



등록특허 10-2661498



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년04월29일

(11) 등록번호 10-2661498

(24) 등록일자 2024년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 16/40 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)

H10N 97/00 (2023.01)

(52) CPC특허분류

C23C 16/40 (2013.01)

C23C 16/45553 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0159545

(22) 출원일자 2021년11월18일

심사청구일자 2021년11월18일

(65) 공개번호 10-2023-0072875

(43) 공개일자 2023년05월25일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160017710 A*

KR1020200076357 A*

KR1020010098415 A*

KR1020130140045 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 한솔케미칼

서울특별시 강남구 테헤란로 513, 7층,8층(삼성동, 케이타워)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

오정도

전라북도 전주시 덕진구 세병로 131

이현경

전라북도 완주군 봉동읍 과학로 873

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

(유)한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

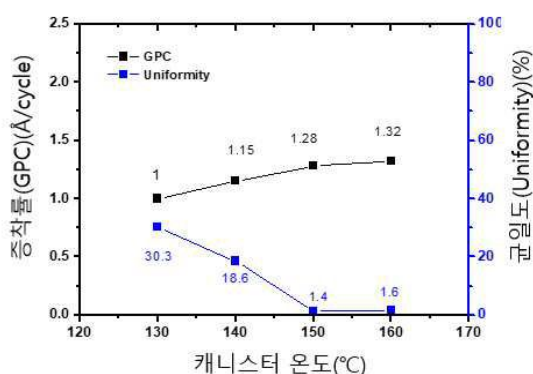
심사관 : 정석환

(54) 발명의 명칭 유기 금속 화합물을 이용하여 박막을 형성하는 방법 및 이로부터 제조된 박막

(57) 요약

본 발명은 유기 금속 화합물(특히, 희토류 금속을 포함하는 유기 금속 화합물)을 증착하여 우수한 특성의 박막을 제조하는 방법 및 제조된 박막에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 28/55 (2013.01)

(72) 발명자

박미라

전라북도 완주군 봉동읍 과학로 873

석장현

세종특별자치시 시청대로 210

박정우

서울특별시 송파구 송파대로 567

김형준

서울특별시 영등포구 여의동로3길 10

정승민

서울특별시 강남구 강남대로 240

박선영

경기도 화성시 동탄반석로 70

나승규

서울특별시 강서구 양천로 731

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415173734

과제번호 10080642

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재부품기술개발사업

연구과제명 High-k/metal gate 공정용 박막내 carbon/halogen-free precursor 및 공정부품 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 (주)한솔케미칼

연구기간 2017.07.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

챔버에 유기금속 전구체 화합물을 주입하는 제1 주입 단계;

상기 유기금속 전구체 화합물을 상기 챔버로부터 퍼지하는 제1 퍼지 단계;

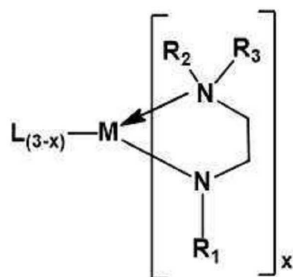
상기 챔버로 반응 가스를 주입하는 제2 주입 단계; 및

상기 챔버로부터 상기 유기금속 전구체 화합물과 반응하지 않거나 반응하여 생성된 부산물을 퍼지하는 제2 퍼지 단계;를 포함하는 사이클을 반복하여 기판 상에 박막을 증착하고,

상기 유기금속 전구체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 전구체를 포함하는,

박막의 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1 에서,

M은 Sc(스칸듐), Y(이트륨), 란타넘(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가도리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 어븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb) 또는 루테튬(Lu) 중 어느 하나이고,

L은 N(SiR₄R₅)₂이며,

R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형 탄화수소이고,

x는 1 또는 2이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 L은 비스(트리메틸실릴)아민(bis(trimethylsilyl)amine)기인,

박막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 반응 가스가 오존(O₃) 및 물(H₂O)로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상인,

