



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098578  
(43) 공개일자 2018년09월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C23C 16/18 (2006.01) C23C 16/34 (2006.01)  
C23C 16/42 (2006.01) C23C 16/448 (2006.01)  
C23C 16/455 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)  
H01L 21/285 (2006.01) H01L 21/768 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C23C 16/18 (2013.01)  
C23C 16/34 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7020024  
(22) 출원일자(국제) 2016년12월12일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2018년07월12일  
(86) 국제출원번호 PCT/IB2016/001940  
(87) 국제공개번호 WO 2017/115138  
국제공개일자 2017년07월06일  
(30) 우선권주장  
14/986,286 2015년12월31일 미국(US)
- (71) 출원인  
레르 리키드 쏘시에떼 아노님 뿌르 레뒤투드 에렉  
스펠라파시옹 데 프로세데 조르즈 클로드  
프랑스 파리 (우편번호 75007) 게 도르세 75번지
- (72) 발명자  
가티뉴, 사토코  
대한민국 06580 서울 경기-도 서초-구 동광-로  
41-길 14 리더스 빌 401  
기무라, 미키코  
일본 305-0875 이바라키 쓰쿠바 하나시마 신덴 엘  
리티 (에이53-2, 미도리노) 2-5 103  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

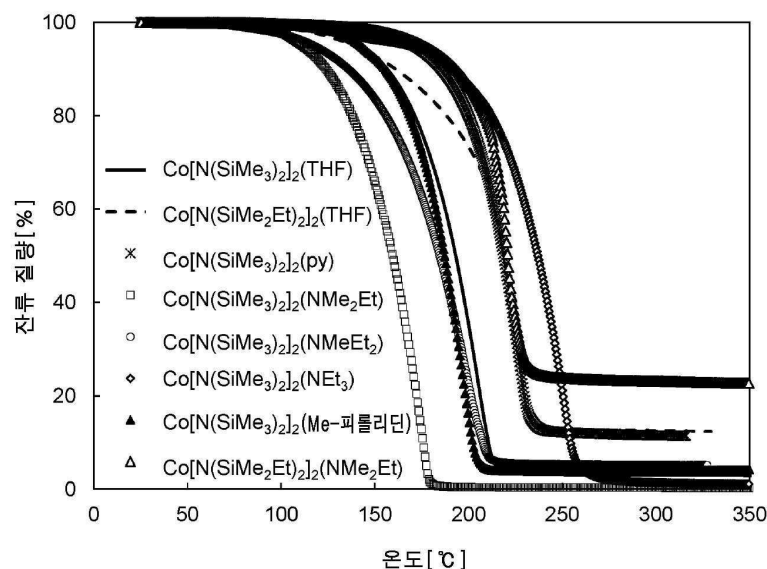
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 코발트-함유 막 형성 조성물, 이의 합성, 및 막 증착에서의 용도

(57) 요약

코발트-함유 막 형성 조성물, 이의 제조, 및 막의 증기 증착을 위한 이의 용도가 개시된다. 코발트-함유 막 형성 조성물은 실릴아미드-함유 전구체, 특히,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$  및/또는  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMeEt}_2)$ 를 포함한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

*C23C 16/42* (2013.01)

*C23C 16/4481* (2013.01)

*C23C 16/45536* (2013.01)

*C23C 16/45553* (2013.01)

*H01L 21/02697* (2013.01)

*H01L 21/28556* (2013.01)

*H01L 21/28568* (2013.01)

*H01L 21/76841* (2013.01)

(72) 발명자

두자렛, 크리스천

일본 120-0223 도쿄 아다치 41-1-905 센주 아케보  
노 사이트 뉴베 기타 센주 30에이 넘버905

지랄드, 진-마크

프랑스 베르사유 에프-78000 루 몽바우롱 16

블라스코, 니콜라스

프랑스 에시롤 에프-38180 루 데 메르디앙즈 씨드  
- 갤럭시 8

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

기관 상에 Co-함유 층을 증착하는 방법으로서, Co-함유 막 형성 조성물의 증기를 그 안에 배치된 기관을 갖는 반응기내로 도입하는 단계로서, Co-함유 막 형성 조성물이  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMeEt}_2)$ , 또는 이들의 조합으로부터 선택된 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 단계; 및 증기 증착 방법을 이용하여 Co-함유 층을 형성하기 위해 기관 상에 실릴아미드-함유 전구체의 적어도 일부를 증착시키는 단계를 포함하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 실릴아미드-함유 전구체가  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ 인 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 실릴아미드-함유 전구체가  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMeEt}_2)$ 인 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, Co-함유 층이 Co인 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, Co-함유 층이  $\text{CoSi}_2$ 인 방법.

#### 청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 기관이  $\text{SiO}_2$ 인 방법.

#### 청구항 7

제5항에 있어서, 기관이 Si인 방법.

#### 청구항 8

기관 상에 Co-함유 층을 증착하는 방법으로서,

Co-함유 막 형성 조성물을 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물 전달 장치를 유동적으로 증기 증착 챔버에 연결시키는 단계로서, Co-함유 막 형성 조성물이  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMeEt}_2)$ , 또는 이들의 조합으로부터 선택된 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 단계;

Co-함유 막 형성 조성물의 대략 0.2 Torr(대략 27 Pascal) 내지 대략 1.5 Torr(대략 200 Pascal)의 증기압을 발생시키는 온도까지 Co-함유 막 형성 조성물 전달 장치를 가열하는 단계;

Co-함유 막 형성 조성물의 증기를 그 안에 배치된 기관을 갖는 증기 증착 챔버내로 전달하는 단계; 및

증기 증착 방법을 이용하여 Co-함유 층을 형성하기 위해 기관 상에 실릴아미드-함유 전구체의 적어도 일부를 증착시키는 단계를 포함하는 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 2주 내지 12개월 범위의 시간 동안 소정 온도에서 Co-함유 막 형성 조성물 전달 장치를 유지하는 것을 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 실릴아미드-함유 전구체가  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ 인 방법.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 방법의 생성물을 포함하는, 코발트 니트라이드 막 코팅된 기판.

#### 청구항 12

$\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMeEt}_2)$ , 또는 이들의 조합으로부터 선택된 실릴아미드-함유 전구체를 포함하고, 열중량 분석에 의해, 80℃에서 2주 후에 5% 미만의 잔류 질량을 나타내는 열 안정성을 갖는, 코발트-함유 막 형성 조성물.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 실릴아미드-함유 전구체가  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ 이고, 열중량 분석에 의해, 90℃에서 2개월 후에 5% 미만의 잔류 질량을 나타내는 열 안정성을 갖는, 코발트-함유 막 형성 조성물.

#### 청구항 14

제12항에 있어서, Co-함유 막 형성 조성물이  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMeEt}_2)$ , 또는 이들의 조합으로부터 선택된 실릴아미드-함유 전구체로 본질적으로 이루어진, 코발트-함유 막 형성 조성물.

#### 청구항 15

제12항에 있어서, Co-함유 막 형성 조성물이  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ 로 본질적으로 이루어진, 코발트-함유 막 형성 조성물.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조문헌

[0002] 본 출원은 2015년 12월 31일에 출원된 미국특허출원번호 제14/986,286호의 이익을 주장하며, 이러한 문헌은 전 문이 모든 목적을 위하여 본원에 참고로 포함된다.

[0003] 기술 분야

[0004] 코발트-함유 막 형성 조성물, 이의 제조, 및 막의 증기 증착을 위한 이의 용도가 개시된다. 코발트-함유 막 형성 조성물은 실릴아미드-함유 전구체, 특히,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$  및/또는  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMeEt}_2)$ 를 포함한다.

### 배경 기술

[0005] 화학적 증기 증착(CVD) 및 원자층 증착(ALD)은 반도체 소자를 위한 박막을 생성하기 위한 주요 증착 기술로서 적용되고 있다. 이러한 방법은 증착 공정 동안 파라미터의 미세조정을 통해 컨포멀 막(conformal film)(금속, 옥사이드, 니트라이드, 실리사이드, 등)의 달성을 가능하게 한다. 주로 막 성장은 금속-함유 화합물(전구체)의 화학적 반응에 의해 제어되며, 최적의 전구체의 개발은 이의 성질 및 반응 공정의 예측 시에 필수적이다.

[0006] 전이 금속 및 전이 금속 실리사이드, 특히, 망간, 철, 코발트, 및 루테튬의 막은 다양한 전자기기 및 전기화학 적 적용에서 중요해지고 있다. 예를 들어, 코발트 박막은 이의 높은 자기 유전율(magnetic permittivity)로 인 하여 고려되고 있다. 반도체 소자의 프론트-엔드-오브-더-라인(front-end-of-the-line) 가공에서 이의 낮은 저항률로 인해 옴 접촉(Ohmic Contact)을 위한 코발트 디실리사이드( $\text{CoSi}_2$ )를 형성하기 위해 코발트 박막을 사용하는 다수의 보고서가 존재한다. 코발트 함유 박막은 최근에, 초대형 집적 소자를 위한 Cu/저-k 배리어, 패시베 이션 층, 및 캡핑 층으로서 연구되었다.

[0007] 실릴아미드 화합물의 합성이 보고되었다(Monatsh. Chem. (1963), 94(6), pp.1007-1012; Polyhedron 22 (2003) pp.67-73, J.C.S.Chem.Comm. (1972) pp.872-873; Inorg. Chem. (1984) 23, 4584-4588; US 6969539B2). 실릴아

미드 화합물을 사용한 증기 증착 막 형성이 또한 보고되었다(Chem.Vap.Deposition 1995, 1, No. 2, 49-51; R.G.Gordon 등; US 2009/0053426A1 Applied Materials; US 2014/0255606 Applied Materials).

[0008] US 6969539호(Gordon 등)에는 하기가 개시되어 있다:

화합물	용 점 Pt (°C)	증기압 (°C/Torr)	Ref/Comm 소스
$\text{Co}[\text{N}(\text{SiBuMe}_2)_2]_2$	액체	146/0.085	Broomhall-Dillard & Gordon, 1999
$\text{Co}[\text{N}(\text{SiEtMe}_2)_2]_2$	액체	106/0.05	Broomhall-Dillard & Gordon, 1999
$\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2)_2]_2$	>70	50-70/0.01	Chisholm, CVD 1, 49 (1995)
$\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2)_2]_2$	86-88		Power, IACS 11, 8044 (1989)
$\text{Co}[\text{N}(\text{SiPrMe}_2)_2]_2$	액체	106/0.05	Broomhall-Dillard & Gordon, 1999

[0009]

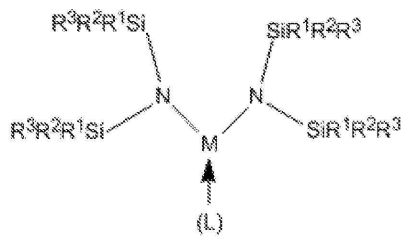
[0010] 당업자는, 액체 형태의 Co-함유 전구체가 증기 증착 방법을 위해 바람직하지만, 박막 증착을 위한 산업적 사용에는 개시된 증기압이 너무 낮다는 것을 인식할 것이다.

[0011] 증기상 막 증착에서 사용하기에 충분히 안정하면서 적합하게 휘발성인 Co-함유 전구체를 선택하는 것은 상업적 실행에서 중요하고, 항상 용이하게 결정되는 것은 아니다.

### 발명의 내용

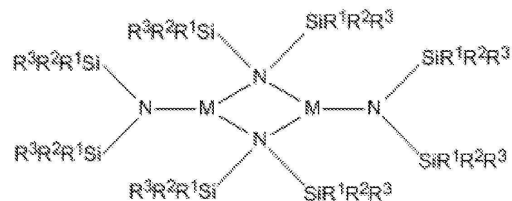
[0012] 하기 화학식을 갖는 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 코발트-함유 막 형성 조성물이 개시된다:

[0013] [화학식 I]



[0014]

[0015] [화학식 II]



[0016]

[0017] (상기 식에서, M은 Co이며; 각 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 독립적으로 수소(H) 또는 C1-C4 탄화수소로부터 선택되며; L은 피리딘, NMe<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, NMe<sub>2</sub>Et, NMeEt<sub>2</sub>, 1-Me-피롤리딘, 또는 PMe<sub>3</sub>으로부터 선택된 하나 또는 두 개의 중성 부가물이며; R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>, 또는 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 결합되어 환형 규소-함유 헤테로사이클을 형성할 수 있음). 개시된 실릴아미드-함유 막 형성 조성물은 하기 양태들 중 하나 이상을 가질 수 있다:

[0018] ● 각 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 이소프로필, n-프로필, n-부틸, 또는 t-부틸로부터 선택됨;

[0019] ● 실릴아미드-함유 전구체는 {Co[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}<sub>2</sub>임;

[0020] ● 실릴아미드-함유 전구체는 Co[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(py)임;

[0021] ● 실릴아미드-함유 전구체는 Co[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>N)임;

[0022] ● 실릴아미드-함유 전구체는 Co[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(Et<sub>3</sub>N)임;

[0023] ● 실릴아미드-함유 전구체는 Co[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>EtN)임;

