



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월13일

(11) 등록번호 10-1437250

(24) 등록일자 2014년08월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C23C 16/06* (2006.01) *C07C 237/00* (2006.01)  
*C23C 16/18* (2006.01) *C07F 19/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7014939(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2003년11월14일  
 심사청구일자 2012년07월09일
- (85) 번역문제출일자 2012년06월08일
- (65) 공개번호 10-2012-0073367
- (43) 공개일자 2012년07월04일
- (62) 원출원 특허 10-2011-7010727  
 원출원일자(국제) 2003년11월14일  
 심사청구일자 2011년06월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2003/036568
- (87) 국제공개번호 WO 2004/046417  
 국제공개일자 2004년06월03일

- (30) 우선권주장  
 60/426,975 2002년11월15일 미국(US)  
 60/463,365 2003년04월16일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
 SCHOELLER, W. W. et al. Inorg. Chem., Vol.38(1), pp.29-37 (1998.12.17.)\*  
 WESTHUSIN, S. et al. Inorg. Chem., Vol.37(22), pp.5956-5959 (1998.10.15.)\*  
 SADIQUE, A. R. et al. Inorg. Chem., Vol.40(25), pp.6349-6355 (2001.11.26.)\*  
 VENDEMIATI, B. et al. Eur. J. Inorg. Chem., Vol.2001(3), pp.707-711 (2001.3.)\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 26 항

심사관 : 김상준

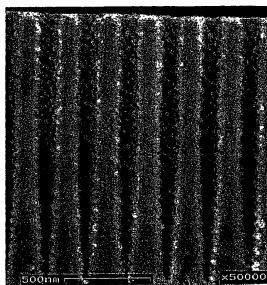
(54) 발명의 명칭 금속 아미디네이트를 이용한 원자층 증착법

**(57) 요약**

금속 필름이 균일한 두께 및 우수한 스텝 커버리지로 증착된다. 구리 금속 필름을 가열된 기판에 구리(I) N, N'-디이소프로필아세트아미디네이트 증기와 수소 가스를 교대로 반응시켜서 증착시킨다. 코발트 금속 필름을 가열된 기판에 코발트(II) 비스(N, N'-디이소프로필아세트아미디네이트) 증기와 수소 가스를 교대로 반응시켜서

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도4



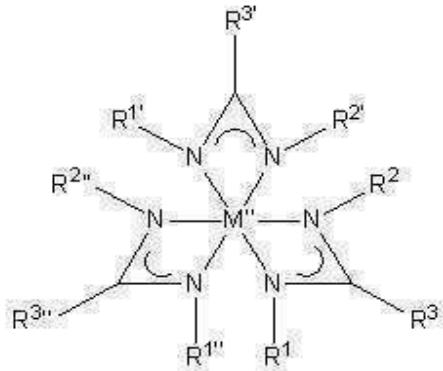
증착시킨다. 이들 금속의 질화물 및 산화물을 수소를 암모니아 또는 수증기로 각각 교체함으로써 형성할 수가 있다. 필름은 좁은 홀에도 매우 균일한 두께 및 우수한 스텝 커버리지를 갖는다. 적당한 응용분야로는 자기정보 저장장치에서의 마이크로전자 및 자기저항 층의 전기적 상호연결에 사용된다.

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 일반식에 의해 표시되는 휘발성 금속 트리스(아미디네이트) 화합물.



(상기 식에서  $M''$ 은 란타늄, 프라세오디뮴, 세륨, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 틀뮴, 이테르븀, 루테튬, 이트romium, 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크롬, 철, 루테늄, 코발트, 로듐, 아리듐, 비스무스로 구성되는 군에서 선택되며,  $R^1$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^{1''}$ ,  $R^2$ ,  $R^{2'}$  및  $R^{2''}$ 은 독립적으로 알킬기이고,  $R^3$ ,  $R^{3'}$  및  $R^{3''}$ 은 독립적으로 수소이다.)

### 청구항 2

제 1항에 있어서,  $M''$ 은 란타늄인 것을 특징으로 하는 화합물.

### 청구항 3

제 1항에 있어서,  $M''$ 은 프라세오디뮴인 것을 특징으로 하는 화합물.

### 청구항 4

제 1항에 있어서,  $M''$ 은 티타늄인 것을 특징으로 하는 화합물.

### 청구항 5

제 1항에 있어서,  $M''$ 은 바나듐인 것을 특징으로 하는 화합물.

### 청구항 6

제 1항에 있어서,  $M''$ 은 철인 것을 특징으로 하는 화합물.

### 청구항 7

제 1항에 있어서, M''은 코발트인 것을 특징으로 하는 화합물.

#### 청구항 8

제 1항에 있어서, M''은 루테늄인 것을 특징으로 하는 화합물.

#### 청구항 9

제 1항에 있어서, M''은 이트륨인 것을 특징으로 하는 화합물.

#### 청구항 10

제 1항에 있어서, M''은 스칸듐인 것을 특징으로 하는 화합물.

#### 청구항 11

제 1항에 있어서, M''은 크롬인 것을 특징으로 하는 화합물.

#### 청구항 12

전이 금속 또는 란탄계열 금속을 포함하는 박막의 제조방법으로서, 상기 방법은 청구항 제 1항 내지 11항 중 어느 한 항에 의한 휘발성 금속 트리스(아미디네이트) 화합물의 하나 이상을 기판에 노출시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 방법은 환원 가스를 기판에 노출시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 환원 가스는 수소인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

제 12항에 있어서, 상기 박막은 금속 질화물(metal nitride)을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 16

제 15항에 있어서, 상기 방법은 질소를 포함하는 가스를 기판에 노출시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 질소를 포함하는 가스는 암모니아인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 18

제 12항에 있어서, 상기 박막은 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 19

제 18항에 있어서, 상기 방법은 산소를 포함하는 가스를 기판에 노출시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 20

제 19항에 있어서, 상기 산소를 포함하는 가스는 수증기인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 21

금속을 포함하는 박막의 형성방법으로, 상기 방법은 가열된 기판을 청구항 제 1항 내지 11항 중 어느 한 항에 의한 휘발성 금속 트리스(아미디네이트) 화합물의 하나 이상의 증기에 노출시킨 후 환원 가스에 노출시켜 기판의 표면상에 금속 코팅을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 22

제 21항에 있어서, 상기 환원 가스는 수소인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 23

금속 질화물을 포함하는 박막의 형성방법으로, 상기 방법은 가열된 기판을 청구항 제 1항 내지 11항 중 어느 한 항에 의한 휘발성 금속 트리스(아미디네이트) 화합물의 하나 이상의 증기에 노출시킨 후 질소 포함 가스에 노출시켜 기판의 표면상에 금속 질화물 코팅을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 24

제 23항에 있어서, 상기 질소-포함 가스는 암모니아인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 25

금속 산화물을 포함하는 박막의 형성방법으로, 상기 방법은 가열된 기판을 청구항 제 1항 내지 11항 중 어느 한 항에 의한 휘발성 금속 트리스(아미디네이트) 화합물의 하나 이상의 증기에 노출시킨 후 산소 포함 가스에 노출시켜 기판의 표면상에 금속 산화물 코팅을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 26

제 25항에 있어서, 상기 산소 포함 가스는 수증기인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

## 명세서

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 경질의 기판에 금속을 함유한 균일한 필름을 증착하기 위한 재료 및 방법에 관한 것으로, 특히 구리, 코발트, 철 금속이나 이들의 산화물 또는 질화물에 관한 것이다. 본 발명은 마이크로 전자소자의 제조에 적용될 수 있다.

### 배경 기술

[0002]

마이크로 전자소자의 속도 및 기능의 향상에 따라, 더 높은 전기전도도를 가진 재료가 집적회로의 트랜지스터 사이를 연결하기 위해 필요하다.

[0003]

구리는 알루미늄보다 전기전도도가 높고 전자이동에 대한 안정성이 양호하다. 따라서, 구리가 실리콘 반도체에 더욱 널리 사용되고 있다. 이러한 경향은 인터넷(<http://public.itrs.net/Files/2001ITRS/Home.htm>)에 공개된 반도체의 국제 기술 로드맵(International Technology Roadmap)에 기술되어 있다.

[0004]

구리의 상호연결은 좁은 훌과 같은 구조물에 균일하게 증착되어야 하고, 그에 따른 필름은 높은 균일성의 두께를 이루어야 한다. 두께의 편차가 있을 경우에는, 트렌치(trench) 내의 또는 이를 통한 전기전도도가 떨어지는 바, 이는 구리의 거친표면으로부터 전자산란이 증가하기 때문이다. 따라서, 고품질의 배리어/결합 층은 매우 평활한 표면을 갖는다. 평활하고 균일한 층을 형성하기에 적합한 한 방법으로는 원자층 증착법(ALD)이 있다. ALD 방법은 두 개 이상의 상이한 증기 프리커서를 이용하여 고체 재료의 박막을 증착하는 것이다. 필름이 증착되는 기판의 표면은 하나의 프리커서로 된 일회분 증기에 노출된다. 그런 다음, 과잉의 미반응된 증기는 배출시키고, 제 2의 프리커서 일회분 증기가 표면으로 공급되어 반응한다. 이러한 공정이 반복되어 필름의 두께가 증가하게 된다. 이 방법의 중요한 한 양상은 ALD 반응이 자동 제한적이어서, 단지 소정의 최대 두께가 하나의 사이를 중에 형성되고, 그 후에는 과잉의 반응물이 있어도 어떠한 추가의 증착도 일어나지 않는다는 것이다. 이러한 자동 제한적 특성으로 인해서, ALD 반응에 의해서 높은 균일성을 갖는 두께의 박막이 생성된다. ALD 필름 두께의 균일성은 평평한 기재의 표만 뿐만아니라 좁은 훌과 트렌치에 까지도 형성된다. 균일한 필름을 만드는 ALD의 이러한 효과를 소위 "good step coverage"라 칭한다.

[0005]

구리의 ALD는 구리 프리커서(Cu(II)-2, 2,6, 6-tetramethyl-3,5-heptanedionate by P. Martensson and J.-O. Carlsson in the Journal of the Electrochemical Society, volume 145, pages 2926-2931, 1998)로부터 설명되어 진다. 그러나, 이러한 ALD 공정의 구리는 미리 형성되어 있는 플라티늄 표면에서만 성장하고, 자동 제한적 ALD 공정의 온도범위(< 200 °C)에서는 대부분의 다른 표면에 응집되거나 부착되지는 않는다. 다른 반응이 구리의 ALD에 대해서 암시되어 왔지만 제시된 표면 반응이 실제적으로 자동 제한적인지를 설명하는 어떠한

데이터도 공개된 바 없다. 따라서, 플라티늄 외의 표면에 응집되거나 부착되는 구리에 대한 ALD 공정은 매우 유익할 것이다.