박막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 유기 금속 전구체 화합물의 캐니스터(canister)의 온도가 150℃ 이상인,
박막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
공정 온도가 350℃ 이하인,
박막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 유기금속 전구체 화합물의 주입 시간이 1 초 이상, 30초 이하이고,
상기 유기 금속 전구체 화합물의 운반 기체의 주입량이 10 sccm 이상, 5000 sccm 이하이며,
상기 반응 가스의 주입 시간이 1 초 이상, 30초 이하이고,
상기 반응 가스의 주입량이 10 sccm 이상, 5000 sccm 이하이며,
상기 반응 가스의 농도가 50 g/m^3 이상, 500 g/m^3 이하인
박막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 제1 퍼지 단계 및 상기 제2 퍼지 단계의 퍼지 가스 주입 시간은 각각 독립적으로 1초 이상, 3분 이하이고,
상기 제1 퍼지 단계 및 상기 제2 퍼지 단계의 퍼지 가스 주입량은 각각 독립적으로 10 sccm 이상, 5000 sccm 이하인
박막의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해서 제조되고,
탄소 원자의 함량이 1.5 원자% 이하이며,
유전상수가 10 이상이고, 누설 전류가 $4.0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 이하인,
박막.

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 유기 금속 화합물을 이용하여 박막을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD)을 이용하여 우수한 특성의 박막을 형성하는 방법 및 우수한 특성의 박막에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 유전체로 사용되고 있는 산화규소(SiO_2)는 최근 반도체 소자의 밀집 패키징과 미세화되는 채널 길이에 따라서 금속 게이트/고유전체(High-k) 트랜지스터로 대체되어 가고 있다.
- [0003] 특히, 소자 간 선폭 미세화로 인하여 고유전상수 재료 및 이를 적용하는 공정 개발에 대한 요구가 증가하고 있다.
- [0004] 한편, 고유전체(High-k) 물질은 높은 밴드 갭 및 밴드 오프셋, 높은 k 값, 규소 상에 대한 우수한 안정성, 최소의 SiO_2 계면 층, 및 기재 상의 고품질 계면을 가져야 한다. 또한, 비정질 또는 고결정질 필름이 바람직하다.
- [0005] 산화규소를 대체하기 위해서 활발하게 연구 및 적용되고 있는 대표적인 고유전체 물질로는 산화하프늄(HfO_2) 등을 들 수 있고, 특히 10nm 이하 공정에서는 차세대 고유전체 물질이 지속적으로 요구되고 있고, 차세대 고유전체 물질의 유력한 후보로는 희토류가 도핑된 산화하프늄 등이 거론되고 있다.
- [0006] 특히, 희토류 원소 함유 재료는 진보된 규소 CMOS, 저마늄 CMOS 및 III-V 트랜지스터 소자에 유망한 고유전체 물질로 이를 기체로 한 신세대 산화물은 통상적인 유전체 재료에 비해 용량에서 상당한 이점을 제공하는 것으로 보고되었다.
- [0007] 또한, 희토류 원소 함유 재료는 강유전성, 초전성, 압전성, 저항 변환 등의 특성을 가지는 페로브스카이트 재료의 제조에 응용이 기대되고 있다. 즉, 유기금속화합물 전구체를 사용하는 기상증착 공정을 통해서 ABO_3 형태의 페로브스카이트를 제조하고, A, B 양이온(희토류 또는 전이금속)의 종류나 조성을 조절하고 소재의 유전성, 전자전도성 및 산소 이온전도도 등 다양한 특성을 부여하여, 연료전지, 센서, 2차 전지 등 다양한 산업분야에 이용하기 위한 연구가 진행되고 있다.
- [0008] 이외에도, 희토류 원소 함유 재료는 다층 산화물 박막 구조의 우수한 수분 침투 저항성을 활용한 봉지용 소재나 차세대 비휘발성 메모리 구현에 활용하기 위하여 활발히 연구되고 있다.
- [0009] 그러나, 여전히 희토류 함유 층들의 증착이 어려워서, 증착에 유리한 다양한 리간드를 가진 희토류 전구체와 효율적인 희토류 전구체의 증착 방법이 연구되어 왔다.
- [0010] 희토류 전구체를 구성하는 리간드의 대표적인 예로는 아미드(amide), 아미디네이트(amidinate), 베타-디케토네이트(β -Diketonate), 시클로펜타디에닐(cyclopentadienyl, Cp) 등의 화합물 군이 있는데, 이들 전구체는 높은 용점, 낮은 증착 온도, 높은 박막 내 불순물, 비교적 낮은 반응성 등 실제 공정에 적용하기 어려운 단점들이 있었고, 이에 적합한 증착 방법의 개발도 원활히 진행되지 않았다.
- [0011] 결과적으로, 희토류 함유 필름의 증착을 위한 개선된 희토류 전구체를 적용한 증착 공정의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 미국 등록특허 제8871304호