- [0024] ● 실릴아미드-함유 전구체는  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{MeEt}_2\text{N})$ 임;
- [0025] ● 실릴아미드-함유 전구체는  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(1\text{-Me-피롤리딘})$ 임;
- [0026] ● 실릴아미드-함유 전구체는  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{PMe}_3)$ 임;
- [0027] ● 실릴아미드-함유 전구체는  $\{\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2\}_2$ 임;
- [0028] ● 실릴아미드-함유 전구체는  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{py})$ 임;
- [0029] ● 실릴아미드-함유 전구체는  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{Me}_3\text{N})$ 임;
- [0030] ● 실릴아미드-함유 전구체는  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{Et}_3\text{N})$ 임;
- [0031] ● 실릴아미드-함유 전구체는  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{Me}_2\text{EtN})$ 임;
- [0032] ● 실릴아미드-함유 전구체는  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{MeEt}_2\text{N})$ 임;
- [0033] ● 실릴아미드-함유 전구체는  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(1\text{-Me-피롤리딘})$ 임;
- [0034] ● 실릴아미드-함유 전구체는  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{PMe}_3)$ 임,
- [0035] ● 대략 99% w/w 내지 대략 100% w/w의 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 코발트-함유 막 형성 조성물;
- [0036] ● 50℃에서 4주 후에 대략 99% w/w 내지 대략 100% w/w의 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 코발트-함유 막 형성 조성물;
- [0037] ● 실온(대략 23℃)에서 12주 후에 대략 99% w/w 내지 대략 100% w/w의 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 코발트-함유 막 형성 조성물;
- [0038] ● 1 Torr 증기압의 실릴아미드-함유 전구체를 생성하는 온도에서 2주의 안정성 시험 후 열중량 분석 하에서 3% 미만의 잔류 질량을 생성시키는 코발트-함유 막 형성 조성물;
- [0039] ● 1 Torr 증기압의 실릴아미드-함유 전구체를 생성하는 온도에서 3주의 안정성 시험 후 열중량 분석 하에서 3% 미만의 잔류 질량을 생성시키는 코발트-함유 막 형성 조성물;
- [0040] ● 1 Torr 증기압의 실릴아미드-함유 전구체를 생성하는 온도에서 2개월의 안정성 시험 후 열중량 분석 하에서 3% 미만의 잔류 질량을 생성시키는 코발트-함유 막 형성 조성물;
- [0041] ● 대략 95% w/w 내지 대략 100% w/w의 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 코발트-함유 막 형성 조성물;
- [0042] ● 대략 5% w/w 내지 대략 50% w/w의 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0043] ● 물을 포함하지 않는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0044] ● 대략 0% w/w 내지 대략 5% w/w의 불순물을 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0045] ● 대략 0.0% w/w 내지 대략 2.0% w/w의 불순물을 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0046] ● 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w의 불순물을 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0047] ● 불순물은 할라이드, 알칼리 금속, 알킬-치환된 실란, 리튬, 소듐, 또는 포타슘 할라이드; THF; 에테르; 펜탄; 시클로헥산; 헵탄; 벤젠; 톨루엔을 포함함;
- [0048] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 1 ppmw의 금속 불순물을 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0049] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 500 ppbw의 금속 불순물을 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0050] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Al을 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0051] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 As를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0052] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Ba를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;

- [0053] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Be를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0054] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Bi를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0055] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Cd를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0056] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Ca를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0057] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Cr을 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0058] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Cu를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0059] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Ga를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0060] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Ge를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0061] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Hf를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;;
- [0062] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Zr을 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;;
- [0063] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 In을 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0064] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Fe를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0065] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Pb를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0066] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Li를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0067] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Mg를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0068] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Mn을 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0069] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 W를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0070] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Ni를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0071] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 K를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0072] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Na를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0073] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Sr을 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0074] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Th를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0075] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Sn을 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0076] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Ti를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0077] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 U를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0078] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 V를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0079] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw의 Zn을 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0080] ● 대략 0 ppmw 내지 대략 100 ppmw의 Cl을 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0081] ● 대략 0 ppmw 내지 대략 100 ppmw의 Br을 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물.
- [0082] 또한, 유입구 도관 및 유출구 도관을 갖는 캐니스터를 포함하고 임의의 상술된 Co-함유 막 형성 조성물을 함유하는 Co-함유 막 형성 조성물 전달 장치가 개시된다. 개시된 장치는 하기 양태들 중 하나 이상을 포함할 수 있다:
- [0083] ● 10 ppmw 미만의 금속 오염물질의 총 농도를 갖는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0084] ● Co-함유 막 형성 조성물의 표면 위에 위치된 유입구 도관 단부의 단부, 및 Co-함유 막 형성 조성물의 표면 아래에 위치된 유출구 도관의 단부;
- [0085] ● Co-함유 막 형성 조성물의 표면 아래에 위치된 유입구 도관 단부의 단부, 및 Co-함유 막 형성 조성물의 표면 위에 위치된 유출구 도관의 단부;



- [0086] ● 유입구 및 유출구 상에 다이아프램 밸브를 추가로 포함함;
- [0087] ● 캐니스터의 내부 표면 상에 하나 이상의 배리어 층을 추가로 포함함;
- [0088] ● 캐니스터의 내부 표면 상에 하나 내지 네 개의 배리어 층을 추가로 포함함;
- [0089] ● 캐니스터의 내부 표면 상에 하나 또는 두 개의 배리어 층을 추가로 포함함;
- [0090] ● 산화규소 층, 질화규소 층, 산질화규소 층, 탄질화규소, 산탄질화규소 층, 또는 이들의 조합을 포함하는 각 배리어 층;
- [0091] ● 여기서, 각 배리어 층은 1 내지 100 nm 두께임;
- [0092] ● 여기서, 각 배리어 층은 2 내지 10 nm 두께임;
- [0093] ●  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ 를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물; 및
- [0094] ●  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMeEt}_2)$ 를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물.
- [0095] 또한, 기관 상에 Co-함유 층을 증착하는 방법이 개시된다. 임의의 상술된 Co-함유 막 형성 조성물의 증기는 그 안에 배치된 기관을 갖는 반응기내로 도입된다. 실릴아미드-함유 전구체의 적어도 일부는 증기 증착 방법을 이용하여 Co-함유 층을 형성하기 위해 기관 상에 증착된다. 개시된 방법은 하기 양태들 중 하나 이상을 가질 수 있다:
- [0096] ●  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMeEt}_2)$ , 또는 이들의 조합으로부터 선택된 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물;
- [0097] ● 실릴아미드-함유 전구체는  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ 임;
- [0098] ● 실릴아미드-함유 전구체는  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMeEt}_2)$ 임;
- [0099] ● 반응기내로 제2 전구체를 포함하는 증기를 도입함;
- [0100] ● 제2 전구체의 원소는 2족, 13족, 14족, 전이 금속, 란타늄 원소(lanthanide), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택됨;
- [0101] ● 제2 전구체의 원소는 Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, Ti, Nb, Ta, Al, Si, Ge, Y, 또는 란타늄 원소로부터 선택됨;
- [0102] ● 반응물을 반응기내로 도입함;
- [0103] ● 반응물은  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , NO,  $\text{NO}_2$ , 카르복실산, 이들의 라디칼, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택됨;
- [0104] ● 반응물은 플라즈마 처리된 산소임;
- [0105] ● 반응물은 오존임;
- [0106] ● 반응물은  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ , 히드ريد실란(예를 들어,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$ ), 클로로실란 및 클로로폴리실란(예를 들어,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{HCl}_5$ ,  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ ), 알킬실란(예를 들어,  $\text{Me}_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{MeSiH}_3$ ,  $\text{EtSiH}_3$ ), 히드라진(예를 들어,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{MeHNNH}_2$ ,  $\text{MeHNNHMe}$ ), 알코올(예를 들어, 에탄올 또는 메탄올), 유기 아민(예를 들어,  $\text{NMeH}_2$ ,  $\text{NEtH}_2$ ,  $\text{NMe}_2\text{H}$ ,  $\text{NEt}_2\text{H}$ ,  $\text{NMe}_3$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NH}$ ), 피라졸린, 피리딘, B-함유 분자(예를 들어,  $\text{B}_2\text{H}_6$ , 9-보라비시클로[3,3,1]논, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 보라진), 알킬 금속(예를 들어, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 디메틸아연, 디에틸아연), 이들의 라디칼 중, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨;
- [0107] ● 반응물은  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{SiH}_2\text{Me}_2$ ,  $\text{SiH}_2\text{Et}_2$ ,  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ , 이들의 수소 라디칼, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨;
- [0108] ● 반응물은  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NH}$ ,



$(\text{CH}_3)_2\text{HNNH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ , 이들의 질소-함유 라디칼 중, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨;

[0109] ● 반응물은 HCDS 또는 PCDS임;

[0110] ● 반응물은 플라즈마 처리된  $\text{N}_2$ 임;

[0111] ● 증기 증착 방법은 CVD 공정임;

[0112] ● 증기 증착 방법은 ALD 공정임;

[0113] ● 증기 증착 방법은 PEALD 공정임;

[0114] ● 증기 증착 방법은 공간적 ALD 공정임;

[0115] ● Co-함유 층은 코발트 옥사이드 층임;

[0116] ● Co-함유 층은 코발트 니트라이드 층임;

[0117] ● Co-함유 층은 Co임; 및

[0118] ● Co-함유 층은 CoSi 임.

[0119] **표기법 및 명칭**

[0120] 특정 약어, 기호, 및 용어는 하기 설명 및 청구범위 전반에 걸쳐 사용되고, 하기를 포함한다.

[0121] 본원에서 사용되는 부정 관사("a" 또는 "an")는 하나 이상을 의미한다.

[0122] 본원에서 사용되는 용어 "대략" 또는 "약"은 기술된 값의  $\pm 10\%$ 를 의미한다.

[0123] 본원에 기술된 임의의 범위 및 모든 범위는 이의 종결점을 포함한다(즉, x=1 내지 4는 x=1, x=4, 및 x=이들 사이의 임의의 수를 포함한다).

[0124] 본원에서 사용되는 용어 "알킬 기"는 배타적으로 탄소 원자 및 수소 원자를 함유한 포화된 작용기를 지칭한다. 또한, 용어 "알킬 기"는 선형, 분지형, 또는 환형 알킬 기를 지칭한다. 선형 알킬 기의 예는 비제한적으로, 메틸 기, 에틸 기, 프로필 기, 부틸 기, 등을 포함한다. 분지형 알킬 기의 예는 비제한적으로, t-부틸을 포함한다. 환형 알킬 기의 예는 비제한적으로, 시클로프로필 기, 시클로펜틸 기, 시클로헥실 기, 등을 포함한다.

[0125] 본원에서 사용되는 용어 "탄화수소"는 배타적으로 수소 원자 및 탄소 원자를 함유하는 작용기를 의미한다. 작용기는 포화되거나(단지 단일 결합을 함유함) 불포화(이중 결합 또는 삼중 결합을 함유함)될 수 있다.

[0126] 본원에서 사용되는 용어 "헤테로사이클"은 이의 고리의 일원으로서 적어도 두 개의 상이한 원소들의 원자를 갖는 환형 화합물을 의미한다.

[0127] 본원에서 사용되는 약어 "Me"는 메틸 기를 지칭하며, 약어 "Et"는 에틸 기를 지칭하며, 약어 "Pr"은 임의의 프로필 기(즉, n-프로필 또는 이소프로필)를 지칭하며, 약어 "iPr"은 이소프로필 기를 지칭하며, 약어 "Bu"는 임의의 부틸 기(n-부틸, 이소-부틸, t-부틸, 2차-부틸)를 지칭하며, 약어 "tBu"는 3차-부틸 기를 지칭하며, 약어 "sBu"는 2차-부틸 기를 지칭하며, 약어 "iBu"는 이소-부틸 기를 지칭하며, 약어 "Ph"는 페닐 기를 지칭하며, 약어 "py"는 피리딘 기를 지칭하며, 약어 "THF"는 테트라히드로푸란을 지칭하며, 약어 "Cp"는 시클로펜타디에닐 기를 지칭한다.

[0128] 원소의 주기율표로부터의 원소의 표준 약어가 본원에서 사용된다. 원소가 이러한 약어에 의해 언급될 수 있는 것으로 이해되어야 한다(예를 들어, Co는 코발트를 지칭하며, Si는 규소를 지칭하며, C는 탄소를 지칭한다. 등등).

[0129] 막 또는 층, 예를 들어, 코발트 실리사이드가 명세서 및 청구범위 전반에 걸쳐 이의 적절한 화학량론에 대한 언급 없이 나열된다는 것을 유의한다. 층은 순수한(M) 층, 실리사이드( $\text{M}_k\text{Si}_p$ ) 층, 카바이드( $\text{M}_k\text{C}_p$ ) 층, 니트라이드( $\text{M}_k\text{N}_l$ ) 층, 옥사이드( $\text{M}_k\text{O}_m$ ) 층, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 여기서, M은 Co이며; k, l, m, n, o, 및 p는 포괄적으로 1 내지 6의 범위이다. 예를 들어, 코발트 실리사이드는  $\text{Co}_k\text{Si}_l$ 이며, 여기서, k 및 l 각각은 0.5 내지 5의 범위이다. 유사하게,  $\text{Co}_n\text{O}_m$ 은 CoO 및  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 포함할 수 있다. 임의의 언급된 층은 또한 산화규소

층,  $\text{Si}_n\text{O}_m$ 을 포함할 수 있으며, 여기서,  $n$ 은 0.5 내지 1.5의 범위이며,  $m$ 은 1.5 내지 3.5의 범위이다. 더욱 바람직하게, 산화규소 층은  $\text{SiO}_2$ 이다. 산화규소 층은 산화규소 기반 유전 물질, 예를 들어, 탄소-도핑된 산화규소 기반 저- $k$  유전 물질, 예를 들어, Applied Materials, Inc.에 의한 Black Diamond II 또는 III 물질일 수 있다. 대안적으로, 임의의 언급된 규소-함유 층은 순수한 규소일 수 있다. 임의의 규소-함유 층은 또한 도펀트, 예를 들어, B, C, P, As 및/또는 Ge를 포함할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0130]

본 발명의 본질 및 목적의 추가 이해를 위하여, 첨부된 도면과 함께 하기 상세한 설명이 참조될 것이며, 여기서, 유사한 구성요소는 동일하거나 유사한 참조 번호로 제공된다.