[0006] 미국특허 제6,294, 836호는 구리와 기판 사이에 코발트의 접착층을 사용함으로써 구리에 대한 접착력을 강화하는 것이 개시되어 있다. 그러나, 코발트를 증착하기 위해 알려진 화학 증착(CVD) 기술은 열악한 공정수행을 갖는 바, 미국특허제 6,444, 263호에 따라 5 : 1 비율의 홀 바닥에서 단지 20%의 두께만을 형성시킨다. 코발트의 ALD는 코발트 비스(아세틸아세토네이트)[Co(acac)<sub>2</sub>]와 수소와의 반응에 대하여 미국특허출원 제2002/0081381호에 개시되어 있지만, 어떠한 스텝 커버리지 데이터도 주어진 바 없고, 성장은 단지 이미 형성된 이리듐 표면에서만 나타나고 있다. 미국특허출원 제2002/0081381호는 또한 Co(acac)<sub>2</sub>와 실란의 반응에 의한 코발트의 비선택적인 성장을 개시하고 있지만, 이 코발트는 실란을 함유할 수도 있다. 따라서, 높은 스텝 커버리지를 갖는 순수한 코발트에 대한 증착공정이 바람직하다.

[0007] 구리 및 코발트로 이루어진 박막은 자기 정보 저장을 위한 자기저항 기록 및 리드 헤드를 형성하는데 사용된다. 이러한 박막은 매우 균일한 두께를 갖고, 결함이나 홀이 거의 없어야 한다. 이러한 소자를 제조하기 위한 성공적인 산업 공정이 있지만, 더욱 균일하고 결함이 거의 없는 박막을 형성하는 코발트 및 구리에 대한 증착공정을 제공하는 것은 매우 바람직하다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 마이크로 전자회로로 접적된 자기메모리에 대한 향상된 설계(예로서, 미국특허출원 제2002/0132375호 및 미국특허 제6,211, 090호는 세밀하게 제어된 두께 및 정밀한 인터페이스를 가진 높은 균일성의 금속층(특히 Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Mn)을 요한다. 그러나, 원하는 균일성 및 두께를 가진 이러한 금속층을 증착하는 어떠한 방법도 알려진 바 없다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 한 양태는 휘발성 금속 아미디네이트 화합물을 이용하여, 구리, 코발트, 니켈, 철, 루데늄, 망간, 크롬, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 티타늄 또는 란타늄과 같은 금속을 포함하는 필름을 증착하는 공정을 제공하는 것이다. 이 필름은 균일한 두께와 평활한 표면을 갖는다.

[0010] 이 공정의 한 장점은 매우 균일한 두께를 가진 금속 함유 코팅을 형성하는 것이다.

[0011] 본 발명과 관련한 한 양태는 기판과 증착된 코팅층 사이에 양호한 부착력을 형성하는 상태에서 금속 함유 코팅층을 증착하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 장점은 매우 평활한 표면을 가진 금속 함유 코팅층을 증착시키는 것이다.

[0013] 본 공정의 또 다른 장점은 높은 균일성을 가진 금속 함유 코팅층을 증착하는 것이 반응기 내부에 있는 기판의 위치 및 반응물의 농도와 같은 여러 범위의 조건에 의해서 실현된다는 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 장점은 좁은 홀이나 트렌치와 같은 구조를 가진 기판에 균일한 금속 함유 코팅을 형성하는 능력이다. 이러한 능력은 "양호한 스텝 커버리지"로 흔히 알려져 있다.

[0015] 본 발명의 또 다른 양태는 거의 홀이 없거나 다른 구조적인 결함이 없는 금속 함유 코팅층을 제조하는 것이다.

[0016] 본 발명의 또 다른 장점은 높은 전기 전도도를 가진 금속 코팅층을 증착하는 능력이다.

[0017] 본 발명의 또 다른 장점은 산화물 기판에 강하게 접착하는 금속 함유 코팅층을 증착하는 능력이다.

[0018] 본 발명의 또 다른 장점은 비교적 낮은 온도에서 금속 함유 코팅층으로 기판을 증착하는 능력이다.

[0019] 본 발명의 또 다른 양태는 기판에 플라즈마에 의한 손실을 발생시키지 않고 금속 함유 코팅층을 증착하는 원자층 증착법을 포함한다.

- [0020] \*본 발명의 또 다른 양태는 마이크로 전자 소자에 커넥터로 사용되는 전기 전도성의 구리 코팅층을 증착하는 공정이다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 양태는 유용한 자기특성을 가진 코발트 코팅층을 증착하는 공정이다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 양태는 코발트 증착후에 마이크로 전자의 상호연결구조에 있어서 확산 배리어(예로서, TiN, TaN 또는 WN)에 구리층을 증착하는 것이다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 양태는 유용한 자기저항 특성을 가진 코발트/구리 나노 라미네이트 코팅층을 증착하는 공정이다.
- [0024] 본 발명의 한 양태로서, 가열된 기판을 하나 이상의 휘발성 금속 아미디네이트 화합물(M-AMD)에 선택적으로 노출시킨후, 증기를 제거하여 기판의 표면에 금속 코팅층을 형성함으로써 금속을 함유하는 박막을 제조한다. 하나 이상의 실시예에서, 환원 가스는 수소를 포함한다.
- [0025] 본 발명의 다른 양태로서, 가열된 기판을 하나 이상의 휘발성 금속 아미디네이트 화합물(M-AMD)에 선택적으로 노출시킨후, 질소 함유 가스에 노출시켜서 기판의 표면에 금속질화물 코팅층을 형성함으로써 금속질화물을 함유하는 박막을 제조한다. 하나 이상의 실시예에서, 질소 함유 가스는 암모니아를 포함한다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 양태로서, 가열된 기판을 하나 이상의 휘발성 금속 아미디네이트 화합물(M-AMD)에 선택적으로 노출시킨후, 산소 함유 가스에 노출시켜서 기판의 표면에 금속산화물 코팅층을 형성시킴으로써 금속산화물을 함유하는 박막을 제조한다. 하나 이상의 실시예에서, 산소 함유 가스는 물을 포함한다.
- [0027] 하나 이상의 실시예에서, 휘발성 금속 아미디네이트 화합물은 M(I)AMD, M (II)AMD<sub>2</sub> 및 M(III)AMD<sub>3</sub>, 및 이들의 올리고머로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 가진 금속 아미디네이트 화합물로서, 식에서 M은 금속이고, AMD는 아미디네이트 모이어티(moiety)이다.
- [0028] 본 발명의 한 양태로서, 휘발성 구리 화합물의 증기는 표면에서 수소 가스와 선택적으로 반응하여 기판의 표면에 구리 금속의 박막층을 형성한다. 특히, 바람직한 구리 화합물은 구리(I) 아미디네이트 군으로부터 선택된다.
- [0029] 본 발명의 다른 양태로서, 휘발성 코발트 화합물의 증기는 기판의 표면에서 수소와 선택적으로 반응하여 표면에 코발트 금속의 박막층을 형성한다. 특히, 적합한 콥발트 화합물은 코발트(II) 아미디네이트 군으로부터 선택된다. 이 공정에서는 수소 가스를 암모니아 가스로 대체함으로써 코발트질화물을 증착할 수 있다. 이공정에서 수증기로 수소 가스를 대체하여 코발트 산화물을 증착할 수도 있다.
- [0030] 본 발명의 다른 실시예에서는, 니켈, 철, 루데늄, 망간, 크롬, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 티타늄 및 란타늄의 아미디네이트가 증착공정에 사용되어 하나 이상의 이들 금속을 함유하는 박막을 형성할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 다른 양태로서, 휘발성 란타늄 화합물의 증기는 기판의 표면에서 암모니아 가스와 선택적으로 반응하여 표면에 란타늄질화물의 박막층을 형성한다. 특히, 적합한 란타늄 화합물은 란타늄(III) 아미디네이트 군으로부터 선택된다. 이 공정에서는 암모니아 가스를 수증기로 대체함으로써 란타늄산화물을 증착할 수 있다.
- [0032] 다른 실시예로서, 반응이 홀이나 트렌치를 포함할 수도 있는 기판에 필름을 형성하도록 수행될 수도 있다. 코팅은 또한 분말이나 와이어에서도 형성될 수 있고, 또는 완성된 물리적 구조물 주위나 내부에서도 형성될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0033] 본 발명 및 본 발명에 대한 여러 양태, 특징 및 장점은 첨부된 도면을 참조로 한 이하 설명에 의해서 명확히 이해가 될 것이다.
- 도 1은 본 발명의 최소한 하나의 실시예에 사용되는 원자층 증착 장치를 나타낸 예시도,
- 도 2는 본 발명의 최소한 하나의 실시예에 사용되는 구리 프리커서의 문자 구조도,
- 도 3은 코발트 프리커서에 대한 문자 구조도,
- 도 4는 본 발명의 실시예를 사용하여 벽이 구리 금속으로 코팅된 좁은 홀의 전자현미경을 통한 마이크로사진,

도 5는 코발트 금속으로 코팅된 광학 마이크로사진,

도 6은 기판의 온도에 따른 각각의 ALD 공정에서의 증착된 구리 두께를 나타낸 그래프,

도 7은 증착된 코발트 두께에 따라 나타낸 그래프이다.

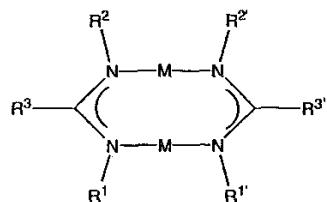
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034]

본 발명은 원자층 증착에 의해서 금속 아미디네이트를 포함하는 반응물로부터 금속 함유 층을 제조하는 방법을 제공한다. 원자층 증착 공정에 있어서, 수화의 금속화합물 증기가 도 1에 나타낸 장치에 의해서 선택적인 제 2의 반응물과 함께 기판의 표면에 가하여진다. 적절한 금속 아미디네이트로는 금속 포름아미디네이트와 아세트아미디네이트가 있다. 전형적인 제 2의 반응물로는 수소 가스, 암모니아 가스, 또는 수증기가 있다. 수소 가스를 선택할 경우에는 금속이 증착되고, 암모니아 가스를 선택하였을 경우에는 금속질화물이 증착된다. 또한, 수증기가 선택되었을 경우에는 금속산화물이 증착된다.

[0035]

하나 이상의 실시예에서, 1가 금속에 대한 프리커서는 휘발성 금속(I) 아미디네이트  $[M(I)(AMD)]_x$  ( $x$ 는 2, 3)를 포함한다. 얼마간의 이러한 화합물은 아래의 이량체 구조식(1)을 갖는다.

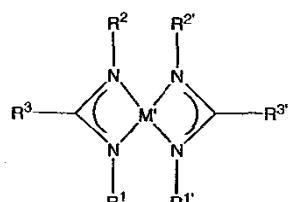


[0036]

식에서,  $R^1, R^2, R^3, R^{1'}, R^{2'}$  및  $R^{3'}$ 은 하나 이상의 비금속 원자로 이루어진 군이다. 몇몇의 실시예에 있어서는,  $R^1, R^2, R^3, R^{1'}, R^{2'}$  및  $R^{3'}$ 이 수소, 알킬, 아릴, 알케닐, 알키닐, 트리알킬실릴 또는 플루오로알킬 군, 또는 다른 비금속 원자나 군으로부터 선택되고, 다른 몇몇의 실시예에 있어서는  $R^1, R^2, R^3, R^{1'}, R^{2'}$  및  $R^{3'}$ 이 각각 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 또는 플루오로알킬 또는 실릴알킬 군이다. 적합한 1가 금속으로는 구리(I), 은(I), 금(I) 및 이리듐(I)이 있다. 하나 이상의 실시예에 있어서, 금속 아미디네이트는 구리 아미디네이트이고, 이 구리 아미디네이트는 구조식(1)에서  $R^1, R^2, R^{1'}, R^{2'}$ 를 이소프로필 군으로서 선택하고,  $R^3$  및  $R^{3'}$ 는 메틸 군으로 선택한 N, N'-디이소프로필아세트아미디네이트(diisopropylacetamidinate)로 이루어진다. 하나 이상의 실시예에서, 금속(I) 아미디네이트는 일반식  $[M(I)(AMD)]_3$ 을 가진 트리머이다.