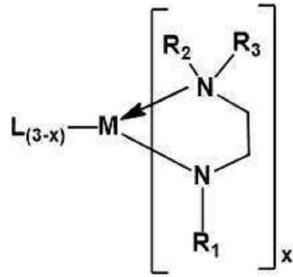
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 이에 본 발명은 희토류 유기 금속 화합물 전구체 화합물을 이용하는 효율적인 박막 제조 방법과 이를 통해서 제조된 우수한 특성의 박막을 제공하고자 한다.
- [0014] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본원의 일 측면은, 챔버에 유기금속 전구체 화합물을 주입하는 제1 주입 단계;
- [0016] 상기 유기금속 전구체 화합물을 상기 챔버로부터 퍼지하는 제1 퍼지 단계;
- [0017] 상기 챔버로 반응 가스를 주입하는 제2 주입 단계; 및
- [0018] 상기 챔버로부터 상기 유기금속 전구체 화합물과 반응하지 않거나 반응하여 생성된 부산물을 퍼지하는 제2 퍼지 단계;를 포함하는 사이클을 반복하여 기판 상에 박막을 증착하고,
- [0019] 상기 유기금속 전구체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 전구체를 포함하는,
- [0020] 박막의 제조방법을 제공한다.
- [0022] [화학식 1]



- [0023] .
- [0025] 상기 화학식 1 에서,
- [0026] M은 Sc(스칸듐), Y(이트륨), 란타넘(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가도리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 어븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb) 또는 루테튬(Lu) 중 어느 하나이고,
- [0027] L은 N(SiR₄R₅)₂이며,
- [0028] R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형 탄화수소이고,
- [0029] x는 1 내지 3의 정수이다.
- [0030] 본원의 다른 측면은, 상기 제조방법에 의해서 제조된,
- [0031] 탄소 원자의 함량이 1.5 원자% 이하인,
- [0032] 박막을 제공한다.

발명의 효과

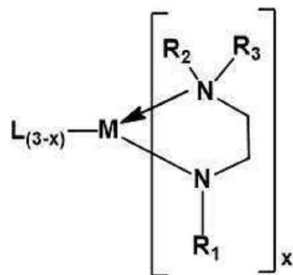
- [0033] 본 발명에 박막의 제조방법은 우수한 특성의 박막을 효율적으로 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0034] 특히, 상기 박막은 두께의 균일도가 높고, 불순물의 함량이 낮으며, 우수한 전기적 특성(유전상수, 누설전류 등)을 나타낸다.
- [0035] 또한, 본 발명의 박막의 제조 방법에 의해서 제조된 우수한 특성의 박막은 다양한 전자 장치의 유전체(특히, High K/금속 게이트, DRAM 커패시터), 페로브스카이트 소재, 디스플레이, 차세대 메모리 등에 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 캐니스터 온도의 변화에 따른 박막의 증착율 및 증착 두께 균일도 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 공정 온도의 변화에 따른 박막의 증착율 및 증착 두께 균일도 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 공정 온도의 변화에 따른 박막 내 성분의 변화를 분석하여 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 공정 온도의 변화에 따른 박막의 전기적 특성을 분석하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.
- [0038] 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 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0039] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예의 구성은 본 발명의 가장 바람직한 하나의 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 존재할 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0040] 본 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0042] 본원의 일 측면에 따른 박막의 제조방법은 챔버에 유기금속 전구체 화합물을 주입하는 제1 주입 단계;
- [0043] 상기 유기금속 전구체 화합물을 상기 챔버로부터 퍼지하는 제1 퍼지 단계;
- [0044] 상기 챔버로 반응 가스를 주입하는 제2 주입 단계; 및
- [0045] 상기 챔버로부터 상기 유기금속 전구체 화합물과 반응하지 않거나 반응하여 생성된 부산물을 퍼지하는 제2 퍼지 단계;를 포함하는 사이클을 반복하여 기판 상에 박막을 증착하고,
- [0046] 상기 유기금속 전구체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 전구체를 포함할 수 있다.
- [0048] [화학식 1]