도 1은 Co-함유 막 형성 조성물 전달 장치(1)의 일 구현예의 측단면도이다.

도 2는 Co-함유 막 형성 조성물 전달 장치(1)의 제2 구현예의 측단면도이다.

도 3은 고체 Co-함유 막 형성 조성물을 승화시키기 위한 고체 전구체 승화기(100)의 예시적 구현예의 측단면도이다.

도 4는  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{THF})$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{py})$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et}_2)$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NEt}_3)$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{Me-피롤리딘})$ , 및  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ 의 온도 증가에 따른 중량 손실의 백분율을 나타낸, 1010 mbar 하에서의 비교 개방 컵 열중량 측정 분석(TGA) 그래프이다.

도 5는  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{THF})$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{py})$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et}_2)$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NEt}_3)$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{Me-피롤리딘})$ , 및  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ 의 온도 증가에 따른 중량 손실의 백분율을 나타낸, 20 mbar 하에서의 비교 개방 컵 TGA 그래프이다.

도 6은 안정성 시험 전 및 150°C에서 1주의 안정성 시험 후에,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{py})$ 의 온도 증가에 따른 중량 손실의 백분율을 나타낸 TGA 그래프이다.

도 7은 안정성 시험 전 및 90°C에서 1주, 2주, 및 3주, 및 1개월 및 2개월의 안정성 시험 후에,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ 의 온도 증가에 따른 중량 손실의 백분율을 나타낸 TGA 그래프이다.

도 8은 안정성 시험 전 및 80°C에서 1주, 2주, 및 3주의 안정성 시험 후에,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et}_2)$ 의 온도 증가에 따른 중량 손실의 백분율을 나타낸 TGA 그래프이다.

도 9는 안정성 시험 전 및 110°C에서 1주 및 2주의 안정성 시험 후에,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(1\text{-Me-피롤리딘})$ 의 온도 증가에 따른 중량 손실의 백분율을 나타낸 TGA 그래프이다.

도 10은 안정성 시험 전 및 120°C에서 1주 및 2주의 안정성 시험 후에,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ 의 온도 증가에 따른 중량 손실의 백분율을 나타낸 TGA 그래프이다.

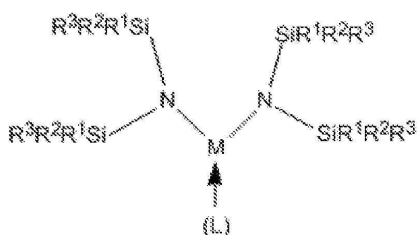
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0131]

하기 화학식을 갖는 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 Co-함유 막 형성 조성물이 개시된다:

[0132]

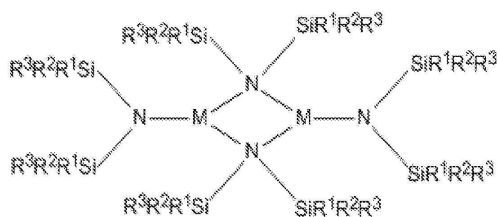
[화학식 I]



[0133]

[0134]

[화학식 II]



[0135]

[0136]

(상기 식에서, M은 Co이며; 각  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 독립적으로 수소(H) 또는 C1-C4 탄화수소로부터 선택되며; L은 피리딘,  $NEt_3$ ,  $NMe_2Et$ ,  $NMeEt_2$ , 1-Me-피롤리딘, 또는  $PMe_3$ 으로부터 선택된 하나 또는 두 개의 중성 부가물이며;  $R^1$  및  $R^2$ , 또는  $R^2$  및  $R^3$ 은 결합되어 환형 규소-함유 헤테로사이클을 형성할 수 있음). 각  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 바람직하게, 독립적으로 메틸, 에틸, 이소프로필, n-프로필, n-부틸, 또는 t-부틸이다.

[0137]

화학식 I을 갖는 예시적인 실릴아미드-함유 전구체는  $Co[N(SiMe_3)_2]_2(py)$ ;  $Co[N(SiMe_3)_2]_2(Me_3N)$ ;  $Co[N(SiMe_3)_2]_2(Et_3N)$ ;  $Co[N(SiMe_3)_2]_2(Me_2EtN)$ ;  $Co[N(SiMe_3)_2]_2(MeEt_2N)$ ;  $Co[N(SiMe_3)_2]_2(1-Me-피롤리딘)$ ;  $Co[N(SiMe_3)_2]_2(PMe_3)$ ;  $Co[N(SiMe_2Et)_2]_2(py)$ ;  $Co[N(SiMe_2Et)_2]_2(Me_3N)$ ;  $Co[N(SiMe_2Et)_2]_2(Et_3N)$ ;  $Co[N(SiMe_2Et)_2]_2(Me_2EtN)$ ;  $Co[N(SiMe_2Et)_2]_2(MeEt_2N)$ ;  $Co[N(SiMe_2Et)_2]_2(1-Me-피롤리딘)$ ;  $Co[N(SiMe_2Et)_2]_2(PMe_3)$ ; 및 이들의 조합을 포함한다.

[0138]

화학식 II를 갖는 예시적인 실릴아미드-함유 전구체는  $\{Co[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ ;  $\{Co[N(SiMe_2Et)_2]_2\}_2$ ; 및 이들의 조합을 포함한다.

[0139]

실릴아미드-함유 전구체는 테트라히드로푸란(THF), 에테르, 펜탄, 시클로헥산, 헥산, 헵탄, 또는 톨루엔과 같은 용매 중에서  $CoX_2$ (여기서, X는 Cl, Br, 또는 I임)를  $M(N(SiR^1R^2R^3)_2)$ (여기서, M은 Li, Na, 또는 K임)과 반응시킴으로써 합성될 수 있다. 용매는 제거될 수 있으며, 화학식 I 또는 화학식 II의 생성물은 여과 및/또는 승화를 이용하여 염 부산물로부터 분리된다. 화학식 I의 L=THF 부가물은 THF-함유 전구체의 펜탄, 헵탄, 헥산 또는 시클로헥산과 같은 알칸 용액에 양성자화된 형태의 요망되는 리간드를 첨가하고, 생성물을 추출함으로써 치환될 수 있다. 추가 세부사항은 하기 실시예에서 제공된다.

[0140]

공정 신뢰성을 보장하기 위하여, 개시된 Co-함유 막 형성 조성물은 사용하기 전에 연속 또는 분별 배치 증류, 재결정화, 또는 승화에 의해 대략 95% w/w 내지 대략 100% w/w 범위, 바람직하게, 대략 98% w/w 내지 대략 100% w/w 범위의 순도까지 정제될 수 있다. Co-함유 막 형성 조성물은 순도가 대략 99% w/w 내지 대략 100% w/w 범위일 때 본질적으로 실릴아미드-함유 전구체로 이루어진다. 당업자는, 순도가 H NMR, 또는 질량 분광법과 함께 가스 또는 액체 크로마토그래피에 의해 결정될 수 있음을 인식할 것이다. Co-함유 막 형성 조성물은 임의의 하기 불순물을 함유할 수 있다: 할라이드, 알칼리 금속, 알킬 아민, 알킬아미노-치환된 실란, 피리딘, 1-메틸피롤리딘, 피롤리딘, THF, 에테르, 펜탄, 시클로헥산, 헵탄, 톨루엔, 할로겐화된 금속 화합물. 바람직하게, 이러한 불순물의 총량은 0.1% w/w 미만이다. 정제된 조성물은 재결정화, 승화, 증류에 의해 및/또는 4 Å 분자체와 같은, 적합한 흡착제에 가스 또는 액체를 통과시킴으로써 생성될 수 있다.

[0141]

정제된 Co-함유 막 형성 조성물에서, THF, 에테르, 펜탄, 시클로헥산, 헵탄, 및/또는 톨루엔과 같은 각 용매의 농도는 대략 0% w/w 내지 대략 5% w/w, 바람직하게, 대략 0% w/w 내지 대략 0.1% w/w 범위일 수 있다. 용매는 Co-함유 막 형성 조성물의 합성에서 사용될 수 있다. 조성물로부터 용매의 분리는 둘 모두가 유사한 비등점을 갖는 경우에 어려울 수 있다. 혼합물의 냉각은 액체 용매에서 고체 전구체를 생성시킬 수 있으며, 이는 여과에 의해 분리될 수 있다. 진공 증류가 또한 사용될 수 있으며, 단, 조성물은 대략 100°C의 분해점보다 높게 가열되지 않는다.

[0142]

개시된 Co-함유 막 형성 조성물은 5% v/v 미만, 바람직하게, 1% v/v 미만, 더욱 바람직하게, 0.1% v/v 미만, 및 더욱더 바람직하게, 0.01% v/v 미만의 임의의 이의 유사체 또는 다른 반응 산물을 함유한다. 이러한 구현에는 보다 양호한 공정 반복성을 제공할 수 있다. 이러한 구현에는 Co-함유 막 형성 조성물의 증류에 의해 생성될 수 있다.

[0143]

대안적으로, 특히, 혼합물이 개선된 공정 파라미터를 제공하거나 타겟 화합물의 단리가 너무 어렵거나 고가일 때, 개시된 Co-함유 막 형성 조성물은 대략 5% w/w 내지 대략 50% w/w의 하나의 화합물을 포함할 수 있으며, 조

성물의 잔부는 제2 화합물을 포함한다. 예를 들어, 개시된 Co-함유 막 형성 조성물은 40/60% w/w의  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$  및  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMeEt}_2)$ 일 수 있다. 혼합물은 증기 증착에 적합한 안정한 액체 조성물을 생성할 수 있다.

- [0144] 정제된 Co-함유 막 형성 조성물에서 미량 금속 및 메탈로이드의 농도는 각각 독립적으로 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw, 및 더욱 바람직하게, 대략 0 ppbw 내지 대략 10 ppbw 범위일 수 있다. 이러한 금속 또는 메탈로이드 불순물은 알루미늄(Al), 비소(As), 바륨(Ba), 베릴륨(Be), 비스무트(Bi), 카드뮴(Cd), 칼슘(Ca), 크롬(Cr), 구리(Cu), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 하프늄(Hf), 지르코늄(Zr), 인듐(In), 철(Fe), 납(Pb), 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 텅스텐(W), 니켈(Ni), 포타슘(K), 소듐(Na), 스트론튬(Sr), 토륨(Th), 주석(Sn), 티타늄(Ti), 우라늄(U), 바나듐(V) 및 아연(Zn)을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 정제된 Co-함유 막 형성 조성물에서 X(여기서, X는 Cl, Br임)의 농도는 대략 0 ppmw 내지 대략 100 ppmw, 및 더욱 바람직하게, 대략 0 ppmw 내지 대략 10 ppmw의 범위일 수 있다.
- [0145] 개시된 Co-함유 막 형성 조성물의 물에 대한 노출이 실릴아민-함유 전구체의 분해를 초래할 수 있기 때문에, 이를 방지하는 것을 주의해야 한다.
- [0146] 또한, 증기 증착 방법을 위한 개시된 Co-함유 막 형성 조성물을 사용하는 방법이 개시된다. 개시된 방법은 코발트-함유 막의 증착을 위한 Co-함유 막 형성 조성물의 용도를 제공한다. 개시된 방법은 반도체, 광전지, LCD-TFT, 평판 타입 디스플레이, 내화물 또는 항공기의 제작에서 유용할 수 있다.
- [0147] 기판 상에 코발트-함유 층을 형성하는 개시된 방법은 반응기에 기판을 배치하고, 반응기에 개시된 Co-함유 막 형성 조성물의 증기를 전달하고, 증기를 기판과 접촉시켜(그리고 통상적으로 증기를 기판으로 유도하여) 기판의 표면 상에 코발트-함유 층을 형성하는 것을 포함한다.
- [0148] 방법은 증기 증착 공정을 이용하여, 및 더욱 상세하게,  $\text{CoMN}_x$  막(여기서, x는 1 내지 4이며, M은 Ti, Ta, Mn, Al, 란탄족 원소(예를 들어, Er), 또는 이들의 조합임)의 증착을 위해 기판 상에 이중금속-함유 층을 형성시키는 것을 포함할 수 있다. 개시된 방법은 반도체, 광전지, LCD-TFT, 또는 평판 타입 디스플레이의 제작에서 유용할 수 있다.  $\text{H}_2$ , 또는 질소 공급원, 예를 들어,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , 히드라진, 아민, 이들의 N 라디칼, 및 이들의 조합, 바람직하게,  $\text{NH}_3$  또는 플라즈마 처리된  $\text{N}_2$ 가 또한 반응기내로 도입될 수 있다.
- [0149] 개시된 Co-함유 막 형성 조성물은 당업자에게 공지된 임의의 증착 방법을 이용하여 코발트-함유 막을 증착시키기 위해 사용될 수 있다. 적합한 증착 방법의 예는 화학적 증기 증착(CVD) 또는 원자층 증착(ALD)을 포함한다. 예시적인 CVD 방법은 열적 CVD, 펄스식 CVD(PCVD), 저압 CVD(LPCVD), 부기압 CVD(SACVD) 또는 대기압 CVD(APCVD), 고온-와이어 CVD(HWCVD), 또한 cat-CVD로서 알려짐, 여기서, 고온 와이어는 증착 공정을 위한 에너지원으로서 역할을 함), 라디칼 도입된 CVD, 유동성 PECVD를 포함하지만 이로 제한되지 않는 플라즈마 강화 CVD(PECVD) 및 이들의 조합을 포함한다. 예시적인 ALD 방법은 열적 ALD, 플라즈마 강화 ALD(PEALD), 공간적 격리 ALD, 고온-와이어 ALD(HWALD), 라디칼 도입된 ALD, 및 이들의 조합을 포함한다. 초임계 유체 증착이 또한 사용될 수 있다. 증착 방법은 적합한 단차 피복 및 막 두께 조절을 제공하기 위해 바람직하게 ALD, PE-ALD 또는 공간적 ALD이다.
- [0150] Co-함유 막 형성 조성물의 증기가 발생되고, 이후에, 기판을 포함한 반응 챔버내에 도입된다. 반응 챔버에서의 온도 및 압력, 및 기판의 온도는 기판 상에 실릴아민-함유 전구체의 적어도 일부의 증기 증착에 적합한 조건에서 유지된다. 다시 말해서, 반응 챔버내에 증기화된 조성물의 도입 후에, 반응 챔버 내의 조건은 전구체의 적어도 일부가 Co-함유 층을 형성하기 위해 기판 상에 증착되도록 조정된다. 당업자는 "전구체의 적어도 일부가 증착된다"가 전구체의 일부 또는 모두가 기판과 반응하거나 기판에 접촉함을 의미한다는 것을 인식할 것이다. 본원에서, Co-함유 층의 형성에 도움을 주기 위해 반응물이 사용될 수도 있다.
- [0151] 반응 챔버는 디스플레이의 임의의 인클로저(enclosure) 또는 챔버일 수 있으며, 여기서, 증착 방법은 예를 들어, 비제한적으로, 평행판 타입 반응기, 냉각벽 타입 반응기, 고온벽 타입 반응기, 단일 웨이퍼 반응기, 다중 웨이퍼 반응기, 또는 다른 이러한 타입의 증착 시스템에서 일어난다. 이러한 예시적 반응 챔버 모두는 ALD 또는 CVD 반응 챔버로서 역할을 할 수 있다. 반응 챔버는 모든 ALD 및 부기압 CVD를 위해 약 0.5 mTorr 내지 약 20 Torr 범위의 압력에서 유지될 수 있다. 부기압 CVD 및 대기압 CVD 압력은 최대 760 Torr(대기압)의 범위일 수 있다. 또한, 반응 챔버 내의 온도는 약 20°C 내지 약 600°C의 범위일 수 있다. 당업자는 요망되는 결과를 달성하기 위해 단순한 실험을 통해 온도가 최적화될 수 있다는 것을 인식할 것이다.