[0038]

하나 이상의 실시예에서, 2가 금속 프리커서는 휘발성 금속(II) 비스-아미디네이트  $[M(II)(AMD)]_x$  (여기서,  $x$ 는 1, 2)이고, 이 화합물은 단량체 구조식(2)을 갖는다.

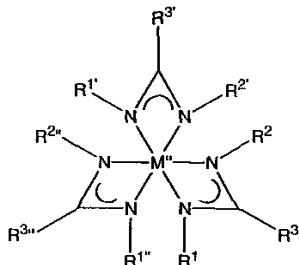


[0039]

식에서,  $R^1, R^2, R^3, R^{1'}, R^{2'}$  및  $R^{3'}$ 은 하나 이상의 비금속 원자로 이루어진 군이다. 하나 이상의 실시예에서, 이러한 구조의 다이머, 즉  $[M(II)(AMD)]_2$ 가 이용될 수 있다. 몇몇의 실시예에 있어서는,  $R^1, R^2, R^3, R^{1'}, R^{2'}$  및  $R^{3'}$ 이 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 알케닐, 알키닐, 트리알킬실릴 또는 플루오로알킬 군, 또는 다른 비금속 원자나 군으로부터 선택되고, 다른 몇몇의 실시예에 있어서는  $R^1, R^2, R^3, R^{1'}, R^{2'}$  및  $R^{3'}$ 이 각각 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 또는 플루오로알킬 또는 실릴알킬 군이다. 적합한 2가 금속으로는 코발트, 철, 니켈, 망간, 루테늄, 아연, 티타늄, 바나듐, 크롬, 유로피움, 마그네슘, 및 칼슘이 있다. 하나 이상의 실시예에 있어

서, 금속(II) 아미디네이트는 코발트 아미디네이트이고, 이 코발트 아미디네이트는 구조식(2)에서  $R^1, R^2, R^{1'}, R^{2'}$  를 이소프로필 군으로서 선택하고,  $R^3$  및  $R^{3'}$  는 메틸 군으로 선택한 코발트(II) 비스 ( $N, N'$ -디이소프로필아세트아미디네이트)로 이루어진다.

[0041] 하나 이상의 실시예에서, 3가 금속에 대한 프리커서는 휘발성 금속(III) 트리스-아미디네이트,  $M(III)(AMD)_3$  를 포함하고 있으며, 이 화합물은 단량체 구조식(3)을 갖는다.



[0042]

식에서,  $R^1, R^2, R^3, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{1''}, R^{2''}$  및  $R^{3''}$  은 하나 이상의 비금속 원자로 이루어진 군이다. 몇몇 실시예에서는  $R^1, R^2, R^3, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{1''}, R^{2''}$  및  $R^{3''}$  이 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 알케닐, 알키닐, 트리알킬실릴, 할로겐 또는 부분적으로 플루오르화된 알킬 군으로부터 선택되고, 다른 몇몇의 실시예에 있어서는  $R^1, R^2, R^3, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{1''}, R^{2''}$  및  $R^{3''}$  이 각각 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 군이다. 적합한 3가 금속은 란타늄, 프라세오디뮴, 세륨, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴뮴, 이테르븀, 루테튬, 이트romium, 스칸듐, 티타늄, 바나듐, 크롬, 철, 루테늄, 코발트, 로듐, 이리듐, 비스무스로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

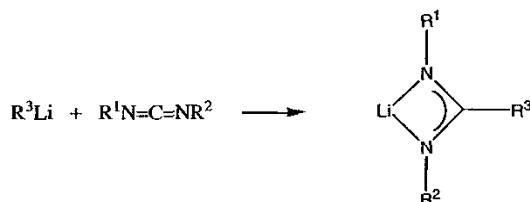
하나 이상의 실시예에 있어서, 금속(III) 아미디네이트는 란타늄 아미디네이트이고, 이 란타늄 아미디네이트는 구조식(3)에서  $R^1, R^2, R^{1'}, R^{2'}, R^{1''}, R^{2''}$  를 tert-부틸 군으로서 선택하고,  $R^{3'}, R^{3'}, R^{3''}$  는 메틸 군으로 선택한 란타늄(III) 트리스 ( $N, N'$ -di-tert-부틸세트아미디네이트)로 이루어진다.

[0044]

여기서 사용되는 금속 아미디네이트는 단량체로서 금속과 아미디네이트의 비율은 동일하지만, 단량체 화합물의 올리고머로 일컬어지는 화합물에 에서의 금속/아미디네이트의 전체 수량은 다르다. 따라서, 단량체 화합물  $M(II)AMD_2$  올리고머는  $[M(II)(AMD)_2]^x$  (여기서, x는 2, 3...)을 포함한다. 유사하게,  $M(I)AMD_2$  는  $[M(I)AMD_2]^x$  (여기서, x는 2, 3, ...)를 포함한다.

[0045]

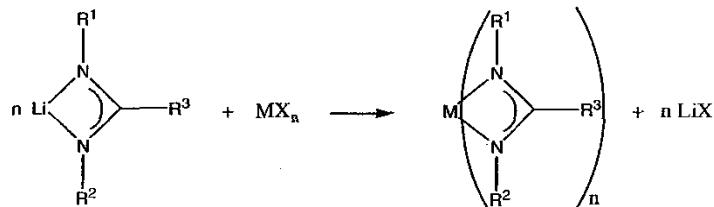
금속 아미디네이트는 적당한 방법에 의해서 제조될 수 있는 바, 금속 아미디네이트 프리커서를 만드는 한 방법으로는 1,3-디알킬카보디이미드를 알킬리튬화합물과 반응시켜서 리튬 아미디네이트를 형성하는 것이다.



[0046]

[0047]

그런 다음, 리튬 아미디네이트를 금속 할로겐화물과 반응시켜서 금속 아미디네이트를 형성하는 것이다.

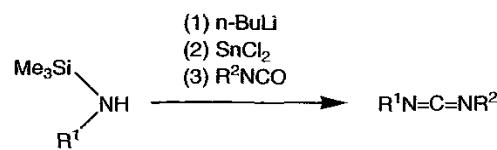


[0048]

[0049] 비대칭의 카보디이미드( $R^1 \neq R^2$ )와 대칭성 카보디이미드( $R^1=R^2$ )와 마찬가지로 다음의 일련의 반응에 의해서 합성될 수 있다.

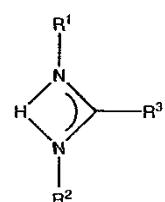


[0050]



[0051]

[0052] 넓은 범위의 알킬아민과 알킬이소시아네이트가  $R^1$  및  $R^2$  알킬 군을 공급하기 위해 사용될 수 있다. 다른  $R^3$  알킬 군은 적절한 알킬리튬 화합물을 사용함으로써 공급될 수 있다.

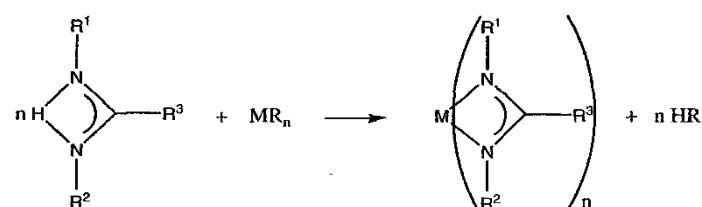


[0053]

[0054] 금속 아미디네이트를 제조하는 다른 방법으로는 카보디이미드보다는  $N, N'$ -디알킬아미딘을 사용한다.

[0055]

아미딘은 아미딘과 금속수소화물( $R = H$ ), 금속알킬( $R = alkyl$ ) 또는 금속알킬아미드( $R = dialkylamide$ )를 반응시켜서 금속 아미디네이트로 전환할 수 있다.

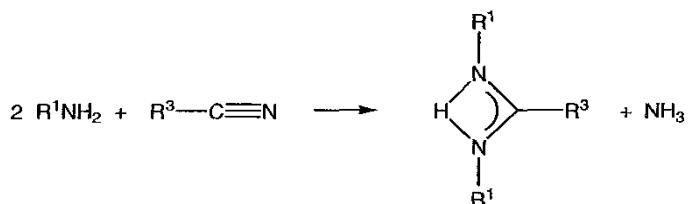


[0056]

[0057] 선택적으로, 이 반응은 아미딘의 알칼리 금속염을 형성하는데 사용될 수 있고, 계속해서 금속할로겐화물과 반응하여 원하는 금속 아미딘을 형성한다.

[0058]

[0058]  $N, N'$ -디알킬아미딘은 종래의 유기화학에서 잘 알려진 어려운 편리한 방법에 의해서도 합성될 수 있다. 대칭성 아미딘( $R^1=R^2$ )은 아민을 란타늄 트리플루오로메탄설포네이트(란타늄 트리플레이트로 알려짐)의 촉매하에 질화물로 농축될 수 있다.



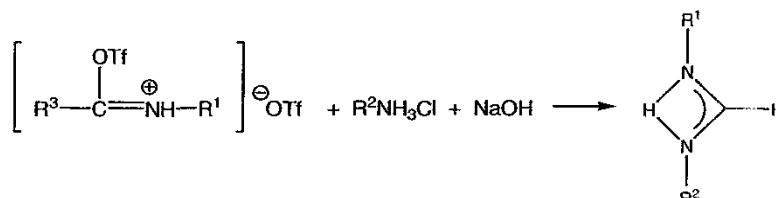
[0060] 비대칭 아미딘( $R^1$ 이  $R^2$ 와 다름)이 대칭 아미딘과 마찬가지로 아미딘을 시발물질로 하여 다음의 반응에 의해서 합성될 수 있다. 몇몇 아미드는 상업적으로 입수 가능하고, 다른 것은 유기산 클로라이드와 아민을 반응시켜 합성할 수 있다.



[0062] 다음으로, 아미드는 피리딘과 같은 유기산 하에서 트리플루오로메탄설포닉 무수물(트리필릭 무수물로 알려짐)과 반응하여 다음의 이미니움염을 형성한다.



[0064] 상기 중간체의 이미니움염은 이어서 알킬암모늄 클로라이드  $R^2NH_3Cl$ 와 반응하고,  $NaOH$ 와 같은 염기와 반응하여 원하는 프리 아미딘을 형성한다.



[0065]

[0066] 이러한 반응을 가능한 한 용이하게 실행하기 위해서는, 군  $R$ 을 군  $R^1$ 보다 더 입체장애가 되도록 선택하여 비대칭의 아미딘을 합성한다.