- [0049]
- [0051] 상기 화학식 1 에서,
- [0052] M은 Sc(스칸듐), Y(이트륨), 란타넘(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가도리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 어븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb) 또는 루테튬(Lu) 중 어느 하나이고,
- [0053] L은 $\text{N}(\text{SiR}_4\text{R}_5)_2$ 이며,
- [0054] R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형 탄화수소이고,
- [0055] x는 1 내지 3의 정수이다.
- [0057] 상기 화학식 1의 유기금속 전구체 화합물은 회토류 원자와 규소 원자를 함께 포함하고 있어서, 회토류 원자와 규소 원자를 함께 포함하는 박막을 제조하기 위해서 회토류 유기금속 전구체 화합물과 규소 유기금속 전구체를 따로 준비하여 증착시켜야 하는 종래의 박막의 제조방법의 번거로움을 줄일 수 있다.
- [0058] 또한, 종래의 제조방법은 일반적으로 두 전구체 간 휘발성과 분해되는 온도가 달라 높은 중형비 구조에서 균일한 조성을 유지하는데 어려움이 있는데 본 발명의 전구체를 사용할 경우 이러한 점을 개선 시킬 수 있다.
- [0059] 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1의 L은 비스(트리메틸실릴)아민(bis(trimethylsilyl)amine, BTSA)일 수 있다.
- [0060] 한편, 상기 박막의 제조 방법은 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD)일 수 있고, 원자층 증착법 중 플

라즈마 강화 원자층 증착법(PE-ALD)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0061] 또한, 상기 챔버에 유기금속 전구체 화합물을 주입하는 단계는 물리흡착, 화학흡착, 또는 물리 및 화학흡착하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0062] 일 구현예에 있어서, 상기 박막의 제조 방법은 반응가스로 산소(O) 원자 포함 화합물, 질소(N) 원자 포함 화합물, 탄소(C) 원자 포함 화합물 및 규소(Si) 원자 포함 화합물 중 어느 하나 이상을 주입하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0063] 일 구현예에 있어서, 상기 반응가스는 산소(O₂), 오존(O₃), 물(H₂O), 과산화수소(H₂O₂), 질소(N₂), 암모니아(NH₃) 및 히드라진(N₂H₄) 중에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0064] 즉, 원하는 회토류 함유 필름이 산소를 함유하는 경우, 반응가스는 산소(O₂), 오존(O₃), 물(H₂O), 과산화수소(H₂O₂) 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 원하는 회토류 함유 필름이 질소를 함유하는 경우, 반응가스는 질소(N₂), 암모니아(NH₃) 및 히드라진(N₂H₄) 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 또한 원하는 회토류 함유 필름이 다른 금속을 포함하는 경우, 반응 가스는 다른 금속 원자를 포함할 수도 있다.
- [0067] 일 구현예에 있어서, 상기 유기 금속 전구체 화합물의 캐니스터(canister)의 온도가 150℃ 이상일 수 있다.
- [0068] 캐니스터는 박막의 제조방법에서 반응을 위한 챔버 내에 소스 가스를 공급하기 위해서 사용된다. 통상, 캐니스터는 유기 금속 전구체 화합물을 기화시켜 소스 가스를 생성시킨 후 그 소스 가스를 상기 챔버 내로 공급한다.
- [0069] 캐니스터의 온도가 150℃ 미만인 경우, 박막의 제조방법을 통해서 제조된 박막의 두께의 균일도가 크게 저하될 수 있다.
- [0070] 이는 150℃ 미만의 캐니스터 온도에서 상기 유기 금속 전구체 화합물의 챔버로의 공급량이 충분하지 않기 때문이다.
- [0071] 일 구현예에 있어서, 상기 증착을 위한 공정 온도가 350℃ 이하일 수 있다.
- [0072] 상기 공정 온도가 높아짐에 따라서 증착율이 높아질 수 있다. 또한, 250℃~350℃의 공정 온도에서 제조된 박막은 균일도가 우수하여 다양한 용도로 사용될 수 있다.
- [0073] 또한, 상기 공정 온도가 높아짐에 따라서, 제조된 박막의 불순물에 해당하는 탄소 원자의 함량이 소폭 높아질 수 있고, 유전 상수가 소폭 낮아지면서 누설 전류가 소폭 증가하지만, 250℃~350℃의 공정 온도에서 제조된 박막의 특성은 우수한 품질의 범위 내에 해당하여 다양한 용도로 사용될 수 있다.
- [0074] 일 구현예에 있어서, 상기 유기금속 전구체 화합물의 주입 시간이 1 초 이상, 30초 이하이고, 상기 유기 금속 전구체 화합물의 운반 기체의 주입량이 10 sccm 이상, 5000 sccm 이하일 수 있다.
- [0075] 또한, 상기 반응 가스의 주입 시간이 1 초 이상, 30초 이하이고, 상기 반응 가스의 주입량이 10 sccm 이상, 5000 sccm 이하이며, 상기 반응 가스의 농도가 50 g/m³ 이상, 500 g/m³ 이하일 수 있다.
- [0076] 일 구현예에 있어서, 상기 제1 퍼지 단계 및 상기 제2 퍼지 단계의 퍼지 가스 주입 시간은 각각 독립적으로 1초 이상, 3분 이하이고, 상기 제1 퍼지 단계 및 상기 제2 퍼지 단계의 퍼지 가스 주입량은 각각 독립적으로 10 sccm 이상, 5000 sccm 이하일 수 있다.
- [0077] 상술한 상기 유기금속 전구체 화합물, 상기 반응 가스 및 상기 퍼지 가스에 대한 공정 조건을 만족시키지 못하는 경우, 우수한 특성의 박막을 얻을 수 없었다.
- [0078] 한편, 상기 박막의 제조방법의 상기 싸이클의 횟수는 1 회 이상, 100,000회 이하일 수 있다.
- [0079] 본원의 다른 측면에 따른 박막은 상기 제조 방법에 의해서 제조되고, 불순물인 탄소(C) 원자의 함량이 1.5 원자 % 이하일 수 있다.
- [0080] 또한, X선 광전자분광법(XPS)에 의해서 상기 박막의 또 다른 불순물인 질소(N) 원자가 검출되지 않을 수 있다.
- [0081] 일 구현예에 있어서, 상기 박막은 유전상수가 10 이상이고, 누설 전류가 4.0×10^{-7} A/cm² 이하일 수 있다.