- [0152] 반응기의 온도는 기관 홀더의 온도를 조절하거나 반응기 벽의 온도를 조절함으로써 조절될 수 있다. 기관을 가열하기 위해 사용되는 디바이스는 당해 분야에 알려져 있다. 반응기 벽은 충분한 성장물로 그리고 요망되는 물리적 상태 및 조성을 갖는 요망되는 막을 얻기 위해 충분한 온도까지 가열된다. 반응기 벽이 가열될 수 있는 비제한적인 예시적인 온도 범위는 대략 20℃ 내지 대략 600℃를 포함한다. 플라즈마 증착 공정이 사용될 때, 증착 온도는 대략 20℃ 내지 대략 550℃의 범위일 수 있다. 대안적으로, 열적 공정이 수행될 때, 증착 온도는 대략 300℃ 내지 대략 600℃의 범위일 수 있다.
- [0153] 대안적으로, 기관은 충분한 성장물로 그리고 요망되는 물리적 상태 및 조성을 갖는 요망되는 코발트-함유 막을 얻기 위해 충분한 온도까지 가열될 수 있다. 기관이 가열될 수 있는 비제한적인 예시적인 온도 범위는 150℃ 내지 600℃를 포함한다. 바람직하게, 기관의 온도는 500℃ 이하로 유지된다.
- [0154] 반응기는 막이 그 위에 증착될 하나 이상의 기관을 포함한다. 기관은 일반적으로 그 위에서 공정이 수행되는 물질로서 규정된다. 기관은 반도체, 광전지, 평판, 또는 LCD-TFT 디바이스 제작에서 사용되는 임의의 적합한 기관일 수 있다. 적합한 기관의 예는 웨이퍼, 예를 들어, 규소, 실리카, 유리, 또는 GaAs 웨이퍼를 포함한다. 웨이퍼는 이전 제작 단계로부터 그 위에 증착된 상이한 물질의 하나 이상의 층을 가질 수 있다. 예를 들어, 웨이퍼는 규소 층(결정질, 비정질, 다공성, 등), 산화규소 층, 질화규소 층, 산질화규소 층, 탄소 도핑된 산화규소(SiCOH) 층, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 추가적으로, 웨이퍼는 구리 층 또는 귀금속 층(예를 들어, 백금, 팔라듐, 로듐, 또는 금)을 포함할 수 있다. 층은 MIM, DRAM, 또는 FeRam 기술에서 유전체 물질(예를 들어, ZrO<sub>2</sub> 기반 물질, HfO<sub>2</sub> 기반 물질, TiO<sub>2</sub> 기반 물질, 희토류 옥사이드 기반 물질, 3원 옥사이드 기반 물질, 예를 들어, 스트론튬 루테튬 옥사이드[SRO], 등)으로서 또는 구리와 저-k 층 사이의 산소 배리어로서 사용되는 니트라이드-기반 막(예를 들어, TaN)으로부터 사용되는 옥사이드를 포함할 수 있다. 웨이퍼는 배리어 층, 예를 들어, 망간, 망간 옥사이드, 등을 포함할 수 있다. 플라스틱 층, 예를 들어, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리(스티렌설포네이트)[PEDOT:PSS]가 또한 사용될 수 있다. 층은 평평하거나 패터닝될 수 있다. 예를 들어, 층은 수소화된 탄소, 예를 들어, CH<sub>x</sub>(여기서, x는 0보다 크다)로 제조된 패터닝된 포토레지스트 막일 수 있다.
- [0155] 개시된 공정은 웨이퍼 상에 직접적으로 또는 웨이퍼의 상부 상의 하나 또는 하나 초과(패터닝된 층이 기관을 형성할 때)의 층 상에 직접적으로 코발트-함유 층을 증착할 수 있다. 기관은 높은 종횡비를 갖는 비아 또는 트렌치(trench)를 포함하도록 패터닝될 수 있다. 예를 들어, 컨포멀 Co-함유 막, 예를 들어, CoSi<sub>2</sub>는 대략 20:1 내지 대략 100:1 범위의 종횡비를 갖는 관통 규소 비아(through silicon via; TSV) 상에 임의의 ALD 기술을 이용하여 증착될 수 있다. 또한, 당업자는 본원에서 사용되는 용어 "막" 또는 "층"이 표면 상에 놓여지거나 표면 위에 살포된 소정 두께의 일부 물질을 지칭하며 표면이 트렌치 또는 라인일 수 있음을 인식할 것이다. 명세서 및 청구범위 전반에 걸쳐, 웨이퍼 및 그 위의 임의의 관련된 층은 기관으로서 지칭된다. 그렇지만, 여러 경우에, 사용되는 바람직한 기관은 탄소-도핑된 SiO<sub>2</sub>, TaN, Ta, TiN, Cu, Ru, 및 Si 타입 기관, 예를 들어, 폴리규소 또는 결정질 규소 기관으로부터 선택될 수 있다.
- [0156] 개시된 Co-함유 막 형성 조성물은 용매, 예를 들어, 톨루엔, 에틸 벤젠, 자일렌, 메시틸렌, 데칸, 도데칸, 옥탄, 헥산, 펜탄, 3차 아민, 아세톤, 테트라히드로푸란, 에탄올, 에틸메틸케톤, 1,4-디옥산, 등을 추가로 포함할 수 있다. 개시된 조성물은 용매 중에 다양한 농도로 존재할 수 있다. 예를 들어, 얻어진 농도는 대략 0.05 M 내지 대략 2 M 범위일 수 있다.
- [0157] Co-함유 막 형성 조성물은 Co-함유 막 형성 조성물 전달 장치의 세 가지의 예시적인 구현예를 도시한 도 1 내지 도 3의 Co-함유 막 형성 조성물 전달 장치에 의해 반응기 또는 증기 증착 챔버로 전달될 수 있다.
- [0158] 도 1은 Co-함유 막 형성 조성물 반응물 전달 장치(1)의 일 구현예의 측면도이다. 도 1에서, 개시된 Co-함유 막 형성 조성물(11)은 두 개의 도관, 즉, 유입구 도관(3) 및 유출구 도관(4)을 갖는 용기(2) 내에 함유된다. 반응물 분야의 당업자는 용기(2), 유입구 도관(3) 및 유출구 도관(4)이 상승된 온도 및 압력에서도 가스상 형태의 Co-함유 막 형성 조성물(11)이 빠져나가는 것을 방지하도록 제작된다는 것을 인식할 것이다.
- [0159] 전달 장치(1)의 유출구 도관(4)은 반응기(미도시됨)에 또는 전달 장치와 반응기 사이의 다른 구성요소, 예를 들어, 가스 캐비닛에 밸브(7)를 통해 유동적으로 연결된다. 바람직하게, 용기(2), 유입구 도관(3), 밸브(6), 유출구 도관(4), 및 밸브(7)는 316L EP 또는 304 스테인레스강으로 제조된다. 그러나, 당업자는 다른 비-반응성 물질이 또한, 본원의 교시에서 사용될 수 있다는 것을 인식할 것이다.
- [0160] 도 1에서, 유입구 도관(3)의 단부(8)는 Co-함유 막 형성 조성물(11)의 표면 위에 위치되며, 유출구 도관(4)의



단부(9)는 Co-함유 막 형성 조성물(11)의 표면 아래에 위치된다. 이러한 구현예에서, Co-함유 막 형성 조성물(11)은 바람직하게, 액체 형태이다. 질소, 아르곤, 헬륨, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는 불활성 가스가 유입구 도관(3)내에 도입될 수 있다. 불활성 가스는, 액체 Co-함유 막 형성 조성물(11)이 유출구 도관(4)을 통해 그리고 반응기(미도시됨)로 강제로 이동되도록 전달 장치(2)에 압력을 가한다. 반응기는, 위에 막이 형성될 기관에 증기를 전달하기 위해, 헬륨, 아르곤, 질소 또는 이들의 혼합물과 같은 운반 가스를 사용하거나 사용하지 않으면서, 액체 Co-함유 막 형성 조성물(11)을 증기로 변형시키는 증기화기를 포함할 수 있다. 대안적으로, 액체 Co-함유 막 형성 조성물(10)은 제트 또는 에어로졸로서 웨이퍼 표면에 직접적으로 전달될 수 있다.

[0161] 도 2는 Co-함유 막 형성 조성물 전달 장치(1)의 제2 구현예의 측면도이다. 도 2에서, 유입구 도관(3)의 단부(8)는 Co-함유 막 형성 조성물(11)의 표면 아래에 위치되며, 유출구 도관(4)의 단부(9)는 Co-함유 막 형성 조성물(11)의 표면 위에 위치된다. 도 2는 또한, 선택적 가열 부재(14)를 포함하며, 이는 Co-함유 막 형성 조성물(11)의 온도를 증가시킬 수 있다. 일 구현예에서, Co-함유 막 형성 조성물(11)은 고체 또는 액체 형태일 수 있다. 질소, 아르곤, 헬륨, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는, 불활성 가스가, 유입구 도관(3)내에 도입된다. 불활성 가스는 Co-함유 막 형성 조성물(11)에 거품을 형성하고, 불활성 가스와 증기화된 Co-함유 막 형성 조성물(11)의 혼합물을 유출구 도관(4)에 그리고 반응기 상으로 운반한다. 운반 가스로의 버블링은 또한, Co-함유 막 형성 조성물에 존재하는 임의의 용해된 산소를 제거할 수 있다.

[0162] 도 1 및 도 2는 밸브(6) 및 밸브(7)를 포함한다. 당업자는 밸브(6) 및 밸브(7)가 각각 도관(3) 및 도관(4)을 통해 흐르도록 개방된 위치 또는 닫혀진 위치에 배치될 수 있다는 것은 인식할 것이다. 도 1 및 도 2에서의 전달 장치(1), 또는 존재하는 임의의 고체 또는 액체의 표면 위에서 종결하는 단일 도관을 갖는 보다 단순한 전달 장치는, Co-함유 막 형성 조성물(11)이 증기 형태인 경우에 또는 충분한 증기압이 고체/액체 상 위에 존재하는 경우에, 사용될 수 있다. 이러한 경우에, Co-함유 막 형성 조성물(11)은 도 1에서 밸브(6) 또는 도 2에서 밸브(7)를 단순히 개방시킴으로써 도관(3) 또는 도관(4)을 통해 증기 형태로 전달된다. 전달 장치(1)는 예를 들어, 선택적 가열 부재(14)의 사용에 의해 Co-함유 막 형성 조성물(11)을 증기 형태로 전달하도록 충분한 증기압을 제공하기 위해 적합한 온도에서 유지될 수 있다.

[0163] 도 1 및 도 2가 Co-함유 막 형성 조성물 전달 장치(1)의 두 개의 구현예를 도시하지만, 당업자는 유입구 도관(3) 및 유출구 도관(4) 둘 모두가 또한 본원의 개시내용으로부터 벗어나지 않으면서, Co-함유 막 형성 조성물(11)의 표면 위 또는 아래에 위치될 수 있다는 것을 인식할 것이다. 또한, 유입구 도관(3)은 충전 포트일 수 있다.

[0164] 고체 형태의 Co-함유 막 형성 조성물의 증기는 승화기를 이용하여 반응기로 전달될 수 있다. 도 3은 예시적인 승화기(100)의 일 구현예를 도시한 것이다. 승화기(100)는 용기(33)를 포함한다. 용기(33)는 실린더형 용기일 수 있거나, 대안적으로, 비제한적으로, 임의의 형상일 수 있다. 용기(33)는 비제한적으로, 스테인레스강, 니켈 및 이의 합금, 석영, 유리, 및 다른 화학적으로 양립 가능한 물질과 같은 물질로 구성된다. 특정 경우에, 용기(33)는 비제한적으로, 다른 금속 또는 금속 합금으로 구성된다. 특정 경우에, 용기(33)는 약 8 센티미터 내지 약 55 센티미터의 내부 직경, 및 대안적으로, 약 8 센티미터 내지 약 30 센티미터의 내부 직경을 갖는다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 대안적인 구성은 상이한 치수를 가질 수 있다.