[0067]

액체 프리커서는 일반적으로 본 발명을 실시하는데 여러 장점을 갖는다. 금속 아미디네이트의 용융점이 실내온도보다 낮을 경우, 액체 화합물을 분별증류에 의해서 고순도로 만들 수가 있다. 이와는 대조적으로, 경질의 물질을 승화에 의해서 고순도로 얻기가 매우 어려운 바, 이는 불순물을 제거하는 데 분별증류보다는 덜 효과적이기 때문이다. 공기에 민감한 액체 화합물은 또한 일반적으로 고체의 것보다 취급 및 운송이 쉽다.

[0068]

낮은 용융점을 가진 금속 아미디네이트는  $R^1$ ,  $R^2$  및/또는  $R^3$ 에 대해서 보다 긴 사슬의 알킬 군을 사용함으로써 만들어질 수 있다. 비대칭의 금속 아미디네이트(여기서,  $R^1$ 은  $R^2$ 와 다름)는 일반적으로 대칭의 금속 아미디네이트보다 낮은 용융점을 갖는다. sec-부틸과 같이 하나 이상의 입체이성질체를 갖는 알킬 군은 또한 보다 낮은 용융점을 갖게 한다. 이러한 물질을 하나 이상 사용하게 되면 원하지 않는 고체 화합물보다는 원하는 액체의 프리커서를 얻을 수가 있다.

[0069]

낮은 용융점은 또한 본발명에 따른 증착공정에 대해서 증기를 제공하기에 적합하다. 화합물의 용융점이 증기로 될 때의 온도보다 낮을 경우, 증기의 액체 원료는 고체 화합물보다 더 빠른 증기 운동에너지를 갖는다. 또한,

고체의 승화는 흔히 추가적인 증발을 방해하는 덜 휘발성인 물질 잔류물이 표면을 덮는 경향이 있다. 액체 원료에 있어서는, 다른 한편으로 비휘발성인 잔류물이 벌크 형태의 액체에 침전됨으로서 액체 표면을 깨끗하게 하고 원하는 속도의 증발이 일어나게 한다.

[0070] 본 발명의 하나 이상의 실시예에 따라서, 금속 아미디네이트가 증기로 기관에 주입된다. 프리커서의 증기는 종래의 방법에 의해서 액체 또는 고체의 프리커서로부터 만들어질 수 있다. 하나 이상의 실시예에 의해서, 액체 프리커서는 중화에 의해서 약 100 내지 200 °C의 증기온도 이상에서 예열된 캐리어의 증기 상태로 된다. 중화는 공기압, 초음파, 또는 다른 적당한 방법에 의해서도 이루어질 수 있다. 중화되는 고체 프리커서는 디케인, 도디케인, 테트라디케인, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 에테르, 에스테르, 케톤, 및 염화 탄화수소물과 같은 탄화수소물을 포함하는 유기용매에 녹을 수 있다. 액체 프리커서의 용액은 순수한 액체보다 대개 낮은 점성도를 갖기 때문에 경우에 따라서는 순수한 액체보다는 용액을 중화 및 증발시키는 것이 바람직할 수도 있다. 액체 또는 용액 프리커서는 액체나 용액을 가열부로 직접 분사하거나 버블러에서 가열함으로써 박막 증기형태로 증발될 수도 있다.

[0071] 액체 증발을 위한 상업 장치는 MKS Instruments (Andover, Massachusetts), ATMI, Inc. (Danbury, Connecticut), Novellus Systems, Inc. (San Jose, California) 및 COVA Technologies (Colorado Springs, CO)에서 만들어지고 있다. 초음파 중화는 Sonotek Corporation (Milton, New York) 및 Cetac Technologies (Omaha, Nebraska)에서 만들어진다.

[0072] 본 발명의 금속 프리커서는 산소 가스와 같은 환원제와 반응하여 금속 박막을 형성할 수도 있다. 예를 들어, 구리(I) N,N'-디이소프로필아세트아미디네이트가 수소 가스와 반응하여 구리 금속 아미디네이트를 형성할 수도 있다. 다른 실시예에서는, 본 발명의 금속 프리커서가 다른 적당한 반응성 환원제 화합물과 반응하여 금속 화합물을 또한 형성할 수도 있다. 몇몇 실시예에 있어서는, 본 발명의 금속 프리커서가 암모니아 가스와 반응하여 금속질화물을 형성할 수도 있는 바, 예로서 코발트(II) 비스(N, N'-diisopropylacetamidinate)가 암모니아 가스와 반응하여 코발트질화물을 형성한다. 다른 실시예에 있어서는, 본 발명의 금속 프리커서가 수증기와 반응하여 금속산화물을 형성한다. 예를 들어, 란타늄(III) 트리스 (N, N'-di-tert-butylacetamidinate)는 수증기와 반응하여 란타늄산하물을 형성할 수도 있다.

[0073] 본 발명의 공정은 원자층 증착법(ALD)을 사용하여 수행될 수도 있다. ALD는 제 반응물의 정량을 증착을 위한 기관이 구비된 증착챔버에 주입된다. 제 1 반응물의 박막이 기관에 증착된 다음, 미반응의 남아있는 제 1반응물과 휘발성 물질이 진공펌프에 의해서 제거되고, 선택적으로 불활성 가스가 주입된다. 제 2 반응물이 제 1반응물로서 이미 증착된 층위에 증착 및 반응한다. 제 1 및 제 2 반응물이 교대로 증착챔버에 주입되어 기관에 증착됨으로써 조절된 조성 및 두께를 가진 층을 형성한다. 교대 시간차는 수초 단위로 이루어지고 방금 주입된 성분에 대해 정확한 시간을 제공하여 박막 표면과 반응하도록 선택된다. 또한 남아있는 여분의 증기 및 산물이 기관위의 해드공간을 통해 제거되도록 시간 간격을 선택한다. 표면반응은 자동 제한적이 되도록 결정함으로써 예상되는 재생성의 조성물이 증착되도록 한다. 본 기술분야의 전문가는 누구나 알 수 있는 바와 같이, 두 개 이상의 반응 성분을 이용한 증착공정은 본 발명의 범주에 속한다.

[0074] 본 발명의 하나 이상의 실시예에 있어서, 6-포트 샘플링 밸브(Valco model EP4C6WEPEH, Valco Instruments, Houston, TX)를 일반적으로 가스크로마토그래프에 샘플을 분사하는데 사용함으로써 반응가스의 펄스를 전달할 수가 있다. 컴퓨터 제어에 의해서 밸브를 작동시킬 때 마다, "샘플 루프"에 있는 정량의 가스가 증착챔버로 주입된다. 캐리어 가스의 일정한 흐름에 의해서 깨끗한 잔류 반응가스가 튜브로부터 가열된 증착부로 흐르게 된다. 이러한 전송법은 수소 및 암모니아와 같은 반응가스에 매우 편리하다.

[0075] 반응물 분량의 증기압은 증착챔버의 압력보다 높고 도 1에 예시된 것과 같은 장치를 사용함으로써 주입될 수 있다. 예를 들어, 수분은 증착챔버의 보통 압력(대개 1 토르 미만)보다 훨씬 높은 증기압(실내온도에서 약 24 토르)을 갖는다. 이러한 휘발성 프리커서(20)는 한쌍의 에어작동형 다이어프램 밸브(50, 70)(Titan II model made by Parker-Hannifin, Richmond CA)를 사용하여 가열된 증착챔버(110)로 증기(30)를 주입시킨다. 밸브는 정량의 용적(V)을 가진 챔버(60)와 연결되어 있고, 이 조립체는 제어온도 (T2)에 고정된 오븐(80) 내부에 위치한다. 프리커서 저장용기(10)내의 반응 증기(30)의 압력은 오븐(40) 주위의 결정된 온도(T1)에서 고체 또는 액체의 평형증기압(Peq)과 동일하다. 온도(T1)는 충분히 높게 선택함으로써 프리커서 압력(Peq)이 증착챔버의 압력(Pdep)보다 높도록 한다. 온도(T2)는 T1보다 높게 하여 단지 증기만이 밸브(50, 70) 또는 챔버(60)에 발생되고 농축된 상은 나타나지 않도록 한다. 가스 반응물을 경우에는, 이러한 전송법이 또한 사용될 수 있다. 용적(V)에 있는 가스 압력은 가스 반응물을 저장하고 있는 용기의 압력으로부터 이의 압력을 감소시키는 압력조절

기(도시 생략)에 의해서 설정된다.

[0076] 캐리어 가스(예로서, 질소 가스)는 증착챔버로 주입되는 반응물의 흐름 속도를 높이고, 반응 부수물 및 미반응된 반응증기를 신속히 제거하기 위해서 제어된 속도로 주입구(90)에 주입된다. 일정속도의 박서기가 반응기로 통하는 튜브(100)에 구비되어 있어서, 노(120)에 의해서 가열되고 하나 이상의 기관을 수용하고 있는 증착챔버(110)로 가스가 유입될 때, 캐리어 가스 내의 프리커서 농도를 균일하게 유지시켜준다. 반응 부수물 및 미반응된 반응증기는 트랩(140)에 의해서 제거되어 진공펌프(150)를 통과한다. 캐리어 가스는 배출구(160)로 배기된다.

[0077] 작동중에는, 벨브(70)가 열려서 챔버(60) 내에 있는 압력이 증착챔버(110)의 압력과 비슷한 값( $P_{dep}$ )으로 감소된다. 그런 다음, 벨브(70)가 닫히고 프리커서 저장용기(70)로부터 챔버(60)로 프리커서 증기가 흘도록 한다.

[0078] 그후, 벨브(50)가 닫히고 챔버(60)의 용적( $V$ )은 압력( $P_{eq}$ )에서 프리커서 증기로 채워진다. 마지막으로, 벨브(70)가 열려서 챔버(70) 내에 저장된 대부분의 프리커서 증기가 증착챔버로 유입된다. 이상적인 가스의 법칙을 따르는 증기로 가정하여 이 공정주기에 의해서 이송되는 프리커서의 몰 수( $n$ )는 다음의 식과 같다:

$$n = (P_{eq} - P_{dep}) (V / RT_1)$$

[0080] 이 식은 또한 프리커서 증기를 발생시키기 위해 열려있는 짧은 시간 동안 튜브(90)로부터 나오는 캐리어 가스가 벨브(70)를 통해 챔버(60)로 유입되지 않는다고 가정한 것이다. 벨브(70)가 열려있는 시간 동안 캐리어 가스가 프리커서 증기와 혼합되는 경우에는, 다량의 프리커서 증기 분량이 이송되어서 다음 식의 최대값까지 상승된다:

$$n = (P_{eq}) (V / RT_1)$$

[0082] 챔버(60) 내에 있는 모든 잔여 프리커서는 캐리어 가스로 대체된다. 비교적 높은 증기압( $P_{eq} \gg P_{dep}$ )을 가진 프리커서인 경우에 있어서는, 프리커서 분량의 이들 두 추정치 사이에는 큰 차이가 없다.

[0083] 이송되는 프리커서(20)의 이러한 순환은 원하는 분량의 프리커서(20)가 반응챔버로 이송될 때까지 필요한 경우 반복된다. 대개는 ALD 공정에 있어서, 이러한 순환(또는, 더 많은 분량을 갖도록 반복된 수회의 순환)에 의해서 이송된 프리커서의 분량은 충분히 크게 선택함으로써 표면반응이 완전하게 이루어지도록 한다(포화).