[0083] 이하, 실시예를 이용하여 본원을 좀 더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

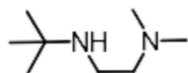
[0085] [합성예]

[0086] $\text{NH}^t\text{BuCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ 리간드의 제조

[0087] 2-Chloro-N,N-dimethylethylamine hydrochloride 1eq를 100mL의 물에 서서히 용해시키고, 0℃에서 천천히 NaOH 수용액 1eq를 첨가하였다. 그 후 같은 온도에서 드로핑 펀넬(dropping funnel)을 이용하여 t-butylamine 4eq를 천천히 넣어 주고, 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 완료 후, NaOH 1eq를 넣고 추가 교반시키고, 헥산(hexane) 용매를 이용하여 추출하였다. 유기층을 MgSO_4 로 물을 제거한 후, 상압에서 용매 제거 및 정제를 진행하였다. 합성된 $\text{NH}^t\text{BuCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ 는 무색의 액체였고, 합성 수율은 30%였다.

[0089] 얻어진 $\text{NH}^t\text{BuCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ 의 화학 구조식 및 NMR 측정 결과는 하기와 같다.

[0091] [$\text{NH}^t\text{BuCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ 의 화학 구조식]



[0092]

[0094] ^1H -NMR (400MHz, Benzene- D_6):

[0095] δ 1.06(s, 9H), 2.06(s, 6H), 2.33(t, 2H), 2.56(t, 2H)

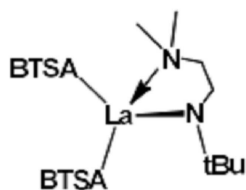
[0097] $\text{La}(\text{btsa})_2(\text{NH}^t\text{BuCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{NH}^t\text{BuCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2))$ 의 제조

[0098] $\text{La}(\text{btsa})_3$ 1eq가 담긴 플라스크에 용매인 톨루엔(Toluene)을 넣고, 실시예 1의 $\text{NH}^t\text{BuCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ 1eq를 넣는다. 70℃에서 밤새 가열한다. 반응 완료 후, 감압 농축 및 110℃, 56mTorr에서 승화정제하여 $\text{La}(\text{btsa})_2(\text{NH}^t\text{BuCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ 를 얻는다.

[0100] 합성된 $\text{La}(\text{btsa})_2(\text{NH}^t\text{BuCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ 은 아이보리색 고체였고, 합성 수율은 76%였다.