[0165] 용기(33)는 밀봉 가능한 상부(sealable top)(15), 밀봉 부재(18), 및 가스켓(20)을 포함한다. 밀봉 가능한 상부(15)는 외부 환경으로부터 용기(33)를 밀봉하도록 구성된다. 밀봉 가능한 상부(15)는 용기(33)에 대한 접근을 허용하도록 구성된다. 추가적으로, 밀봉 가능한 상부(15)는 용기(33)내로 도관이 통과하도록 구성된다. 대안적으로, 밀봉 가능한 상부(15)는 용기(33)내로 유체 흐름을 가능하게 하도록 구성된다. 밀봉 가능한 상부(15)는 용기(33)와 유체 접촉을 유지하기 위해 딥 튜브(dip tube)(92)를 포함하는 도관을 수용하고 이를 통과시키도록 구성된다. 제어 밸브(90) 및 피팅(fitting)(95)을 갖는 딥 튜브(92)는 운반 가스를 용기(33)내로 흐르게 하도록 구성된다. 특정 경우에, 딥 튜브(92)는 용기(33)의 중심축 아래로 연장된다. 또한, 밀봉 가능한 상부(15)는 유출구 튜브(12)를 포함하는 도관을 수용하고 이를 통과시키도록 구성된다. 운반 가스 및 Co-함유 막 형성 조성물의 증기는 유출구 튜브(12)를 통해 용기(33)로부터 제거된다. 유출구 튜브(12)는 제어 밸브(10) 및 피팅(5)을 포함한다. 특정 경우에, 유출구 튜브(12)는 운반 가스를 승화기(100)로부터 반응기로 유도하기 위해, 가스 전달 매니폴드에 유동적으로 결합된다.

[0166] 용기(33) 및 밀봉 가능한 상부(15)는 적어도 두 개의 밀봉 부재(18)에 의해, 대안적으로, 적어도 약 네 개의 밀봉 부재에 의해 밀봉된다. 특정 경우에, 밀봉 가능한 상부(15)는 적어도 약 8개의 밀봉 부재(18)에 의해 용기

(33)에 밀봉된다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 밀봉 부재(18)는 밀봉 가능한 상부(15)를 용기(33)에 분리 가능하게 결합시키고, 가스켓(20)과 함께 내가스성 씰(gas resistant seal)을 형성한다. 밀봉 부재(18)는 용기(33)를 밀봉하기 위해 당업자에게 공지된 임의의 적합한 수단을 포함할 수 있다. 특정 경우에, 밀봉 부재(18)는 나비나사(thumbscrew)를 포함한다.

[0167] 도 3에 예시된 바와 같이, 용기(33)는 그 안에 배치된 적어도 하나의 디스크를 추가로 포함한다. 디스크는 고체 물질을 위한 선반, 또는 수평 지지체를 포함한다. 특정 구현예에서, 내부 디스크(30)는 용기(33) 내에 환형으로 배치되며, 이에 따라, 디스크(30)는 개구(31)를 형성하는, 외부 직경 또는 내부 직경 미만인 원주 또는 용기(33)의 원주를 포함한다. 외부 디스크(86)는 용기(33) 내에서 원주방향으로 배치되며, 이에 따라, 디스크(86)는 용기(33)의 내부 직경과 동일하거나, 대략 동일하거나, 일반적으로 이와 일치하는 외부 직경 또는 원주를 포함한다. 외부 디스크(86)는 디스크의 중심에 배치된 개구(87)를 형성한다. 복수의 디스크가 용기(33) 내에 배치된다. 디스크는 서로 번갈아 적층되며, 여기서, 내부 디스크(30, 34, 36, 44)는 용기 내에서 외부 디스크(62, 78, 82, 86)와 함께 서로 번갈아 수직으로 적층된다. 구현예에서, 내부 디스크(30, 34, 36, 44)는 환형으로 외측으로 연장되며, 외부 디스크(62, 78, 82, 86)는 환형으로 용기(33)의 중심 쪽으로 연장된다. 도 3의 구현예에 예시되는 바와 같이, 내부 디스크(30, 34, 36, 44)는 외부 디스크(62, 78, 82, 86)와 물리적으로 접촉하지 않는다.

[0168] 어셈블링된 승화기(100)는 정렬되고 결합된 지지 다리(support leg)(50), 내부 통로(51), 동심벽(40, 41, 42), 및 동심 슬롯(47, 48, 49)을 포함하는 내부 디스크(30, 34, 36, 44)를 포함한다. 내부 디스크(30, 34, 36, 44)는 수직으로 적층되고, 딥 튜브(92)에 대해 환형으로 배향된다. 추가적으로, 승화기는 외부 디스크(62, 78, 82, 86)를 포함한다. 도 3에 예시되는 바와 같이, 외부 디스크(62, 78, 82, 86)는 열을 용기(33)에서 디스크(62, 78, 82, 86)로 전도하기 위한 양호한 접촉을 위해 용기(33)에 단단히 고정되어야 한다. 바람직하게, 외부 디스크(62, 78, 82, 86)는 용기(33)의 내부 벽에 결합되거나, 이와 물리적으로 접촉한다.

[0169] 예시되는 바와 같이, 외부 디스크(62, 78, 82, 86) 및 내부 디스크(30, 34, 36, 44)는 용기(33) 내측에 적층된다. 승화기(100)를 형성하기 위해 용기(33)에서 어셈블링될 때, 내부 디스크(30, 34, 36, 44)는 어셈블링된 외부 디스크들(62, 78, 82, 86) 사이에 외부 가스 통로(31, 35, 37, 45)를 형성한다. 또한, 외부 디스크(62, 78, 82, 86)는 내부 디스크(30, 34, 36, 44)의 지지 다리와 함께 내부 가스 통로(56, 79, 83, 87)를 형성한다. 내부 디스크(30, 34, 36, 44)의 벽(40, 41, 42)은 고체 전구체를 유지하기 위한 홈이 있는 슬롯(grooved slot)을 형성한다. 외부 디스크(62, 78, 82, 86)는 고체 전구체를 유지하기 위한 벽(68, 69, 70)을 포함한다. 어셈블리 동안, 고체 전구체는 내부 디스크(30, 34, 36, 44)의 환형 슬롯(47, 48, 49) 및 외부 디스크(62, 78, 82, 86)의 환형 슬롯(64, 65, 66)내에 로딩된다.

[0170] 약 1 센티미터 미만, 대안적으로, 약 0.5 센티미터 미만, 및 대안적으로, 약 0.1 센티미터 미만 크기의 고체 분말 및/또는 과립형 입자는 내부 디스크(30, 34, 36, 44)의 환형 슬롯(47, 48, 49) 및 외부 디스크(62, 78, 82, 86)의 환형 슬롯(64, 65, 66)내에 로딩된다. 고체 전구체는 환형 슬롯에서 고체의 균일한 분포를 위해 적합한 임의의 방법에 의해 각 디스크의 환형 슬롯내에 로딩된다. 적합한 방법은 비제한적으로, 직접 붓기(direct pour), 스키프(scoop) 이용, 깔때기 이용, 자동화된 측정된 전달, 및 가압된 전달을 포함한다. 고체 전구체 물질의 화학적 성질에 따라, 로딩은 밀봉된 환경에서 수행될 수 있다. 추가적으로, 밀봉된 박스에서 불활성 가스 대기 및/또는 가압은 이의 독성, 휘발성, 산화성, 및/또는 공기 민감성 고체에 대해 실행될 수 있다. 각 디스크는 용기(33)에 디스크를 셋팅한 후에 로딩될 수 있다. 더욱 바람직한 절차는 디스크를 용기(33)에 셋팅하기 전에 고체를 로딩하는 것이다. 승화기에 로딩된 고체 전구체의 총 중량은 로딩 공정 전 및 후에 승화기를 계량함으로써 기록될 수 있다. 또한, 소비되는 고체 전구체는 증기화 및 증착 공정 후 승화기를 계량함으로써 계산될 수 있다.

[0171] 제어 밸브(90) 및 피팅(95)을 갖는 딥 튜브(92)는, 내부 디스크(30, 34, 36, 44)의 정렬되고 결합된 지지 다리의 중앙 통로(51)에 정위된다. 이에 따라, 딥 튜브(92)는 내부 통로(51)를 통해 용기(33)의 하부(58) 쪽으로 수직으로 진행한다. 딥 튜브 단부(55)는 가스 윈도우(52)에/또는 위에 용기의 하부(58)에 대해 근위에 배치된다. 가스 윈도우(52)는 하부 내부 디스크(44)에 배치된다. 가스 윈도우(52)는 딥 튜브(92) 밖으로 운반 가스 흐름을 허용하도록 구성된다. 어셈블링된 승화기(100)에서, 가스 통로(59)는 용기(33)의 하부 표면(58) 및 하부 내부 디스크(44)에 의해 형성된다. 특정 경우에, 가스 통로(59)는 운반 가스를 가열하도록 구성된다.

[0172] 작동 시에, 운반 가스는 딥 튜브(92)를 통해 용기(33)내에 도입 전에 예열된다. 대안적으로, 운반 가스는 하부 표면(58)에 의해 가스 통로(59)를 통해 흐르는 동안에 가열될 수 있다. 하부 표면(58)은 본원의 교시와 일치하



게 외부 가열기에 의해 열적으로 결합되고/거나 가열된다. 이후에, 운반 가스는 내부 디스크(44)의 외부 벽(42) 및 외부 디스크(62)의 외측 벽(61)에 의해 형성된 가스 통로(45)를 통해 진행한다. 가스 통로(45)는 내부 디스크(44)의 상부로 이어진다. 운반 가스는 환형 슬롯(47, 48 및 49)에 로딩된 고체 전구체의 상부에 걸쳐 연속적으로 흐른다. 환형 슬롯(47, 48, 49)으로부터의 승화된 고체 증기는 운반 가스와 혼합되고, 용기(33)를 통해 수직 방향으로 흘러 보낸다.

[0173] 도 3이 임의의 고체 Co-함유 막 형성 조성물의 증기를 반응기로 전달할 수 있는 승화기의 일 구현예를 도시한 것이지만, 당업자는 본원의 교시로부터 벗어나지 않으면서, 다른 승화기 디자인이 또한 적합할 수 있다는 것을 인식할 것이다. 마지막으로, 당업자는 개시된 Co-함유 막 형성 조성물이 본원의 교시로부터 벗어나지 않으면서, WO 2006/059187호(Jurcik 등)에 개시된 앰플과 같은, 다른 전달 장치를 이용하여 반도체 가공 톨로 전달될 수 있다는 것을 인식할 것이다.

[0174] 필요한 경우에, 도 1 내지 도 3의 Co-함유 막 형성 조성물 디바이스는 Co-함유 막 형성 조성물이 이의 액체 상으로 존재하고 충분한 증기압을 갖게 하는 온도까지 가열될 수 있다. 전달 장치는 예를 들어, 0 내지 150°C 범위의 온도에서 유지될 수 있다. 당업자는 전달 장치의 온도가 증기화된 Co-함유 막 형성 조성물의 양을 조절하기 위해 공지된 방식으로 조정될 수 있다는 것을 인식한다.

[0175] 개시된 전구체 이외에, 반응물이 또한 반응기내로 도입될 수 있다. 반응물은 산소, 예를 들어, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 중 하나; 산소 함유 라디칼, 예를 들어, O· 또는 OH·, NO, NO<sub>2</sub>; 카르복실산, 예를 들어, 포름산, 아세트산, 프로피온산, NO, NO<sub>2</sub> 또는 카르복실산의 라디칼; 파라-포름알데하이드; 및 이들의 혼합물을 함유할 수 있다. 바람직하게, 산소-함유 반응물은 O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 이들의 산소 함유 라디칼, 예를 들어, O· 또는 OH·, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게, ALD 공정이 수행될 때, 반응물은 플라즈마 처리된 산소, 오존, 또는 이들의 조합이다. 산소-함유 반응물이 사용될 때, 얻어진 코발트 함유 막이 또한 산소를 함유할 것이다.

[0176] 대안적으로, 반응물은 H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, (SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, 히드ريد실란(예를 들어, SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, Si<sub>6</sub>H<sub>12</sub>), 클로로실란 및 클로로폴리실란(예를 들어, SiHCl<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>Cl, Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, Si<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub>, Si<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>), 알킬실란(예를 들어, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)SiH<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)SiH<sub>3</sub>), 히드라진(예를 들어, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, MeHNNH<sub>2</sub>, MeHNNHMe), 유기 아민(예를 들어, N(CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)H<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH), 피라졸린, 피리딘, B-함유 분자(예를 들어, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 9-보라비시클로[3,3,1]논, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 보라진), 알킬 금속(예를 들어, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 디메틸아연, 디에틸아연), 알코올(예를 들어, 에탄올 또는 메탄올), 이들의 라디칼 중, 및 이들의 혼합물 중 하나일 수 있다. 바람직하게, 반응물은 H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, SiH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>, SiH<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>, N(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 에탄올, 이들의 수소 라디칼, 또는 이들의 혼합물이다. 바람직하게, 반응물은 SiHCl<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, Si<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 및 시클로-Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>이다. 이러한 반응물이 사용될 때, 얻어진 Co-함유 막은 순수한 Co일 수 있다.