[0084]  $P_{eq}$ 가  $P_{dep}$ 보다 낮은 증기압을 가진 프리커서의 경우에는, 상기한 방법으로는 어떠한 프리커서도 증착챔버로 유입될 수 없다. 증기압은 저장용기의 온도를 올림으로써 증가될 수 있지만, 경우에 따라서는 더 높은 온도에 의해서 프리커서의 열적 분해가 일어날 수도 있다. 금속 아미디네이트 프리커서는 종종 증착챔버의 작동압력보다 낮은 증기압을 갖는다. 낮은 증기압을 가진 프리커서(21)의 경우에는, 증기(31)로 도 1의 장치를 이용하여 이송할 수 있다. 챔버(19)는 먼저 압력조절기(도시하지 않음)로부터 튜브(15) 및 벨브(17)를 거쳐 이송된 캐리어 가스로 가압된다. 벨브(17)가 닫히고, 벨브(51)은 열림으로써 캐리어 가스에 의해서 저장용기(11)를 가압하여 압력( $P_{tot}$ )에 이르도록 한다.

[0085] 저장용기(11)의 증기 공간(31) 내의 프리커서 증기의 몰분율은 따라서  $P_{eq}/P_{tot}$ 가 된다. 벨브(51)가 닫히고 벨브(71)는 열림으로써 반응물 증기(31)의 분량을 이송한다.  $P_{tot}$ 가 증착챔버의 압력( $P_{dep}$ )보다 크게 설정되면 분량내의 이송되는 몰 수는 다음의 식으로부터 추정될 수 있다.

$$n = (P_{eq}/P_{tot}) (P_{tot} - P_{dep}) (V / RT_1')$$

[0087] 여기서,  $V$ 는 증기 공간(31)의 용적이고  $T_1'$ 는 오븐(41)에 의해서 유지되는 온도이다. 오븐(81)은 농축이 일어나지 않도록  $T_1'$ 보다 훨씬 높은 온도( $T_2'$ )로 유지된다. 튜브(91)로부터 나온 캐리어 가스가 벨브(71)가 열려있는 동안에 용적(31)으로 유입되는 경우에는, 이러한 추정치보다 다소 많은 분량이 이송될 수도 있다. 용적( $V$ )을 보다 크게 형성하므로, 표면반응이 포화될 정도로 많은 양의 프리커서가 이송될 수도 있다. 증기압( $P_{eq}$ )이 낮아서 원하는 용적( $V$ )을 형성할 수 없을 경우에는, 용적( $V$ )으로부터 추가의 분량이 이송된 후에 다른 반응물의 이송이 이루어진다.

[0088] 하나 이상의 실시예에 있어서, 도 1의 장치는 동일한 두 개의 이송챔버를 포함할 수 있다. 즉, 두 개의 챔버는 증착챔버 압력보다 높거나 낮은 증기압을 가진 샘플을 이송하는데 사용된다.

- [0089] 등온 증착부(11)에 있어서는, 물질이 기판 및 내부의 챔버벽을 포함한 모든 표면에 증착되기 때문에, 기판 및 노출된 챔버벽의 전체 면적에 의해서 분할된 물의 개념으로 브리커서 분량을 제공하는 것이 바람직하다.
- [0090] 경우에 따라서는, 증착이 기판의 후면 전체에서 일어날 수 있는 바, 이 경우에는 이 면적도 전체 면적에 포함되어야 한다.
- [0091] 본 발명은 다음의 실시예를 통하여 더욱 명확히 이해할 수 있는 바, 이러한 실시예는 본 발명을 한정하는 것이 아니다.
- [0092] 아래의 실시예에 기재된 모든 반응 및 조작은 불활성 대기박스 또는 표준 Schlenk 기술을 사용하는 순수한 질소 분위기에서 실행된다. 테트라히드로퓨란(THF), 에테르, 헥산 및 아세토니트릴을 혁신적인 기술의 용매 정화시스템을 사용하여 건조시키고 4 옹그스트롱 분자 시이브에 저장한다. sec-부틸아민을 바륨산화물, 메틸리튬, tert-부틸리튬, 1,3-디이소프로필카보디이미드, 1,3-tert-부틸카보디이미드, CuBr, AgCl, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>3</sub>, VCl<sub>3</sub>, BiCl<sub>3</sub>, RuCl<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>Al (trimethylaluminum), (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>La (La triflate), La 및 Pr을 Aldrich Chemical Company로부터 이용할 수 있다. 이러한 과정에 의해서 제조된 금속 화합물은 대개 주위의 공기중에 있는 수분 및/또는 산소와 반응하기 때문에, 순수한 질소 또는 아르곤 가스와 같은 불활성의 건조한 분위기에서 저장 및 취급되어야 한다.
- [0093] 실시예 1. (N,N'-디이소프로필아세트아미디나토)구리([Cu(<sup>i</sup>Pr-AMD)]<sub>2</sub>)의 합성.
- [0094] 에테르 내에 함유된 메틸리튬 용액(1.6 M in ether, 34mL, 0.054 mol)이 -30°C에서 100mL의 에테르에 함유된 1,3-디이소프로필카르보디이미드(6.9g, 0.055 mol) 용액에 대하여 적하방식으로 첨가되었다. 혼합물이 실내온 도로 데우고 4시간 동안 교반하였다. 그 후 무색의 생성물인 용액이 50mL의 에테르에 함유된 브롬화구리 용액(7.8g, 0.054 mol)에 첨가되었다. 반응혼합물이 암실에서 12시간 동안 교반되었다. 그 후 감압하에서 모든 휘발성 물질이 제거되고, 생성된 고체가 헥산(100 mL)으로 추출되었다. 헥산 추출물이 글라스 프릿(glass frit) 상의 세라이트 패드로 여과하여 짙은 노란색 용액이 산출되었다. 여과액을 농축하고 -30°C에서 냉각하여 9.5g의 무색 크리스탈이 생성물(83%)로 산출되었다. 승화: 50mTorr에서 70°C. <sup>1</sup>H NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C): 1.16(d, 12H), 1.65(s, 3H), 3.40(m, 2H). C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>의 분석치: C, 46.92; H, 8.37; N, 13.68. 실측치: C, 46.95; H, 8.20; N, 13.78.
- [0095] [Cu(<sup>i</sup>Pr-AMD)]<sub>2</sub> 크리스탈이 엑스레이 결정학에 의해 구조적으로 특징이 나타났다. 도 2에 도시된 [Cu(<sup>i</sup>Pr-AMD)]<sub>2</sub> 크리스탈은 고체상태에서 이량체이며 이 상태에서 아미디네이트 리간드는 구리금속 원자와 μ, η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-방식으로 결합된다. Cu-N간 평균거리는 1.860(1)Å이다. Cu-N-C-N-Cu의 5-요소 링의 기하구조는 크리스탈 구조에 의해 가해지는 센트로시메트리(centrosymmetry)의 평면구조이다.
- [0096] 실시예 2. 비스(N,N'-디이소프로필아세트아미디나토)코발트([Co(<sup>i</sup>Pr-AMD)<sub>2</sub>])의 합성.
- [0097] 이 화합물은 [Cu(<sup>i</sup>Pr-AMD)]에 기재된 바와 유사한 방법으로 얻어질 수 있으나, 용매로서 에테르와 THF가 1대1의 비율로 혼합되었다. -30°C에서 헥산을 재결정화합으로써 진한 녹색 결정이 생산물(77%)로서 얻어졌다. 승화: 50mTorr에서 70°C. m.p.: 72°C. C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>Co의 분석치: C, 56.29; H, 10.04; N, 16.41. 실측치: C, 54.31; H, 9.69; N, 15.95.
- [0098] 도 3에 도시된 바와 같이, Co(<sup>i</sup>Pr-AMD)<sub>2</sub>는 찌그러진 4면체 환경 내에 각각 코발트 원자가 배열된 두 개의 아미디네이트 리간드와 모노메트리(monometry)이다. Co-N간 평균 거리는 2.012(8)Å이다. Co-N-C-N의 4-요소 링은 가해진 거울면과 평면형이다.
- [0099] 실시예 3. 코발트 비스(N,N'-디-tert-부틸아세트아미디네이트)([Co(<sup>t</sup>Bu-AMD)<sub>2</sub>])의 합성.

[0100] 이 화합물은 1,3-디이소프로필카르보디이미드의 위치에 1,3-디-*tert*-부틸카르보디이미드를 이용함으로써, 실시 예 2의 ( $[\text{Co}(\text{iPr-AMD})_2]$ )와 유사한 방법으로 얻어졌다. 암청 크리스탈(84%). 승화: 50mTorr에서 45°C. m.p.: 90°C.  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Co}$ : C, 60.43; H, 10.65; N, 14.09. 실측치: C, 58.86; H, 10.33; N, 14.28.

[0101] 실시예 4. 란타늄 트리스( $\text{N}, \text{N}'$ -디이소프로필아세트아미디네이트)( $[\text{La}(\text{iPr-AMD})_3]$ )의 합성.

[0102]  $[\text{Co}(\text{iPr-AMD})_2]$ 에 대한 상기 언급된 바와 유사한 공정이 진행되지만,  $\text{CoCl}_2$ 의 위치에  $\text{LaCl}_3(\text{THF})_2$ 를 이용하여, 천연 고체 재료를 승화시켜서 회색이 도는 흰색 고체가 생성물로 얻어졌다. 승화: 40mTorr에서 80°C.  $^1\text{H}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C): 1.20(d, 36H), 1.67(s, 18H), 3.46(m, 6H).  $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{N}_6\text{La}$ 의 분석치: C, 51.24; H, 9.14; N, 14.94. 실측치: C, 51.23; H, 8.22; N, 14.57.

[0103] 실시예 5. 란타늄 트리스 ( $\text{N}, \text{N}'$ -디이소프로필-2-*tert*-부틸아미디네이트)( $[\text{La}(\text{iPr-tBuAMD})_3 \cdot 1/2\text{C}_6\text{H}_{12}]$ )의 합성.

[0104]  $[\text{Co}(\text{iPr-AMD})_2]$ 에 대한 상기 언급된 바와 유사한 공정이 진행되지만,  $\text{LaCl}_3(\text{THF})_2$ 를 이용하여, 천연 고체 재료를 승화시켜서 회색이 도는 흰색 고체가 생성물로 얻어졌다. 무색 크리스탈(80%). 승화: 50mTorr에서 120°C. m.p.: 140°C.  $^1\text{H}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C): 1.33(br, 21H), 4.26(m, 6H).  $\text{C}_{33}\text{H}_{75}\text{N}_6\text{La}$ 의 분석치: C, 57.04; H, 10.88; N, 12.09. 실측치: C, 58.50; H, 10.19; N, 11.89.

[0105] 실시예 6. 비스( $\text{N}, \text{N}'$ -디이소프로필아세트아미디나토)철( $[\text{Fe}(\text{iPr-AMD})_2]_2$ )의 합성.

[0106]  $[\text{Co}(\text{iPr-AMD})_2]$ 에 대한 상기 언급된 바와 유사한 공정이 진행되지만,  $\text{FeCl}_2$ 를 이용하여, 헥산 추출물에서 용매를 증발시켜 황록색의 고체( $[\text{Fe}(\text{iPr-AMD})_2]_2$ )가 생성물로 얻어졌다. 승화: 50mTorr에서 70°C. m.p.: 110°C.