[0102] 합성된 $\text{La}(\text{btsa})_2(\text{NH}^t\text{BuCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ 의 화학 구조식 및 NMR 측정 결과는 하기와 같다.

[0104] [$\text{La}(\text{btsa})_2(\text{NH}^t\text{BuCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ 의 화학 구조식]



[0105]

[0107] 상기 $\text{La}(\text{btsa})_2(\text{NH}^t\text{BuCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ 의 화학 구조식에서 BTSA는 비스(트리메틸실릴)아민(bis(trimethylsilyl)amine)기이고, tBu는 tert-butyl기이다.

[0109] ^1H -NMR(400MHz, THF- d_8):

[0110] δ 0.15(s, 36H), 1.23(s, 9H), 2.48(s, 6H), 3.03(t, 2H), 3.09(t, 2H)

[0112] [제조예]

- [0113] 원자층 증착(ALD) 장비를 사용하여 상기 합성예에 의해 제조된 유기 금속 전구체 화합물을 박막에 증착하였다.
- [0114] 본 실험에 사용된 기판은 p-형 Si(100) 웨이퍼로서, 저항은 $0.02 \Omega \cdot \text{m}$ 이다. 증착에 앞서 p-형 Si 웨이퍼는 아세톤-에탄올-탈이온수(DI water)에 각각 10분씩 초음파 처리(Ultra sonic)하여 세척하였다. Si 웨이퍼 상의 자연 산화물 박막은 HF 10%(HF:H₂O=1:9)의 용액에 10초 동안 담근 후 제거하였다. HF 세척한 Si 웨이퍼는 즉시 원자층 증착(ALD) 챔버로 이동시켰다. 실험에 사용된 유기 금속 전구체 화합물인 La(bt_{sa})₂(NH^tBuCH₂CH₂NMe₂)는 희토류 금속인 La와 Si의 원소가 모두 포함된 전구체로서 캐니스터(canister)의 온도를 130℃~160℃로 유지하였다.
- [0115] La(bt_{sa})₂(NH^tBuCH₂CH₂NMe₂)(10초)-Ar(30초)-오존(O₃)(10초)-Ar(30초)의 순서로 공급하였다.
- [0116] 반응 가스로 사용된 오존(O₃)은 공압 밸브의 on/off를 조절하여 1,000 sccm의 유량으로 주입하였다. 이때 오존의 농도는 220g/m³ 이었다.
- [0117] La(bt_{sa})₂(NH^tBuCH₂CH₂NMe₂) 및 오존의 퍼지(purge)를 위한 아르곤(Ar)의 유량은 1,500 sccm으로 하였다.
- [0118] 250℃ 내지 350℃의 공정 온도 범위에서 반응기 압력은 1 torr로 하였으며, 싸이클 횟수는 200회로 하였다.
- [0120] 하기 표 1에 박막 제조를 위한 공정 조건을 나타내었다.

표 1

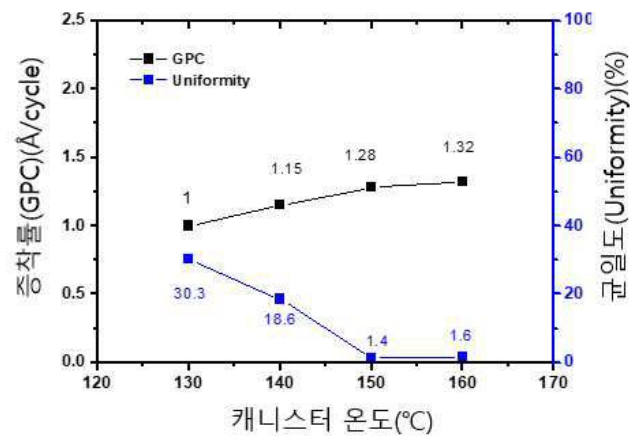
캐니스터 온도 (℃)	공정 온도 (℃)	전구체 주입 시간 (s)	전구체 온도 반 아르곤 주입량 (sccm)	오존 주입 시간 (s)	오존 농도 (g/m ³)	오존 주입량 (sccm)	퍼지 아르곤 주입 시간 (s)	퍼지 아르곤 주입량 (sccm)	ALD Cycle (회)	공정 압력 (Torr)
130 ~ 160	250 ~ 350	10	500	10	220	1000	30/30*	1500	200	1