[0177] 반응물은 반응물을 이의 라디칼 형태로 분해하기 위해 플라즈마에 의해 처리될 수 있다. N<sub>2</sub> 또한 플라즈마로 처리될 때 반응물로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 플라즈마는 약 50 W 내지 약 500 W, 바람직하게, 약 100 W 내지 약 200 W 범위의 출력으로 발생될 수 있다. 플라즈마는 반응기 자체 내에서 발생되거나 존재할 수 있다. 대안적으로, 플라즈마는 일반적으로, 반응기로부터 제거된 위치에, 예를 들어, 원거리에서 위치된 플라즈마 시스템에 존재할 수 있다. 당업자는 이러한 플라즈마 처리에 적합한 방법 및 장치를 인식할 것이다.

[0178] 개시된 Co-함유 막 형성 조성물은 또한, 할로실란 또는 폴리할로디실란, 예를 들어, 헥사클로로디실란, 펜타클로로디실란, 또는 테트라클로로디실란, 및 CoSi, CoSiCN, 또는 CoSiCOH 막을 형성시키기 위한 하나 이상의 반응물과 함께 사용될 수 있다.

[0179] 요망되는 Co-함유 막이 또한 다른 원소, 예를 들어, 그리고 비제한적으로, Ti, Mn, Ta, Hf, Nb, Mg, Al, Sr, Y, Ba, Ca, As, Sb, Bi, Sn, Pb, 란족 원소(예를 들어, Er), 또는 이들의 조합을 함유할 때, 반응물은 알킬, 예를 들어, Ln(RCp)<sub>3</sub>, 알킬아민, 예를 들어, Ti(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택되지만 이로 제한되지 않는 다른 전구체를 포함할 수 있다.

[0180] Co-함유 막 형성 조성물 및 하나 이상의 반응물은 동시에(예를 들어, CVD), 순차적으로(예를 들어, ALD), 또는

다른 조합으로 반응 챔버내에 도입될 수 있다. 예를 들어, Co-함유 막 형성 조성물은 하나의 펄스로 도입될 수 있으며, 두 개의 추가적인 반응물은 별도의 펄스로 함께 도입될 수 있다(예를 들어, 변형된 ALD). 대안적으로, 반응 챔버는 Co-함유 막 형성 조성물의 도입 전에 이미 반응물을 함유할 수 있다. 반응물은 국소화되거나 반응 챔버로부터 원거리에 있는 플라즈마 시스템을 통해 진행되고, 라디칼로 분해될 수 있다. 대안적으로, Co-함유 막 형성 조성물은 반응 챔버에 연속적으로 도입될 수 있으며, 다른 반응물이 펄스식으로 도입된다(예를 들어, 펄스화-CVD). 각 예에서, 펄스 이후에 도입되는 과량의 성분을 제거하기 위해 퍼지 또는 배기 단계가 이어질 수 있다. 각 예에서, 펄스는 약 0.01 s 내지 약 10 s, 대안적으로, 약 0.3 s 내지 약 3 s, 대안적으로, 약 0.5 s 내지 약 2 s 범위의 기간 동안 지속될 수 있다. 다른 대안으로, Co-함유 막 형성 조성물 및 하나 이상의 반응물은 수 개의 웨이퍼를 유지하는 서셉터가 회전되는 샤워 헤드로부터 동시에 살포될 수 있다(예를 들어, 공간적 ALD).

[0181] 하나의 비제한적인 예시적 ALD 타입 공정에서, Co-함유 막 형성 조성물의 증기 상은 반응 챔버내에 도입되며, 여기서, 실릴아민-함유 전구체의 적어도 일부는 적합한 기판, 예를 들어, Si, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 등과 반응하여 흡착된 코발트 층을 형성한다. 과량의 조성물은 이후에, 반응 챔버를 퍼징하고/거나 배기함으로써 반응 챔버로부터 제거될 수 있다. 산소 공급원은 반응 챔버내에 도입되며, 여기서, 이는 자가-제한 방식으로 흡착된 코발트 층과 반응한다. 임의의 과량의 산소 공급원은 반응 챔버를 퍼징하고/거나 배기함으로써 반응 챔버로부터 제거된다. 요망되는 막이 코발트 옥사이드 막인 경우에, 이러한 2-단계 공정은 요망되는 막 두께를 제공할 수 있거나, 필요한 두께를 갖는 막이 얻어질 때까지 반복될 수 있다.

[0182] 대안적으로, 요망되는 막이 제2 구성요소(즉, CoM<sub>x</sub>, 여기서, x는 1 내지 4일 수 있으며, M은 Ti, Ta, Hf, Nb, Mg, Al, Sr, Y, Ba, Ca, As, Sb, Bi, Sn, Pb, Co, 란타늄 원소(예를 들어, Er), 또는 이들의 조합임)를 함유하는 경우에, 상기 2-단계 공정 이후에, 반응 챔버내에 제2 전구체의 증기를 도입할 수 있다. 제2 전구체는 증착되는 막의 특성을 기반으로 하여 선택될 것이다. 반응 챔버내에 도입 후에, 제2 전구체는 기판과 접촉된다. 임의의 과량의 제2 전구체는 반응 챔버를 퍼징하고/거나 배기함으로써 반응 챔버로부터 제거된다. 다시 한번, N 공급원은 제2 전구체와 반응하기 위해 반응 챔버내에 도입될 수 있다. 과량의 N 공급원은 반응 챔버를 퍼징하고/거나 배기함으로써 반응 챔버로부터 제거된다. 요망되는 막 두께가 달성된 경우에, 공정이 종결될 수 있다. 그러나, 보다 두꺼운 막이 요망되는 경우에, 전체 4-단계 공정이 반복될 수 있다. Co-함유 막 형성 조성물, 제2 전구체, 및 N 공급원의 제공을 교대함으로써, 요망되는 조성 및 두께의 막이 증착될 수 있다.

[0183] 추가적으로, 펄스의 수를 변경시킴으로써, 요망되는 화학량론적 M:Co 비를 갖는 막이 얻어질 수 있다. 예를 들어, CoMN 막은 Co-함유 막 형성 조성물의 하나의 펄스 및 제2 전구체의 하나의 펄스를 가짐으로써 얻어질 수 있으며, 각 펄스 이후에 NH<sub>3</sub> 공급원의 펄스가 이어진다. 그러나, 당업자는 요망되는 막을 얻기 위해 요구되는 펄스의 수가 얻어진 막의 화학량론적 비율과 일치하지 않을 수 있다는 것을 인식할 것이다.

[0184] 상기에 논의된 공정으로부터 얻어진 코발트-함유 막은 Co, CoSi<sub>2</sub>, CoO<sub>2</sub>, CoN, CoMN, CoC, CoON, CoCN, CoCON, 또는 MCoO<sub>x</sub>를 포함할 수 있으며, 여기서, M은 Hf, Zr, Ti, Nb, Ta, 또는 Ge와 같은 원소이며, x는 M의 산화 상태에 따라 0 내지 4일 수 있다. 당업자는 적절한 Co-함유 막 형성 조성물 및 반응물의 공평한 선택에 의해, 요망되는 막 조성물이 얻어질 수 있다는 것을 인식할 것이다.

[0185] 요망되는 막 두께를 얻을 시에, 막은 열적 어닐링, 로-어닐링, 고속 열적 어닐링, UV 또는 e-빔 경화, 및/또는 플라즈마 가스 노출과 같은 추가 가공으로 처리될 수 있다. 당업자는 이러한 추가적인 가공 단계를 수행하기 위해 사용되는 시스템 및 방법을 인식한다. 예를 들어, 코발트-함유 막은 불활성 대기, H-함유 대기, N-함유 대기, O-함유 대기, 또는 이들의 조합 하에서, 대략 0.1초 내지 대략 7200초 범위의 시간 동안 대략 200℃ 내지 대략 1000℃ 범위의 온도에 노출될 수 있다. 가장 바람직하게, 온도는 H-함유 대기 하에서 3600초 미만 동안 600℃이다. 얻어진 막은 보다 적은 불순물을 함유할 수 있고, 이에 따라, 개선된 성능 특징을 가질 수 있다. 어닐링 단계는 증착 공정이 수행되는 동일한 반응 챔버에서 수행될 수 있다. 대안적으로, 기판은 반응 챔버로부터 제거될 수 있으며, 어닐링/플래시 어닐링 공정은 별도의 장치에서 수행된다. 임의의 상기 후-처리 방법, 특히 열적 어닐링은 코발트-함유 막의 탄소 및 질소 오염을 감소시키는 데 효과적인 것임을 발견하였다.

[0186] **실시예**

[0187] 하기 비제한적인 실시예는 본 발명의 구현예를 추가로 예시하기 위해 제공된다. 그러나, 실시예는 모든 것을 포함하고자 의도된 것은 아니고, 본원에 기술된 본 발명의 범위를 제한하고자 의도된 것은 아니다.

- [0188] **실시예 1:**  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})$ 의 합성
- [0189] 플라스크를  $\text{CoCl}_2$ (7.08 g) 및 THF(50 ml)로 채웠다.  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  THF 용액(100 mL)을  $-78^\circ\text{C}$ 에서 적가하고, 이후에, 혼합물을 실온(대략  $23^\circ\text{C}$ , RT)까지 가온시켰다. 실온에서 밤새 반응시킨 후에, 용액을 Celite<sup>TM</sup> 브랜드 규조토를 통해 여과하고, 모든 용매를 진공 하에서 제거하였다. 연한 녹색 화합물을 진공(50 mTorr, 70 내지  $80^\circ\text{C}$ ) 하에서 승화에 의해 정제하였다. 수율 58%. XRD 분석을 위하여, 생성물을  $-30^\circ\text{C}$ 에서 헥산으로부터 재결정화하였다. 공기 민감한 밝은 녹색 결정을 수득하였다.
- [0190]  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) -16.98 (s) 96.91 (brs), DSC  $58^\circ\text{C}$ (용점),  $183^\circ\text{C}$ (분해),  $108^\circ\text{C}$ 에서 증기압 1 Torr.
- [0191] **실시예 2:**  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{THF})$ 의 합성
- [0192] 플라스크를  $\text{CoCl}_2$  및 THF로 채웠다.  $\text{NaN}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2$  THF 용액을  $-78^\circ\text{C}$ 에서 적가하고, 이후에, 혼합물을 실온(대략  $23^\circ\text{C}$ , RT)까지 가온시켰다. 진한 녹색 액체를 수득하였다.
- [0193]  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) -34.69 (s), -19.67 (s) 2.11 (brs) 89.12 (brs), DSC  $215^\circ\text{C}$ (분해),  $100^\circ\text{C}$ 에서 증기압 1 Torr.
- [0194] **실시예 3:**  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (부가물)의 합성
- [0195] 10 당량의 부가물 리간드(건조된 피리딘(py.), 디메틸에틸아민, 디에틸메틸아민, 트리에틸아민, 1-메틸-피롤리딘)를 질소 하에서, 실시예 1과 유사하게 제조된,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})$ (1.0 g)의 헥산 용액(5 mL)에 적가하였다. 밤새 반응한 후에, 용매 및 과량의 부가물 리간드를 진공 하에서 제거하였다. 미정제 생성물을 건조 헥산으로 추출하고, PTFE 필터를 통해 여과하였다. 타겟화된 화합물을  $-30^\circ\text{C}$ 에서 건조 헥산으로부터의 재결정화에 의해 정제하고, 진공 하, 실온에서 건조시켰다. 각 부가 화합물을 청색 내지 녹색 고체로서 분리하였다. 피리딘 부가물(연한 청색, y.78%), 디메틸에틸아민 부가물(청색, y.87%), 디에틸메틸아민 부가물(진한 녹색, y.56%), 트리에틸아민 부가물(진한 녹색, y.93%), 1-메틸-피롤리딘 부가물(연한 청색, y.86%).
- [0196] 부가 화합물의 특징분석: 각 화합물을  $^1\text{H}$  NMR 및 XRD에 의해 분석하였다.
- [0197] Py 부가물:  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) -18.84 (s) 67.04 (brs), 138.66 (brs), DSC  $100^\circ\text{C}$ (m.p.),  $216^\circ\text{C}$ (dec),  $153^\circ\text{C}$ 에서 증기압 1 Torr.
- [0198] 디메틸에틸 아민 부가물  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) -24.91(s) 71.77 (brs), DSC  $88^\circ\text{C}$ (m.p.),  $203^\circ\text{C}$ (dec),  $88^\circ\text{C}$ 에서 증기압 1 Torr.
- [0199] 디에틸메틸 아민 부가물  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) -22.58 (brs), 59.40 (brs), 97.71 (brs) DSC  $90^\circ\text{C}$ (m.p.),  $210^\circ\text{C}$ (dec),  $82^\circ\text{C}$ 에서 증기압 1 Torr.
- [0200] 트리에틸 아민 부가물  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) -17.01 (s), 96.68 (brs), DSC  $221^\circ\text{C}$ (dec),  $100^\circ\text{C}$ 에서 증기압 1 Torr.
- [0201] 1-메틸-피롤리딘 부가물  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) -25.07 (s), 62.06 (brs), 76.22 (brs), DSC  $148^\circ\text{C}$ (m.p.),  $210^\circ\text{C}$ (dec),  $114^\circ\text{C}$ 에서 증기압 1 Torr.
- [0202] **실시예 4:**  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2$ (디메틸에틸아민)의 합성
- [0203] 10 당량의 디메틸에틸아민을 질소 하에서, 실시예 2와 유사하게 제조된,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{THF})$ (1.0 g)의 헥산 용액(5 mL)에 적가하였다. 밤새 반응시킨 후에, 용매 및 과량의 부가물 리간드를 진공 하에서 제거하였다. 미정제 생성물을 건조 헥산으로 추출하고, PTFE 필터를 통해 여과하였다. 타겟화된 화합물을 진공(30 mTorr) 하에서 증류에 의해 정제하였다. 진한 녹색 액체를 수득하였다(y.45%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) -20.45 (brs), -16.20 (s), 0.07 (s) 0.50 (q, J = 8Hz), 0.96 (t, J = 8 Hz), 12.75 (brs) 94.02 (brs). DSC  $124^\circ\text{C}$ (dec),  $124^\circ\text{C}$ 에서 증

기압 1 Torr.