[0107] 실시예 7. 철 비스( $\text{N}, \text{N}'$ -디-*tert*-부틸아세트아미디네이트)( $[\text{Fe}(\text{tBu-AMD})_2]$ )의 합성.

[0108]  $[\text{Fe}(\text{iPr-AMD})_2]_2$ 에 대한 상기 언급된 바와 유사한 공정이 진행되지만, 1,3-디이소프로필카르보디이미드의 위치에 1,3-디-*tert*-부틸카르보디이미드를 이용하여, 흰색의 크리스탈(77%)이 얻어졌다. 승화: 60mTorr에서 55°C. m.p.: 107°C.  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Fe}$ 의 분석치: C, 60.90; H, 10.73; N, 14.20. 실측치: C, 59.55; H, 10.77; N, 13.86.

[0109] 실시예 8. 비스( $\text{N}, \text{N}'$ -디이소프로필아세트아미디나토)니켈( $[\text{Ni}(\text{iPr-AMD})_2]$ )의 합성.

[0110] ( $[\text{Co}(\text{iPr-AMD})_2]$ )에 관한 실시예 2에서 언급된 바와 유사한 공정이 진행되지만,  $\text{NiCl}_2$ 를 이용하고 반응 혼합물을 하루종일 환류시켜서, 헥산 추출물에서 용매를 증발시킴으로 갈색 고체( $[\text{Ni}(\text{iPr-AMD})_2]$ )가 생성물로 얻어졌다. 갈색 크리스탈(70%). 승화: 70mTorr에서 35°C. m.p.: 55°C.  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Ni}$ 의 분석치: C, 56.34; H, 10.05; N, 16.42. 실측치: C, 55.22; H, 10.19; N, 16.12.

[0111] 실시예 9. 비스( $\text{N}, \text{N}'$ -디이소프로필아세트아미디나토)망간( $[\text{Mn}(\text{iPr-AMD})_2]$ )의 합성.

[0112] ( $[\text{Co}(\text{i-Pr-AMD})_2]$ )에 대한 상기 언급된 바와 유사한 공정이 진행되지만,  $\text{MnCl}_2$ 를 이용하여, 헥산 추출물에서 용매를 증발시킴으로 고체( $[\text{Mn}(\text{i-Pr-AMD})_2]_2$ )가 생성물로 얻어졌다. 황녹 크리스탈(79%). 승화: 50mtorr에서 65°C.  $\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{Mn}_2$ 의 분석치: C, 56.96; H, 10.16; N, 16.61. 실측치: C, 57.33; H, 9.58; N, 16.19.

[0113] 실시예 10. 망간 비스( $\text{N},\text{N}'$ -디-*tert*-부틸아세트아미드네이트)( $[\text{Mn}(\text{i-Bu-AMD})_2]$ )의 합성.

[0114] [ $[\text{Mn}(\text{i-Pr-AMD})_2]$ ]에 대한 상기 언급된 바와 유사한 공정이 진행되지만, 1,3-디이소프로필카르보디이미드의 위치에 1,3-디-*tert*-부틸카르보디이미드를 이용하여, 연한 황색 크리스탈(87%)이 얻어졌다. 승화: 60mtorr에서 55°C. m.p.: 100°C.

[0115] 실시예 11. 트리스( $\text{N},\text{N}'$ -디이소프로필아세트아미디나토)티타늄( $[\text{Ti}(\text{i-Pr-AMD})_3]$ )의 합성.

[0116]  $\text{LaCl}_3(\text{THF})_2$ 의 위치에  $\text{TiCl}_3$ 가 이용되는 것을 제외하고는 [ $[\text{La}(\text{i-Pr-AMD})_3]$ ]에 대한 상기 언급된 바와 유사한 공정이 진행되는 바, 헥산 추출물에서 용매를 증발시킴으로 [ $[\text{Ti}(\text{i-Pr-AMD})_3]$ ]가 생성물로 얻어졌다. 갈색 크리스탈(70%). 승화: 50mtorr에서 70°C.  $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{N}_6\text{Ti}$ 의 분석치: C, 61.13; H, 10.90; N, 17.82. 실측치: C, 60.22; H, 10.35; N, 17.14.

[0117] 실시예 12. 트리스( $\text{N},\text{N}'$ -디이소프로필아세트아미디나토)바나듐( $[\text{V}(\text{i-Pr-AMD})_3]$ )의 합성.

[0118]  $\text{TiCl}_3$ 의 위치에  $\text{VCl}_3$ 가 이용되는 것을 제외하고는 [ $[\text{Ti}(\text{i-Pr-AMD})_3]$ ]에 대한 상기 언급된 바와 유사한 공정이 진행되는 바, 헥산 추출물에서 용매를 증발시킴으로 [ $[\text{V}(\text{i-Pr-AMD})_3]$ ]가 생성물로 얻어졌다. 적갈색 파우더(80%). 승화: 45mtorr에서 70°C.

[0119] 실시예 13. 은( $\text{N},\text{N}'$ -디-아이소프로필아세트아미디네이트)( $[\text{Ag}(\text{i-Pr-AMD})_x]$ ( $x = 2$  및  $x = 3$ )의 합성.

[0120] 이들 두 화합물은 [ $[\text{Cu}(\text{i-Pr-AMD})]$ ]에서 언급된 바와 같은 방법으로 동시에 제조하였으며, 이랑체와 삼량체의 1대1의 혼합으로 얻어졌다. 무색 크리스탈(90%). 승화: 40mtorr에서 80°C. m.p.: 95°C.  $^1\text{H}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C): 1.10(d, dimer), 1.21(d, trimer), 1.74(s, trimer), 1.76(s, dimer), 3.52(m, 이랑체 및 삼량체에 대한 피크는 잘 분석되지 않음)  $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Ag}]_x$ 의 분석치: C, 38.57; H, 6.88; N, 11.25. 실측치: C, 38.62; H, 6.76; N, 11.34.

[0121] 실시예 14. 구리금속의 원자층 증착

[0122] 도 1에 따른 장치가 구리금속을 증착시키는데 사용되었다. 구리(I) $\text{N},\text{N}'$ -디이소프로필아세트아미디네이트 이합체를 125cm<sup>3</sup>의 증기 부피를 갖는 스테인레스 스틸 용기(11) 내에 놓고 85°C로 가열하였는 바, 이 온도에서는 약 0.15Torr의 증기압을 갖는다. 질소매개가스 10Torr의 압력으로 챔버를 가압하여 1.0 μ 몰 분량의 구리전구체가 주입되었다. 가스크로마토그래피 견본 밸브를 이용하여 1.4m몰 분량의 수소가 주입되었다. 기관(130)과 가열된 챔버(110)의 벽의 면적은 대략 합산하여 총 10<sup>3</sup> cm<sup>2</sup>이다. 따라서, 구리 전구체 분량이  $1 \times 10^{-9}$  moles/cm<sup>2</sup>이었으며, 수소 분량이  $1.4 \times 10^{-6}$  moles/cm<sup>2</sup>이었다. 그 "노출"은 증착 영역 내의 생성물의 전구체 증기의 부분압과 이 증기가 기관의 표면 위에 주어진 지점과 접촉하는 시간에 의해 규정된다. 구리 전구체에 대한 기관의 노출은

$2.3 \times 10^4$  랭뮤어/사이클(Langmuirs/cycle)이었으며 수소에 대한 노출은  $3.4 \times 10^7$  랭뮤어/사이클이었다.

[0123] 물은 플루오르화수소산 용액 속에 몇초간 두어 그 천연 산화물을 용해시킴으로 하나의 실리콘 기판(130)이 제조되었다. 그 다음 그 표면이 친수성이 될 때까지(약 2분) 공기 속에서 자외선(예를 들면, UV수은 램프)을 그 기판에 조사하였다. 그런 다음, 기판(130)을 챔버(110) 내에 배치하고 225°C의 온도로 가열하였다. 좁은 홀(길이 대 직경의 비율이 4.5:1)을 갖는 또 하나의 실리콘 기판을 유사하게 처리하여 챔버(110) 내에 배치하였다. 건조와 UV 청소 이전에 유리성질의 탄소 기판을 10%의 HF 수용액(5s), 탈이온수(30s) 및 이소프로판올(10s)로 세척하였다. 유리기판 및 실리콘 위에 스퍼터링된 백금 및 구리를 이소프로판올(10s)로 세척하고 건조시켰다.

[0124] 구리 전구체와 수소의 교대 주입 사이에 매개가스가 10초간 유입되었다. 50사이클이 완료된 후에 중착 챔버용 허터를 잠구었다. 기판을 실온으로 냉각한 후에, 반응장치에서 제거하였다. 탄소 및 실리콘 기판을 러더포더 후방산란 분광기(Rutherford Backscattering Spectroscopy)로 검사하여 순수 구리 필름의 두께가  $8 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup> 또는  $1.4 \times 10^{-7}$  moles/cm<sup>2</sup>임을 확인하였다.

[0125] 홀을 갖는 실리콘 웨이퍼를 쪼개어 홀의 획단면을 주사전자현미경(SEM)으로 조사하였다. 도 4의 현미경사진에서는 구리가 약 10 대 1의 영상비(길이 대 직경의 비로 규정됨)로 홀의 전체 내부표면을 코팅함을 보여주며; 따라서 이러한 구리의 ALD 공정은 양호한 스텝 커버리지(step coverage)임을 증명해 준다.

[0126] 실시예 15. 표면반응이 자기-제한적임의 증명.

[0127] 양 반응물의 양이 두 배임을 제외하고는 실시예 14가 반복되었다. 필름의 두께 및 특성은 실시예 1의 것과 변화가 없었다. 이 결과는 표면반응이 자기-제한적임을 보여준다.

[0128] 실시예 16. 필름 두께가 사이클의 수에 일직선상으로 변함의 증명.

[0129] 500 사이클 대신에 1,000 사이클이 이용된 것을 제외하고는 실시예 14가 반복되었다. 두 배의 물질이 증착되었다. 이 결과는 각각의 자기-제한 반응은 다른 반응이 다시 시작하기에 필요한 조건을 복제하며, 반응을 개시하고 기판의 표면의 성장을 이루는데 상당한 자연이 없음을 보여준다.

[0130] 실시예 17. 구리의 원자층 증착에 대한 온도범위의 증명.

[0131] 기판 온도가 180 ~ 300°C의 범위 내임을 제외하고는 실시예 14가 반복되었다. 사이클 당 두께가 도 6에 도시된 바와 같은 온도에서 변화함을 제외하고는 유사한 결과가 얻어졌다. 기판온도가 180°C 미만에서는 구리의 증착이 관찰되지 않았다. 이 관찰이 보여주는 것은 만약 벽온도가 180°C 미만을 유지하고 전구체의 이슬점을 초과한다면 반응 챔버의 벽에 바람직하지 아니한 구리 증착이 자유롭게 남아있다는 것이다.

[0132] 실시예 18. 코발트 금속의 원자층 증착.