- [0122] * (전구체 주입 후 퍼지 / 오존 주입 후 퍼지) 시간
- [0123] 상기 제조예에 의해서 제조된 박막의 증착물, 두께 균일도 및 성분과 그 조성비를 분석하였다.
- [0125] (1) 증착물 측정
- [0127] 증착물은 하기 수학적 식 1에 의해서 계산되었다.
- [0128] [수학적 식 1]
- [0130] 증착물 (Å/cycle) = 증착 두께 /ALD cycle 수
- [0131] 상기 수학적 식 1의 증착 두께는 엘립소미터(Ellipsometer)로 측정하고 FE-SEM을 이용하여 확인하였다.
- [0132] (2) 두께 균일도 측정
- [0133] 두께 균일도는 하기 수학적 식 2에 의해서 계산되었다.
- [0134] [수학적 식 2]
- [0135] 두께 균일도(%) = (최대 두께 - 최소 두께)/(2×평균 두께)
- [0136] 상기 수학적 식 2의 최대, 최소 및 평균 두께는 박막이 형성된 웨이퍼의 9 군데에서 측정된 값으로부터 정해졌다.
- [0137] 측정은 엘립소미터(제조사: 엘립소테크놀로지, 모델명 : Elli-SE-UaM8)에 의해서 이루어졌고, 웨이퍼의 9군데의 위치는 각각 가운데(C), 오른쪽(R), 왼쪽 (L), 위쪽(T), 아래쪽(B), 오른쪽 위(RT), 왼쪽 위(LT), 오른쪽 아래(RB) 및 왼쪽 아래(LB)였다.
- [0138] (3) 성분 및 조성비 측정

