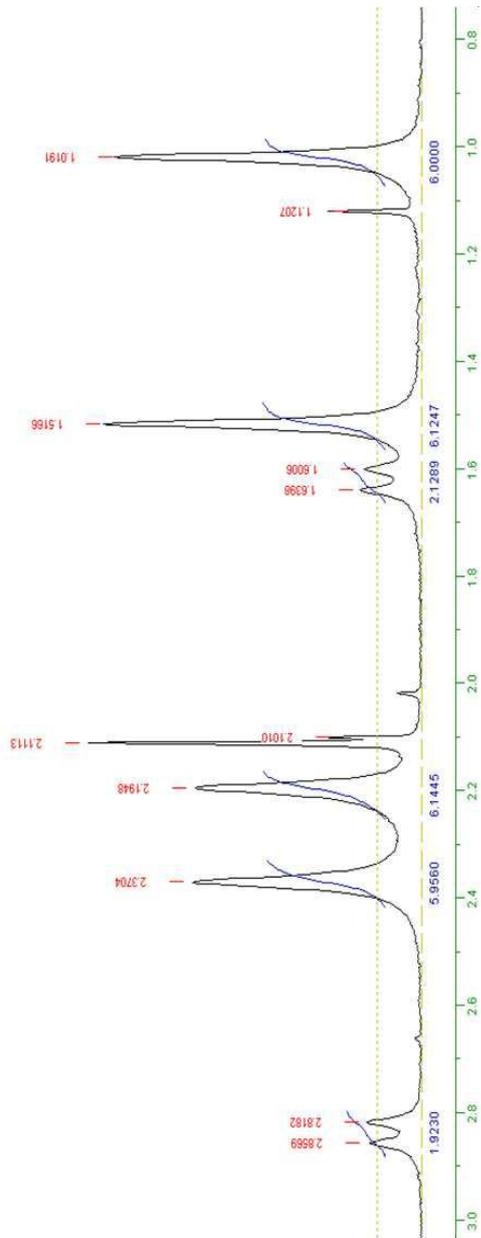
[0060] <sup>13</sup>C NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.04 MHz): δ 35.3, 46.4, 47.7, 70.2

[0061] 게르마늄 전구체 물질의 분석

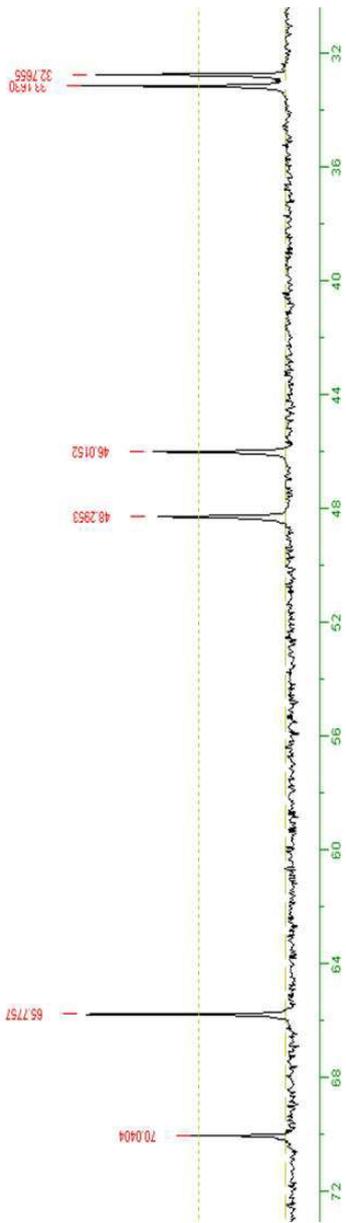
[0062] 상기 실시예 1 및 2에서 합성한 게르마늄 전구체 화합물의 구체적인 구조를 확인하기 위하여 Bruker SMART APEX II X-ray Diffractometer 를 이용하여 결정구조(X-ray structure)를 확인하여 도 4 및 8에 나타내었다. 이를 통하여 본 발명의 게르마늄 전구체의 구조를 확인할 수 있었다.