[0133] 75°C의 코발트 비스(N,N'-디이소프로필아세트아미디네이트)가 구리 전구체 대신에 사용되고 기판온도가 300°C로 가온된 것을 제외하고는 실시예 14가 반복되었다. 실리콘 기판을 이산화실리콘으로 미리 코팅한 후 내부 직경 20μm를 갖는 용해된 실리카 모세관 튜브를 따라 증착 챔버 속에 질화텅스텐을 주입하였다. 각 사이클에서, 코발트 전구체 분량이  $4 \times 10^{-9}$  moles/cm<sup>2</sup>이었고, 수소 분량이  $9 \times 10^{-7}$  moles/cm<sup>2</sup>이었다. 코발트 전구체에 대한 기판의 노출은  $1 \times 10^5$  랭뮤어/사이클(Langmuirs/cycle)이었으며 수소에 대한 노출은  $2 \times 10^7$  랭뮤어/사이클이었다.

[0134] 기판을 러더포더 후방산란 분광기(Rutherford Backscattering Spectroscopy)로 검사하여 순수 코발트 금속필름의 두께가  $5 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup> 또는  $8 \times 10^{-8}$  moles/cm<sup>2</sup>임을 확인하였다. 광학현미경으로 코팅된 용해 실리카 모세관을 검사하였는 바, 코발트 필름이 관내의 홀속으로 최소한 직경의 60배로(이를테면, 영상비>60) 확장되었음을 보여준다. 도 5에서, 1은 홀의 개방단부를 가리키며, 2는 코팅이 홀속에 얼마나 깊이 침투하였는가를 보여준다. 이 결과는 코발트의 ALD 공정에 의해 우수한 스텝 커버리지(step coverage)가 달성을 증명한다.

[0135] 실시예 19. 코발트의 원자층 증착에 대한 온도범위의 증명.

[0136] 기판온도가 250°C 및 350°C 사이에서 변화하는 것을 제외하고는 실시예 18이 반복되었다. 사이클 당 두께가 도 7에 도시된 온도에서 변화하는 것을 제외하고는 유사한 결과가 얻어졌다.

[0137] 250°C 미만의 기판온도에서는 코발트의 증착이 발견되지 않았다. 이 관찰이 보여주는 것은 만약 벽온도가 250°C 미만을 유지하고 전구체의 이슬점은 초과한다면 반응 챔버의 벽에 바람직하지 아니한 코발트 증착이 자유롭게 남아있다는 것이다.

[0138] 실시예 20. Co/WN 접착층/화산 베리어(glue layer/diffusion barrier) 위에 점착성 구리필름의 원자층 증착.

[0139] 이산화실리콘 위에 미리 코팅된 질화텅스텐(WN), WN/SiO<sub>2</sub>/Si에 대하여 실시예 14 및 실시예 18에 따른 공정이 교대로 반복되었다. 다중층 구조(Cu/Co/WN/SiO<sub>2</sub>)를 갖는 부드럽고, 점착성이 있는 필름이 획득되었다. 그 후 점착성 테이프가 이 다중층 구조의 표면에 부착되었다. 테이프를 떼었을 때 부착력의 손실이 발견되지 않았다.

[0140] 실시예 21. 산화코발트의 원자층증착.

[0141] 수소가스가 수증기로 대체된 것을 제외하고는 실시예 18이 반복되었다. 대략 CoO와 유사한 구조를 갖는 균일하고 부드러운 산화코발트 층이 증착되었다.

[0142] 실시예 22. 금속니켈의 원자층증착.

[0143] 75°C의 니켈 비스(N,N'-디이소프로필아세트아미디네이트)가 구리 전구체 대신에 사용되고 기판온도가 280°C로 가온된 것을 제외하고는 실시예 14가 반복되었다. 실리콘 기판을 이산화실리콘으로 미리 코팅한 후 증착 챔버 속에 질화텅스텐을 주입하였다. 각 사이클에서, 니켈 전구체 분량이  $4 \times 10^{-9}$  moles/cm<sup>2</sup>이었고, 수소 분량이  $8 \times 10^{-7}$  moles/cm<sup>2</sup>이었다. 니켈 전구체에 대한 기판의 노출은  $3 \times 10^4$  랭뮤어/사이클(Langmuirs/cycle)이었으며 수소에 대한 노출은  $7 \times 10^6$  랭뮤어/사이클이었다.

[0144] 기판을 러더포더 후방산란 분광기(Rutherford Backscattering Spectroscopy)로 검사하여 순수 니켈 금속필름의 두께가  $5 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup> 또는  $8 \times 10^{-8}$  moles/cm<sup>2</sup>임을 확인하였다.

[0145] 실시예 23. 금속철의 원자층증착.

[0146] 75°C의 철 비스(N,N'-디-*tert*-부틸아세트아미디네이트)가 구리 전구체 대신에 사용되고 기판온도가 280°C로 가온된 것을 제외하고는 실시예 14가 반복되었다. 실리콘 기판을 이산화실리콘으로 미리 코팅한 후 증착 챔버 속에 질화텅스텐을 주입하였다. 각 사이클에서, 철 전구체 분량이  $4 \times 10^{-9}$  moles/cm<sup>2</sup>이었고, 수소 분량이  $4 \times 10^{-6}$  moles/cm<sup>2</sup>이었다. 철 전구체에 대한 기판의 노출은  $8 \times 10^4$  랭뮤어/사이클(Langmuirs/cycle)이었으며 수소에 대한 노출은  $4 \times 10^7$  랭뮤어/사이클이었다.

[0147] \*기판을 러더포더 후방산란 분광기(Rutherford Backscattering Spectroscopy)로 검사하여 순수 철 금속필름의 두께가  $5 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup> 또는  $8 \times 10^{-8}$  moles/cm<sup>2</sup>임을 확인하였다.

[0148] 실시예 24. 산화철의 ALD.

[0149] 코발트 비스(N,N'-디이소프로필아세트아미디네이트) 대신에 85°C의 비스(N,N'-디-*tert*-부틸아세트아미디나토)철 ([Fe(<sup>1</sup>Bu-AMD)<sub>2</sub>])로 실시예 21이 반복되었다. 각 사이클에서, 철 전구체 분량이  $4 \times 10^{-9}$  moles/cm<sup>2</sup>이었고, 수증

기 분량이  $8 \times 10^{-8}$  moles/cm<sup>2</sup>이었다. 철 전구체에 대한 기판의 노출은  $8 \times 10^4$  랭류어/사이클이었으며 수증기에 대한 노출은  $7 \times 10^5$  랭류어/사이클이었다. 대략 FeO와 유사한 구조를 갖는 균일하고 부드러운 산화철 층이 250°C로 가열된 기판위에 증착되었다.

[0150] 실시예 25. 산화란타늄의 ALD.

[0151] 코발트 비스(N,N'-디이소프로필아세트아미디네이트) 대신에 120°C의 트리스(N,N'-디이소프로필아세트아미디나토)란타늄([La(<sup>1</sup>Pr-AMD)<sub>3</sub>])로 실시예 21이 반복되었다. 각각 50사이클에서, 란타늄 전구체 분량이  $4 \times 10^{-9}$  moles/cm<sup>2</sup>이었고, 수증기 분량이  $8 \times 10^{-8}$  moles/cm<sup>2</sup>이었다. 란타늄 전구체에 대한 기판의 노출은  $3 \times 10^4$  랭류어/사이클이었으며 수증기에 대한 노출은  $7 \times 10^5$  랭류어/사이클이었다. 대략 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 유사한 구조를 가지며 두께가 약 5nm인 균일하고 부드러운 산화란타늄 층이 300°C로 가열된 기판위에 증착되었다.

[0152] \*실시예 21의 공정이 50사이클 이상으로 반복되었을 때, 여러 부분의 반응 챔버 내의 샘플상에 두께가 균일하게 분포되지 않았으며, 사이클 당 두께는, 특히 진공펌프의 배기장치 근처의 지역에서 사이클 당 0.1nm 보다 커졌다. 이러한 결과에 대한 우리의 해석은, 물을 주입할 동안 수증기가 보다 두꺼운 부피의 산화란타늄 층 속으로 흡수되었다는 것이다. 몇 초간의 정화시간 동안 흡수된 물 중, 전부는 아니지만, 뒤따르는 일부 물액막이 질소가스 속으로 방출되었고 챔버로 운반되었다. 그러나, 란타늄 전구체의 다음 투입 동안 추가적 수증기 방출이 계속되었다. 이 잔여 수증기와 란타늄 전구체의 반응으로부터 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 화학적 증기증착이 발생하였는 바, 특히 진공펌프의 배기장치와 가장 밀접한 증착챔버 부분에서, 기대되는 성장을 보다 더 크게 수득되었다. 수증기의 정화시간을 연장함으로써 균일한 두께가 회복될 수 있었다. 두께균일성을 회복하기 위한 보다 실질적인 용액이 실시예 26에 기재되어 있다.

[0153] \*실시예 26. 산화란타늄/산화알루미늄 나노라미네이트의 ALD.

[0154] 16사이클의 산화란타늄을 증착하기 위하여 실시예 25가 반복되었다. 그 후 당업계에 잘 알려진 공정에 따라, 트리메틸알루미늄 증기와 수증기의 교대 투입을 이용한 ALD에 의해 6사이클의 산화알루미늄이 증착되었다. 이 패턴(16La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 사이클이 5회 반복되었다. 약 10nm 두께의 균일하고 부드러운 층이 300°C로 가열된 기판위에 증착되었다. 그 층은 평균조성이 대략 LaAlO<sub>3</sub>이다. 이 물질에 의해 만들어진 커패시터(capacitors)는 1볼트로 가해진 전위에서 약 18 유전상수와 약  $5 \times 10^{-8}$  암페어/cm<sup>2</sup>의 저 전류누출을 갖는다.

[0155] 실시예 26에서 얻어진 두께 균일성으로부터 우리가 해석할 수 있는 것은 산화알루미늄층은 보다 아래의 산화란타늄층으로 물이 확산되는 것을 방해하는 역할을 한다는 것이다. 따라서 ALD 공정에서 기대되는 두께 균일성은 바람직한 두께를 위한 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노라미네이트에 대하여 달성된다.

[0156] 실시예 27. 산화망간의 ALD.

[0157] 코발트 비스(N,N'-디이소프로필아세트아미디네이트) 대신에 75°C의 비스(N,N'-tert-부틸아세트아미디나토)망간 ([Mn(<sup>1</sup>Bu-ANM)<sub>2</sub>])으로 실시예 21이 반복되었다. 각 사이클에서, 망간 전구체 분량이  $4 \times 10^{-9}$  moles/cm<sup>2</sup>이었고, 수증기 분량이  $8 \times 10^{-8}$  moles/cm<sup>2</sup>이었다. 망간 전구체에 대한 기판의 노출은  $3 \times 10^4$  랭류어/사이클이었으며 수증기에 대한 노출은  $6 \times 10^5$  랭류어/사이클이었다. 대략 MnO와 유사한 구조를 갖는 균일하고 부드러운 산화망간(Ⅱ) 층이 250°C로 가열된 기판 위에 약 0.1nm/cycle의 증착율로 증착되었다.

[0158] 실시예 28. 산화마그네슘의 ALD.