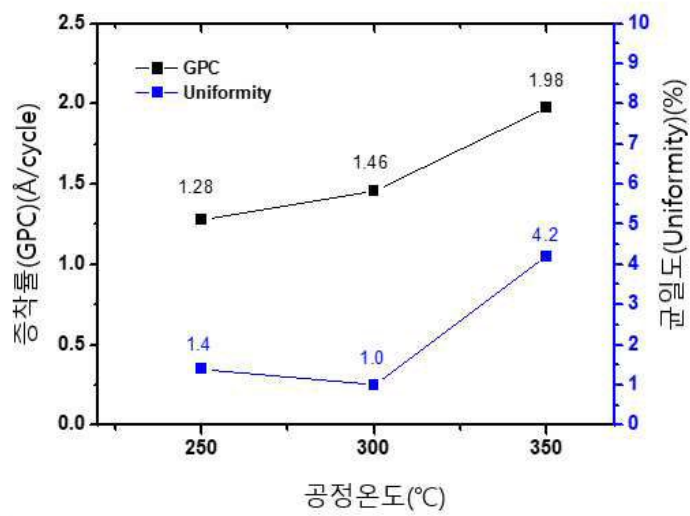
- [0144] 제조된 박막의 성분 및 조성비를 X선 광전자분광법(XPS)을 이용하여 분석하였다.
- [0146] [실시예 1]
- [0147] 상기 표 1에 기재된 공정 조건에서 공정 온도를 250℃로 고정하고, 캐니스터의 온도를 130℃~160℃의 범위에서 변화시켜서 상기 제조예에 따라서 박막을 제조하고 박막의 증착률(GPC) 및 두께 균일도(uniformity)를 측정하여 그 결과를 도 1에 나타내었다.
- [0148] 도 1에 나타난 바와 같이, 캐니스터의 온도가 높아짐에 따라서 증착률이 높아지고, 두께 균일도가 낮아졌다.
- [0149] 캐니스터의 온도를 130℃ 및 140℃로 하였을 때, 각각 박막의 측정 위치에 따른 두께의 편차가 30.3% 및 18.6%로 매우 높아서, 박막의 균일하지 않음을 확인할 수 있었다.
- [0150] 이에 비하여, 캐니스터의 온도를 150℃ 및 160℃로 높였을 때는 각각 박막의 측정 위치에 따른 두께의 편차가 1.4% 및 1.6%로 매우 낮아서, 매우 균일한 두께의 박막이 형성되었다.
- [0151] 즉, 캐니스터의 온도가 박막의 증착률 및 두께 균일도에 크게 영향을 끼침을 알 수 있었다.
- [0153] [실시예 2]
- [0154] 상기 표 1에 기재된 공정 조건에서 캐니스터의 온도를 150℃로 고정하고, 공정 온도를 250℃~350℃의 범위에서 변화시켜서 상기 제조예에 따라서 박막을 제조하고 박막의 증착률(GPC) 및 두께 균일도(uniformity)를 측정하여 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0155] 도 2에 나타난 바와 같이, 공정 온도가 높아짐에 따라서 증착률이 높아짐을 확인할 수 있었다.
- [0156] 또한, 공정 온도를 250℃, 300℃ 및 350℃로 하였을 때, 박막의 측정 위치에 따른 두께의 편차가 각각 1.4%, 1.0% 및 4.2%에 해당하여, 박막의 두께 균일도가 매우 우수함을 확인할 수 있었다.
- [0157] 또한, 도 3에 나타난 바와 같이 공정 온도를 변화시킨 실시예 2에 따라서 제조된 박막의 원소를 분석하였다.
- [0158] 모든 박막에서 La, Si, O 원소가 검출되었고, 불순물인 질소(N)는 검출되지 않았다.
- [0159] 불순물인 탄소(C)는 모든 박막에서 검출되었고 그 함량은 공정 온도에 따라서 달라졌다.
- [0160] 즉, 공정 온도가 높아짐에 따라서 박막 내 불순물인 탄소의 함량이 높아졌으나, 250℃~350℃의 공정 온도에서 제조된 박막은 탄소의 함량은 1.3 원자% 이하로 탄소의 함량이 매우 낮은 우수한 특성을 나타내었다.
- [0161] 또한, 제조시 공정 온도의 변화에 따른 박막의 La, Si 및 O의 비율은 거의 차이가 없었고, La: Si: O의 원자 비율은 1:1:3으로 LaSiO₃ 박막이 형성되었음을 확인할 수 있었다.
- [0162] 한편, 제조된 박막의 전기적 특성(유전상수 및 누설 전류)을 측정한 결과, 박막 제조시 공정 온도가 높을수록 유전 상수의 측정값이 낮아졌고, 누설 전류의 측정값이 높아짐을 확인할 수 있었다.
- [0163] 250℃~350℃의 공정 온도에서 제조된 박막의 유전 상수 및 누설 전류의 측정값은 모두 실제 용도로 사용되기에 충분한 우수한 범위 내에 해당하였다.
- [0164]
- [0165] 상기의 박막 제조를 통해서, 다양한 공정 조건이 조절된 ALD를 통해서 우수한 특성의 박막을 형성할 수 있음을 알 수 있었다.
- [0166] 특히, 캐니스터 온도 및 공정 온도의 조절을 통해서 박막의 특성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [0167] 즉, 공정 조건의 조절을 통해서 균일한 두께의 박막 제조가 가능하였고, 우수한 박막 물성(불순물 함량 및 유전 특성 등의 전기적 특성)을 확보할 수 있다.
- [0169] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

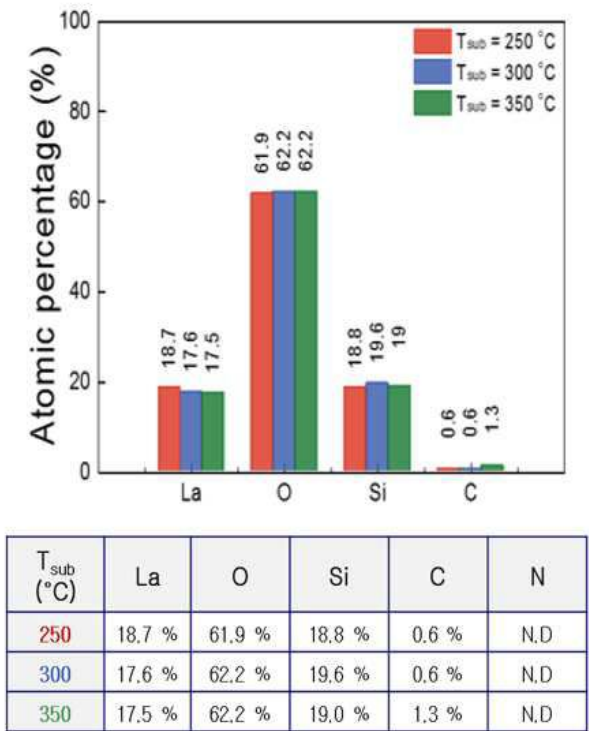
도면1



도면2



도면3



도면4