도면

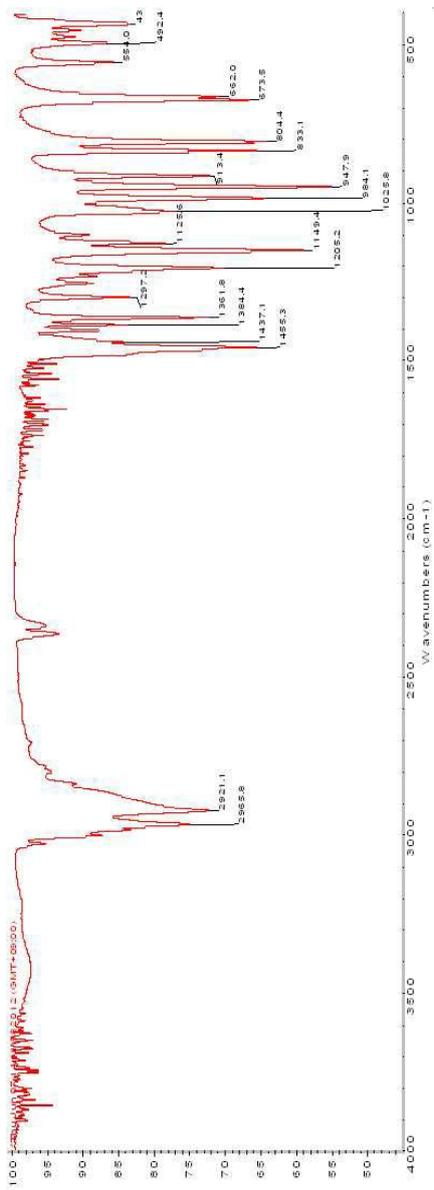
도면1



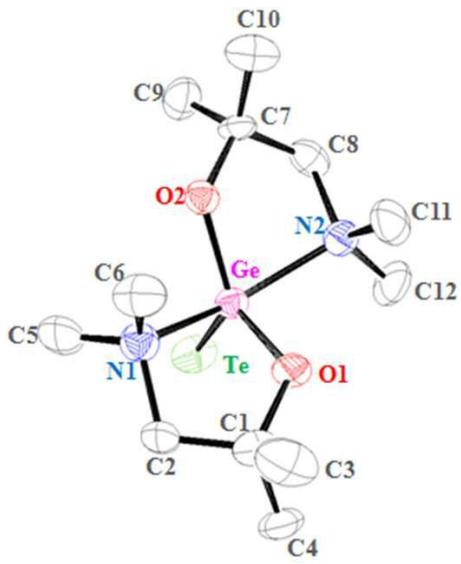
도면2



도면3



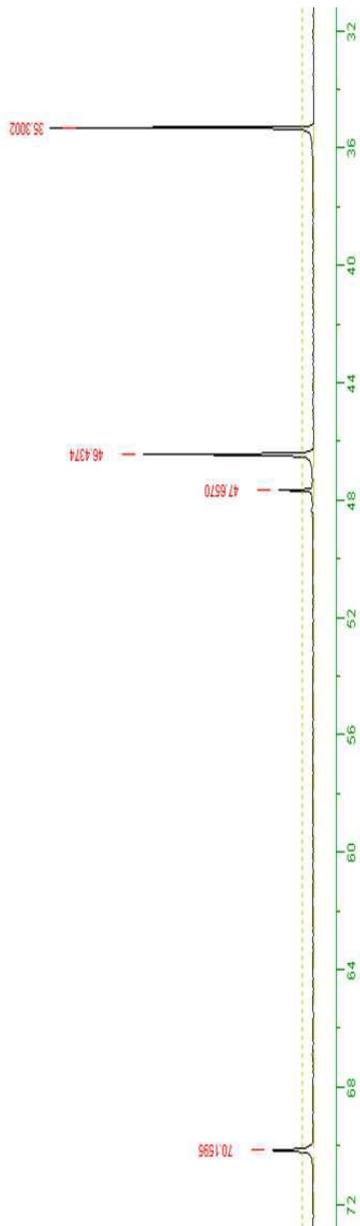
도면4



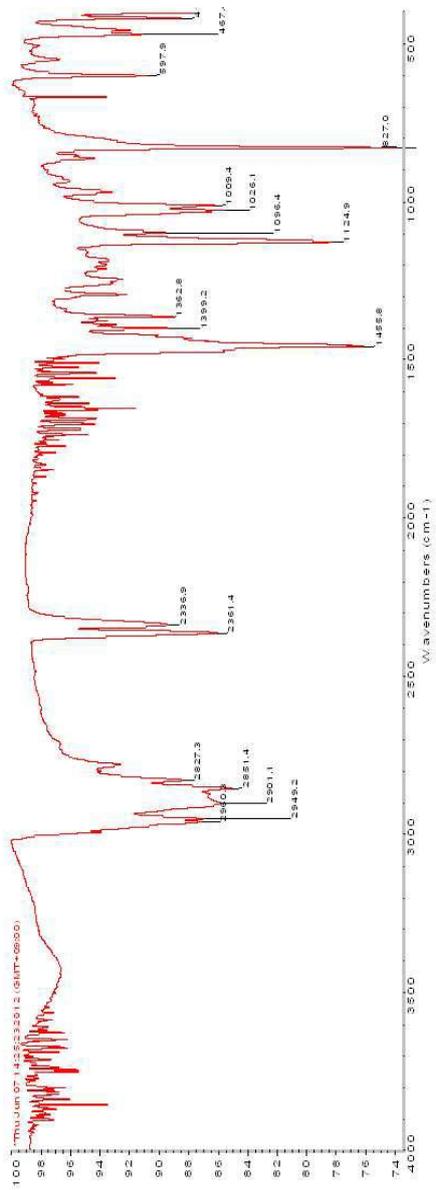
도면5



도면6



도면7



도면8