[0204] **실시예 5: 열적 분석**

[0205] 휘발성을 질소(220 sccm) 하에서 TGA(열중량 측정 분석, METTLER, TGA/SDTA851)에 의해 모니터링하였다. 온도를 10°C/분씩 증가시켰다. 시험 샘플을 질소 하에서 알루미늄 팬에 준비하였다. 결과는 도 4 및 도 5에 도시되어 있다.

[0206] 도 4는 1010 mbar 하에서 측정된  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2]_2$ (부가물) 전구체의 비교 개방 컵 TGA 그래프이다. 1010 mbar는 대기압, 또는 전구체가 저장될 수 있는 압력과 가깝거나 저장될 수 있는 압력과 동일하다.

[0207] 도 4에서 알 수 있는 바와 같이,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ 는 100%에 가까운 증발을 나타내며,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NEt}_3)$ 은 또한 거의 잔류물을 남기지 않는다.  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{Me-피롤리딘})$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ , 및  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})$  모두는 대략 5 내지 10%의 잔류물을 남긴다.  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{THF})$  및  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{py})$  둘 모두는 대략 10%의 잔류물을 남긴다.  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ 는 20% 이상의 잔류물을 남긴다.

[0208] 도 5는 20 mbar 하에서 측정된  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2]_2$ (부가물) 전구체의 비교 개방 컵 TGA 그래프이다. 20 mbar는 전구체가 사용될 수 있는 압력 또는 이와 가까운 압력을 나타낸다.

[0209] 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, 시험된 6개의 전구체들 모두는 0%에 가까운 잔류물(즉,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{THF})$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{py})$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NEt}_3)$ ,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{Me-피롤리딘})$ , 및  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ )을 남긴다.

[0210] 도 4 및 도 5에 나타난 바와 같이,  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2]_2$ (부가물) 전구체 패밀리는 전구체의 구조적 유사성에도 불구하고, 유사한 성질을 나타내지 않는다.

[0211] 전구체의 선택과 관련하여, 휘발성은 반응 챔버로 전달되는 데 중요하다. 대기압 하에서의 TGA 데이터는 어떤 전구체가 사용하기에 허용 가능한 지의 여부를 나타낸다. 바람직하게, 전구체는 진공 하에서 분명한 증발을 나타낸다.

[0212] **실시예 6: 열 응력 시험**

[0213] 샘플을 2주 내지 3개월 동안 1 Torr 증기압에 상응하는 온도에서 가열하였다. 특정 온도에서 유지된 그러한 샘플들에 대한 특정 시간에 걸친 임의의 변화를 나타내는 1010 mbar(대기압)에서 수행된 TGA 그래프는 도 6 내지 도 10에 도시되어 있다. 도 6은 150C에서 0 및 1주에  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{py})$ 에 대한 결과를 도시한 것이다. 도 7은 90C에서 0; 1주, 2주 및 3주; 및 1개월 및 2개월에  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ 에 대한 결과를 도시한 것이다. 도 8은 80C에서 0 및 1주, 2주 및 3주에  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NEt}_2\text{Me})$ 에 대한 결과를 도시한 것이다. 도 9는 110C에서 0 및 1주 및 2주에  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(1\text{-Me-피롤리딘})$ 에 대한 결과를 도시한 것이다. 도 10은 120C에서 0 및 1주 및 2주에  $\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ 에 대한 결과를 도시한 것이다.

[0214] 사용 온도에서 전구체의 안정성이 또한 중요하다. 전구체가 사용될 때, 캐니스터는 적어도 약 1 Torr의 충분한 증기를 제공하기 위해 가열된다. 높은 성장물을 만들기 위하여, 캐니스터는 1 Torr 초과와 온도까지 가열될 수 있다. 이에 따라, 전구체는 기대되는 증기를 계속 보내기 위하여 분해되지 않으면서 안정적이어야 한다.

[0215] 이러한 화합물들과 같은, 낮은 증기압을 갖는 반도체 산업에서 사용되는 물질들은 상승된 온도에서 안정성을 유지해야 한다. 상승된 온도는 캐니스터에서 전구체의 1 Torr(133 Pa) 증기/부분압의 전구체를 제공하도록 선택되었으며, 왜냐하면, 이러한 압력이 분배 시스템을 통해 그리고 공정 챔버내로 물질의 적절한 투여를 제공하기에 적절한 것으로 확인되었기 때문이다. 캐니스터는 공정 톨의 사용률/생산성에 상응하는 연장된 기간(예를 들어, 수주 또는 수개월) 동안 상승된 온도에서 유지될 수 있다. 이러한 상승된 온도에서 이의 특징을 유지하지 못하는 물질들은 추가적인 예외적 장비 또는 컨디셔닝없이 반도체 가공을 위한 전구체로서 효과적으로 사용되지 못할 수 있다. 본 출원인은 놀랍게도,  $\text{Co}(\text{TMSA})_2$  전구체의  $\text{NEtMe}_2$  부가물이 연장된 고온 노출 후에 우수한 열적 성

질을 갖는다는 것을 발견하였다.

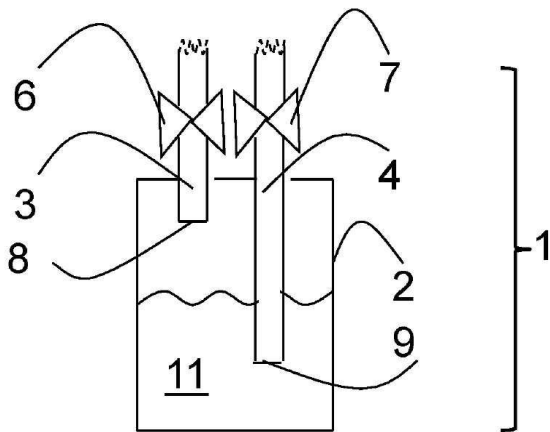
[0216] 물질 안정성은 단지 부가물의 휘발성에만 의존하는 것은 아니다.  $\text{NEtMe}_2$  부가물은  $\text{NEt}_2\text{Me}$  부가물보다 더 높은 휘발성을 갖지만(도 4 참조), 3주 후에 상당한 분해를 나타낸다. 추가적으로, 전구체가 산소를 함유하지 않기 때문에, 이는 순수한 Co 막의 증착에서 유용할 수 있다.

[0217] 본 출원인은,  $\text{NEtMe}_2$ 의 안정성이 3:1 내지 50:1, 바람직하게, 5:1 내지 10:1 범위의 중량비를 갖는 홀 및 트렌치 내측의 컨포멀 단차 피복을 허용할 것으로 여기는데, 왜냐하면, 이러한 전구체가 유사한 전구체의 분해를 나타내지 않을 것이기 때문이다. 본 출원인은 또한,  $\text{NEtMe}_2$  전구체가 면심 입방 코발트 니트라이드( $\text{Co4N}$ )의 일관된 증착을 제공할 것으로 여긴다.  $\text{Co4N}$ 은 구리 다마신 구조에서 TaN 또는 WN과 구리 시드층 사이에 강한 접착-강화층을 제공한다.

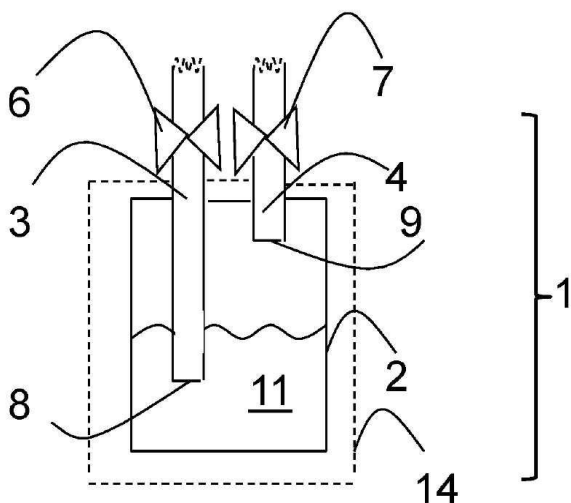
[0218] 본 발명의 본질을 설명하기 위해 본원에 기술되고 예시된, 세부사항, 물질, 단계, 및 부분들의 배열에서의 많은 추가적인 변경이 첨부된 청구범위에서 표현되는 바와 같이, 당업자에 의해 본 발명의 원리 및 범위 내에서 이루어질 수 있는 것으로 이해될 것이다. 이에 따라, 본 발명은 전술한 실시예 및/또는 첨부된 도면에서의 특정 구현예로 한정되도록 의도되지 않는다.

## 도면

### 도면1

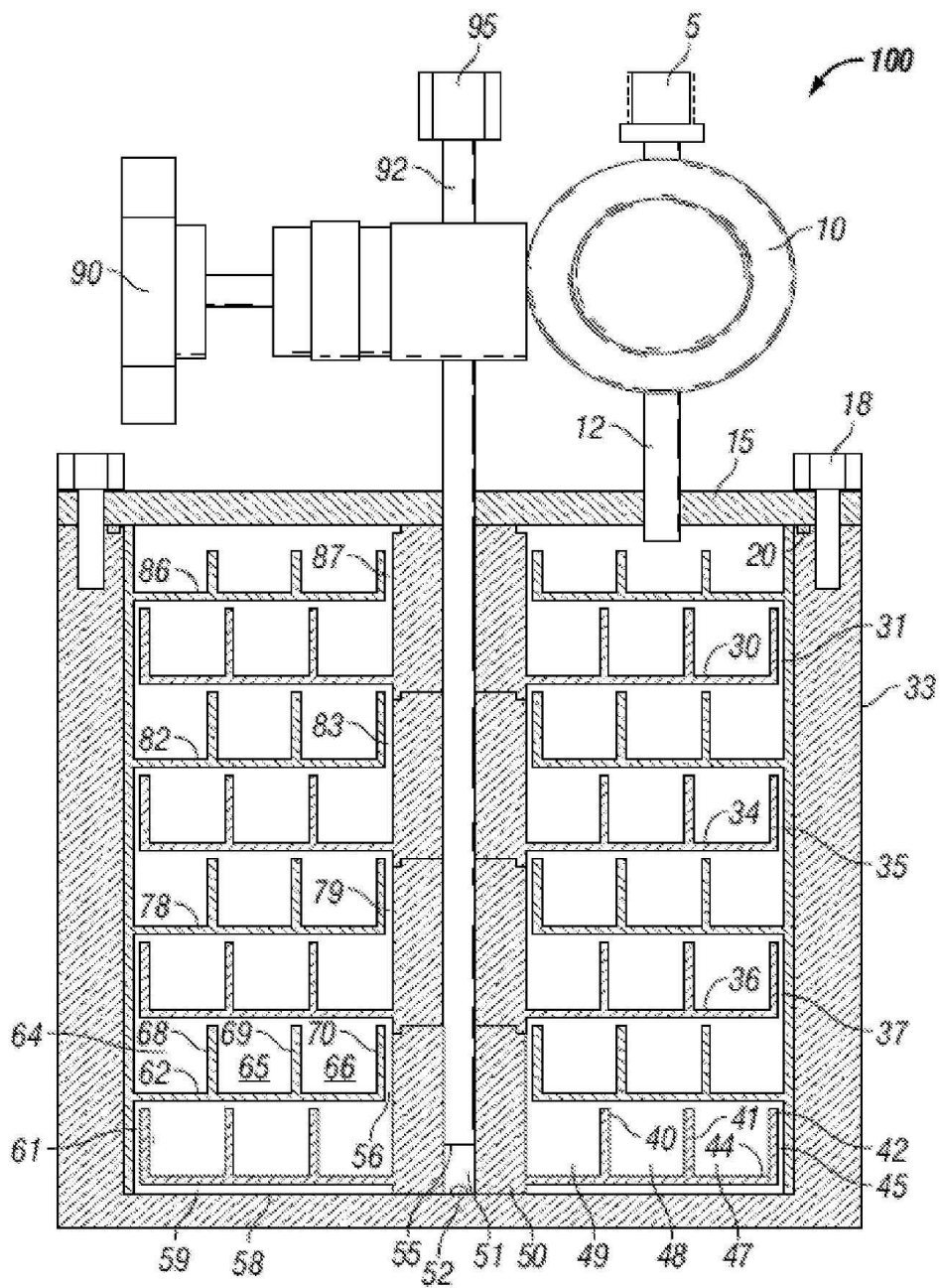


### 도면2

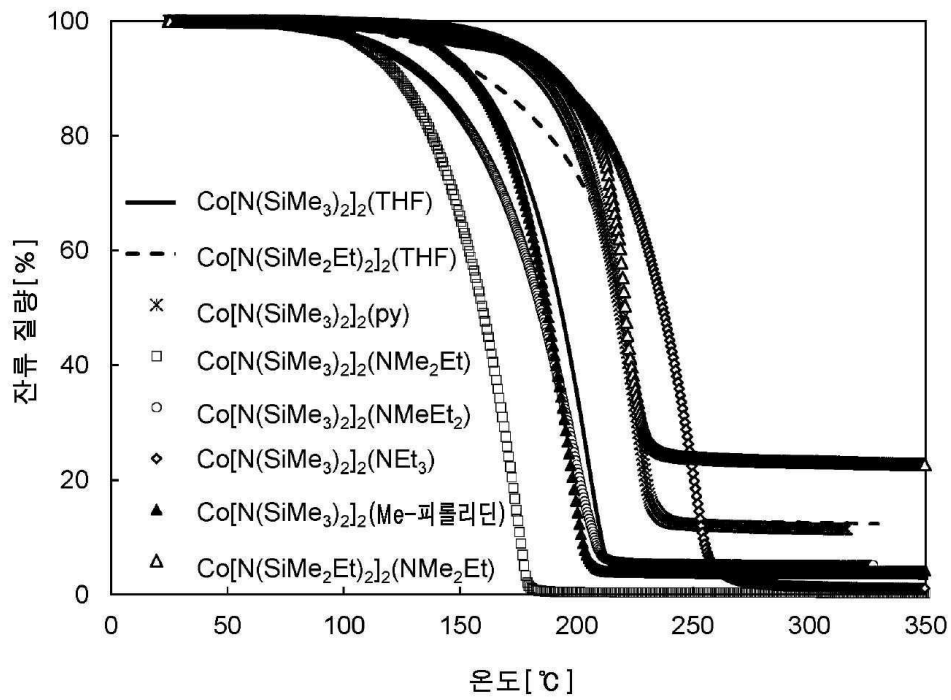




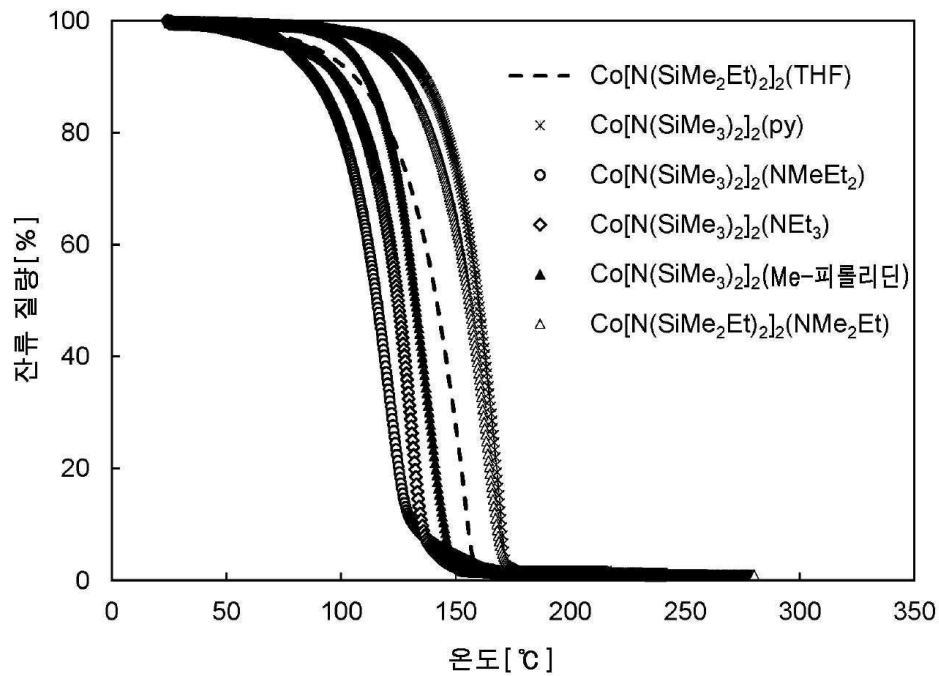
도면3



도면4

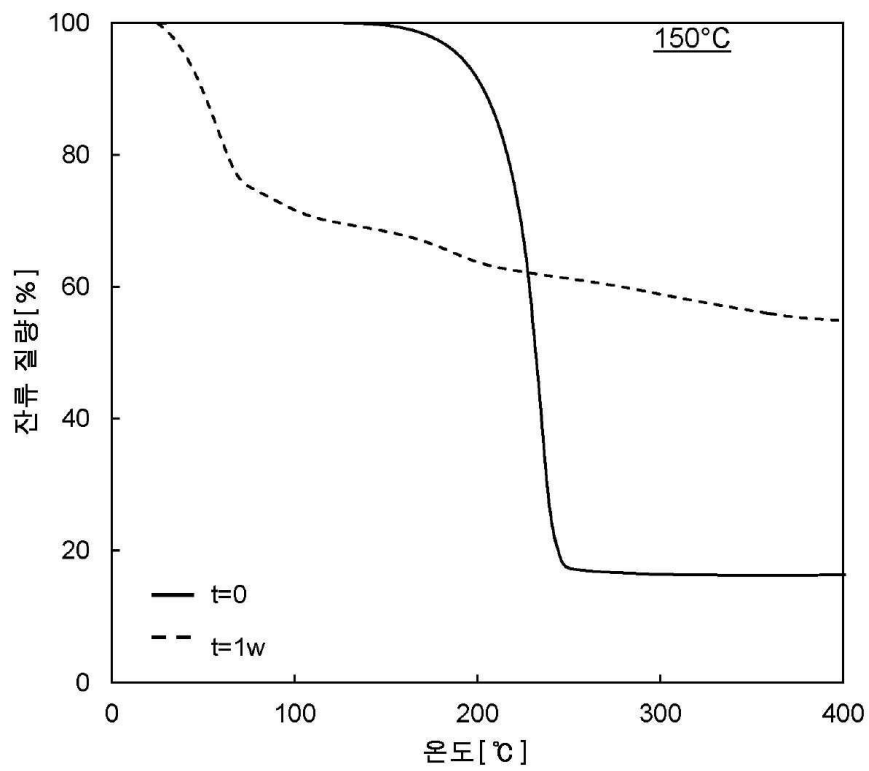


도면5

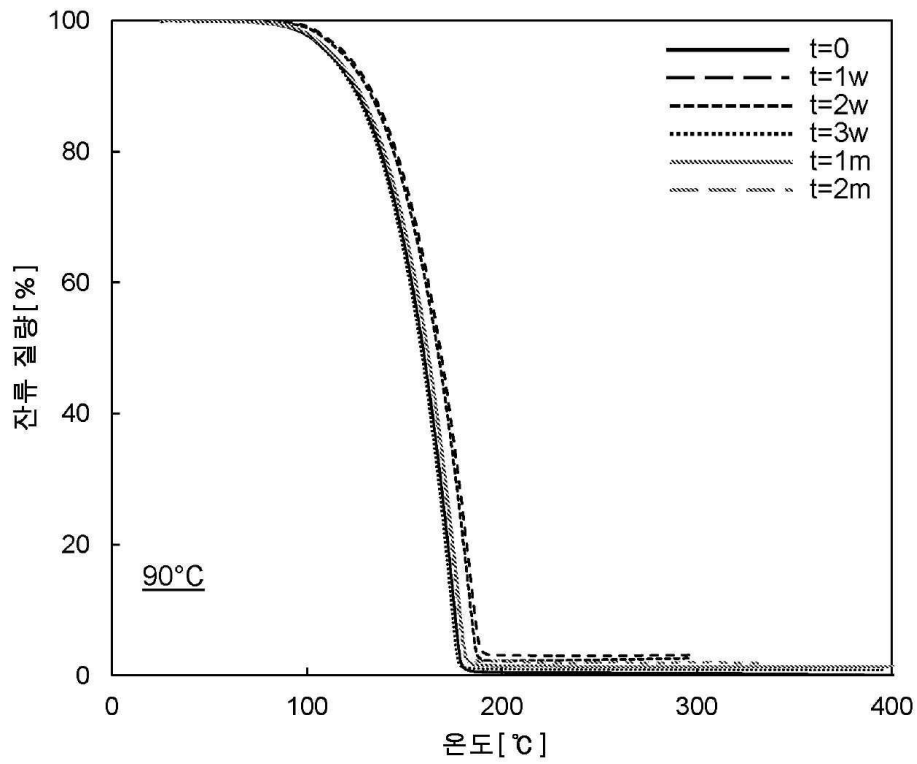




도면6

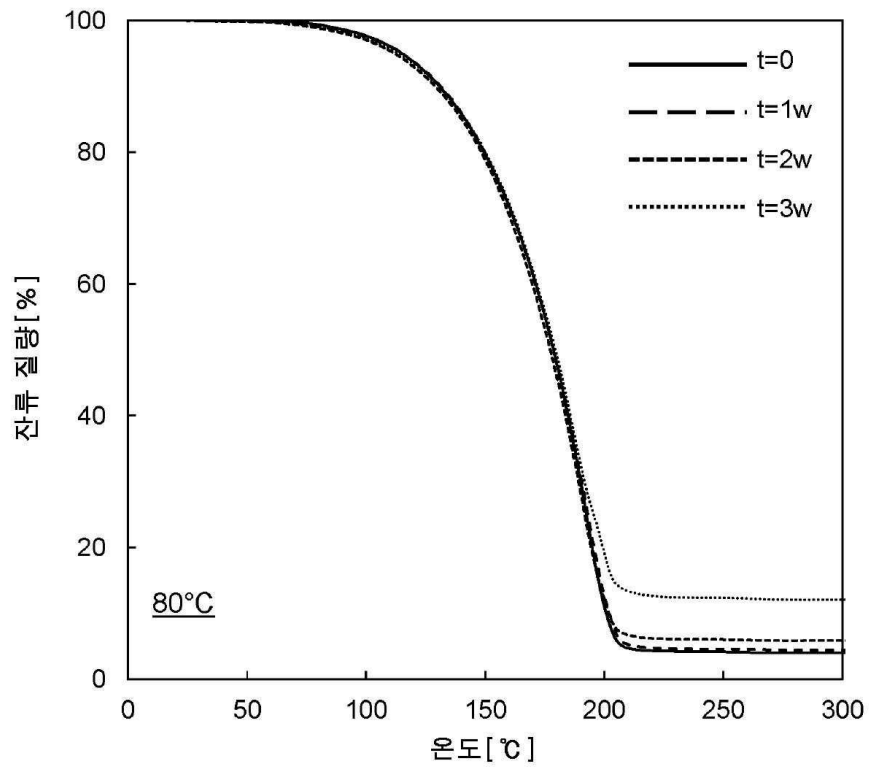


도면7



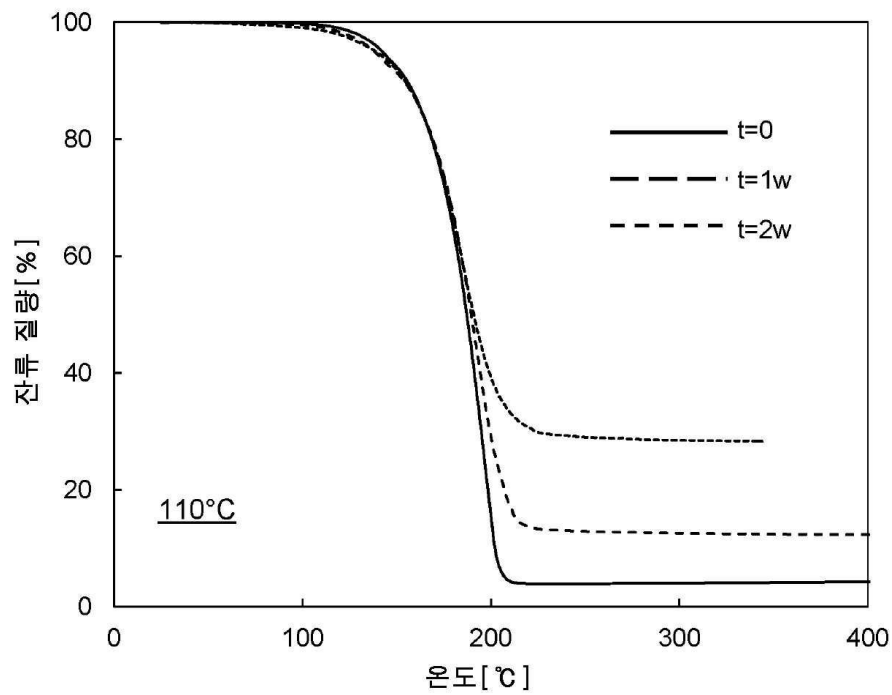
$\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (디메틸에틸아민)

도면8



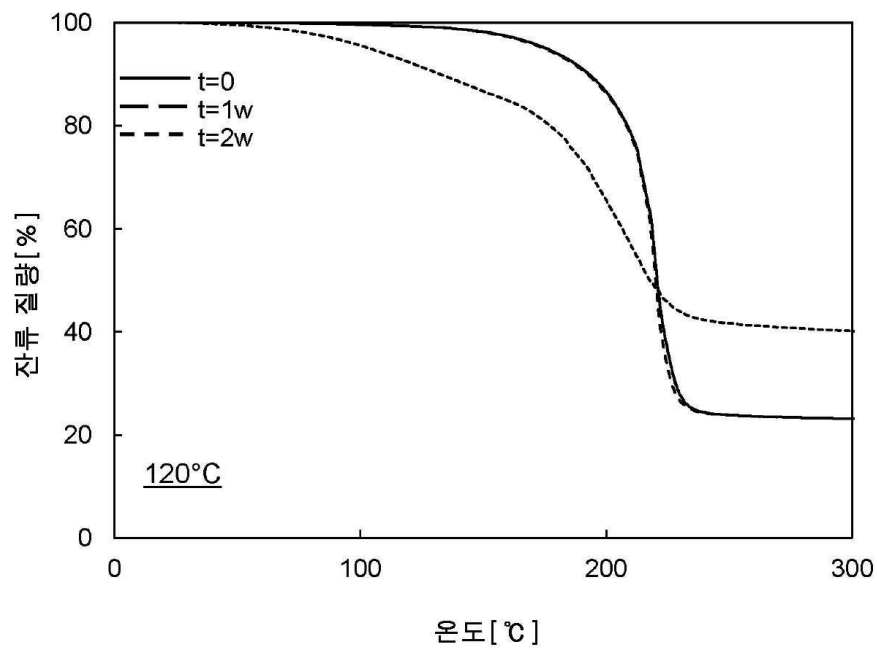
$\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (디에틸메틸아민)

도면9



$\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(1\text{-Me-피롤리딘})$

도면10



$\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2(\text{디메틸에틸아민})$