[0159] 실시예 21에서 사용된 코발트 비스( $N,N'$ -디이소프로필아세트아미디네이트) 대신에  $80^{\circ}\text{C}$  하에서 실시예 3에 기재된 것과 유사한 공정에 의해 제조된 비스( $N,N'$ -tert-부틸아세트아미디나토)마그네슘( $[\text{Mg}({}^t\text{Bu-AMD})_2]$ )으로 실시예 21이 반복되었다. 각 사이클에서, 마그네슘 전구체 분량이  $3 \times 10^{-9}$  moles/cm<sup>2</sup> 이었고, 수증기 분량이  $6 \times 10^{-8}$  moles/cm<sup>2</sup> 이었다. 마그네슘 전구체에 대한 기판의 노출은  $3 \times 10^4$  랜덤어/사이클이었으며 수증기에 대한 노출은  $5 \times 10^5$  랜덤어/사이클이었다. 대략 MgO와 유사한 구조를 갖는 균일하고 부드러운 산화마그네슘 층이  $250^{\circ}\text{C}$ 로 가열된 기판 위에 0.08nm/cycle의 증착율로 증착되었다.

[0160] 실시예 29. 리튬 $N,N'$ -디-sec-부틸아세트아미디네이트의 합성.

[0161] 1당량의 건조 sec-부틸아민, 1당량의 건조 아세토니트릴 및 0.02당량의 란타늄 트리플레이트, 촉매가 리플렉스 콘덴스를 갖는 슬랭크 플라스크로 투입되었다. 반응혼합물이 3일간 리플렉스되는 동안, 건조 질소가 리플렉스 기등을 통하여 오일 베블러(oil bubbler)에서 플라스크 속으로 천천히 주입되었다. 그런 다음 과량의 반응물이 진공하에 제거되고 남아있는 액체가 sec-부틸아세트아미딘으로 증류하여 정제되었다.  $^1\text{H NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  1.49(m, 4H),  $\delta$  1.38(s, 3H),  $\delta$  1.11(d,  $J=6\text{Hz}$ , 6H),  $\delta$  0.90(t,  $J=8\text{Hz}$ , 6H).

[0162] 리플렉스 기등과 오일베블러를 갖는 반응 플라스크에서 sec-부틸아세트아미딘의 에테르 용액이 10mL의 건조 에테르 당 1g의 농축으로 제조되었다. 그런 다음 에테르 속에 1당량의 메틸리튬 용액이 sec-부틸아세트아미딘 용액에 천천히 첨가되고 반응 혼합물이 1시간 동안 교반되었다. 그런 다음, 결과물인 리튬  $N,N'$ -디-sec-부틸아세트아미디네이트 용액이 다른 금속 sec-부틸아세트아미디네이트염의 합성을 위하여 더 이상의 정제없이 사용되었다. 리튬  $N,N'$ -디-sec-부틸아세트아미디네이트에 대한  $^1\text{H NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  3.16(m, 2H),  $\delta$  1.71(s, 3H),  $\delta$  1.68(m, 2H),  $\delta$  1.52(m, 2H),  $\delta$  1.19(d,  $J=6\text{Hz}$ , 4H),  $\delta$  0.94(m, 6H).

[0163] 실시예 30. 코발트 비스( $N,N'$ -디-sec-부틸아세트아미디네이트)( $[\text{Co}(\text{sec-Bu-AMD})_2]$ )의 합성.

[0164] 무수 염화코발트(II)가 건조 박스 내의 슬랭크 플라스트 속으로 계량되었다. 실시예 29에서 제조된 2당량의 리튬  $N,N'$ -디-sec-부틸아세트아미디네이트 용액이 같은 부피의 건조 THF를 따라 첨가되었다. 반응혼합물이 하루 종일 교반된 후, 휘발성 물질이 실온에서 진공하에 제거되었다. 고체가 건조 헥산 속에서 용해, 여과되고, 헥산이 실온에서 진공하에 여과액으로부터 제거되어 코발트 비스( $N,N'$ -디-sec-부틸아세트아미디네이트) 82%의 정제되지 아니한 수득율을 얻었다. 이 액체는 증류에 의하여 정화되었다(60mtorr에서  $55^{\circ}\text{C}$ ).

[0165] 실시예 31. 구리(I) $N,N'$ -디-sec-부틸아세트아미디네이트 이합체( $[\text{Cu}(\text{sec-Bu-AMD})_2]$ )의 합성.

[0166] 염화코발트와 실시예 29에서 제조된 1당량의 리튬 $N,N'$ -디-sec-부틸아세트아미디네이트 대신에 1당량의 염화구리(I), CuCl로 실시예 30에 따른 공정이 이용되었다.  $[\text{Cu}(\text{sec-Bu-AMD})_2]$ 가 실시예 30에 따른 공정에 의하여 분리되었다. 승화: 50mtorr에서  $55^{\circ}\text{C}$ . m.p.:  $77^{\circ}\text{C}$ .  $[\text{Cu}(\text{sec-Bu-AMD})_2]$ 는 증기화에 이용된 온도(약  $100^{\circ}\text{C}$ )에서는 액체라는 점에서 구리 ALD의 프리커서로서 장점을 갖는 바, 이에 의하여 고체 프리커서의 승화에 의해 획득되는 것 보다 더 많은 증기의 복사 전달을 야기한다.

[0167] 실시예 32. 비스무스 트리스( $N,N'$ -디-tert-부틸아세트아미디네이트)이합체( $[\text{Bi}({}^t\text{Bu-AMD})_3]$ )의 합성.

[0168] 1당량의 삼염화비스무스,  $\text{BiCl}_3$ 와 (메틸리튬과 1,3-디-tert-부틸카르보디이미드의 반응으로 얻어진) 3당량의 리튬 $N,N'$ -디-tert-부틸아세트아미디네이트가 THF 내에서 하루종일 리플렉스되었다. THF의 증발, 건조헥산의 추출, 여과 및 여과액으로부터 헥산의 증발 후에, 정제되지 아니한 생성물이 승화(80mtorr에서  $70^{\circ}\text{C}$ )에 의해 분

리되었다. m.p.: 95°C. p-크실렌 용액에서 빙점법에 의해 이량체이다.

[0169] Dimeric by cryoscopy in p-xylene solution.

[0170] 실시예 33. 스트론튬 비스(N,N'-디-tert-부틸아세트아미디네이트)([Sr(<sup>t</sup>Bu-AMD)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>)의 합성.

[0171] 실시예 32에서 사용된 것과 유사한 절차가 진행되어, 스트론튬 비스(N,N'-디-tert-부틸아세트아미디네이트)가 얻어졌다. 경제되지 아니한 생성물이 승화(90mtorr에서 130°C)에 의해 분리되었다.

[0172] 실시예 34. 산화비스무스, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 ALD.

[0173] 실시예 25에서와 유사한 공정이 진행되어, 85°C에서 비스무스 트리스(N,N'-di-tert-부틸아세트아미디네이트)를 함유하는 증기 원(vapor source)에서 산화비스무스, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 필름이 200°C의 기판 위에 증착되었다. 필름의 두께는 약 0.03nm/cycle이었다.

[0174] 실시예 35. 트리스(N,N'-디이소프로필아세트아미디나토)루테늄([Ru(<sup>i</sup>Pr-AMD)<sub>3</sub>])의 합성.

[0175] 실시예 11에서와 유사한 공정이 진행되어, 트리스(N,N'-디이소프로필아세트아미디나토)루테늄([Ru(<sup>i</sup>Pr-AMD)<sub>3</sub>])이 저 수율로 획득되었다.

비교예 1.

[0177] 수소가스를 사용하지 않고 구리 전구체만 사용하여 실시예 14가 반복되었다. 어떠한 필름도 기판표면상에 증착되는 것이 관찰되지 않았다.

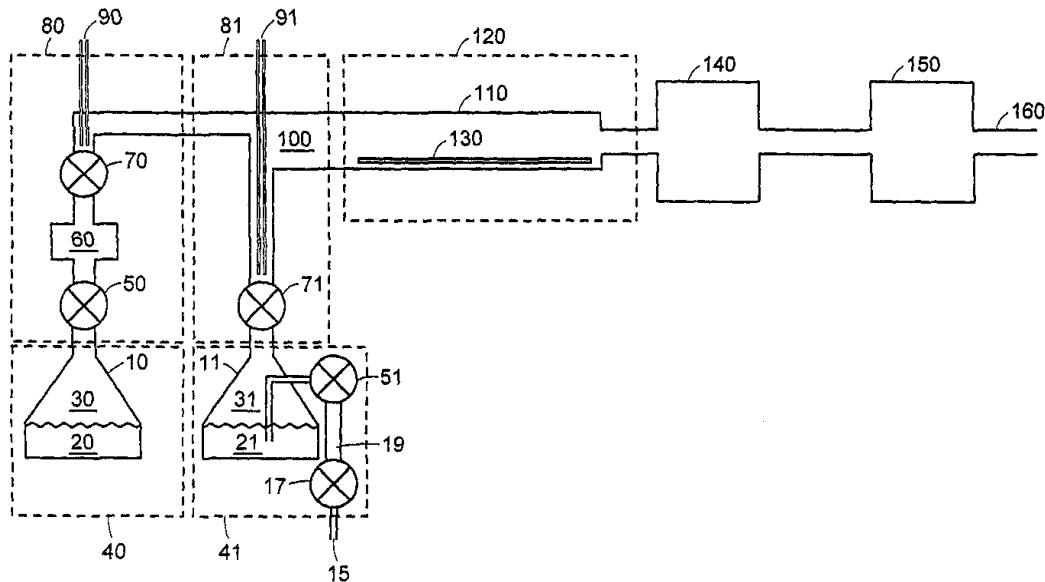
비교예 2.

[0179] 수소를 사용하지 않고 코발트 프리커서만 사용하여 실시예 14가 반복되었다. 어떠한 필름도 기판표면상에 증착되는 것이 관찰되지 않았다.

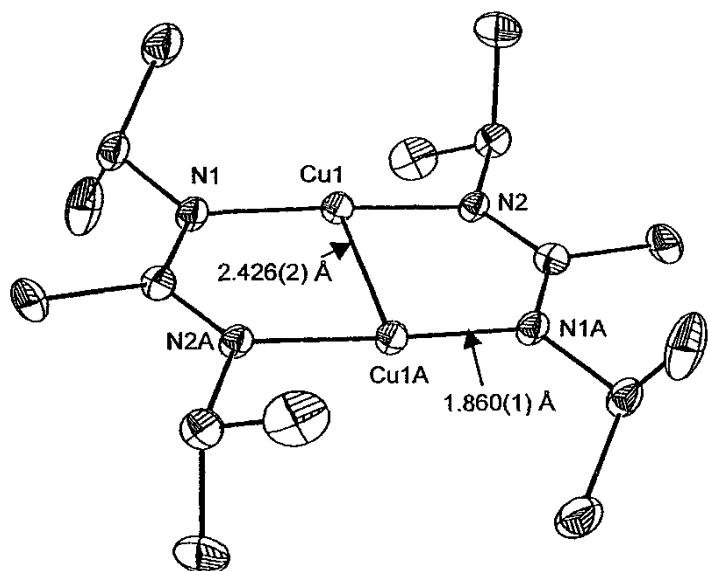
[0180] 당업계에서 지식을 가진 자는 반복된 실험과 여기에 특별히 설명된 본 발명에 따른 특별한 구현예와 많은 동등 물들을 이용하여 인식하거나 확인할 수 있을 것이다. 그러한 동등물은 다음의 청구범위 내에 포함된다.

## 도면

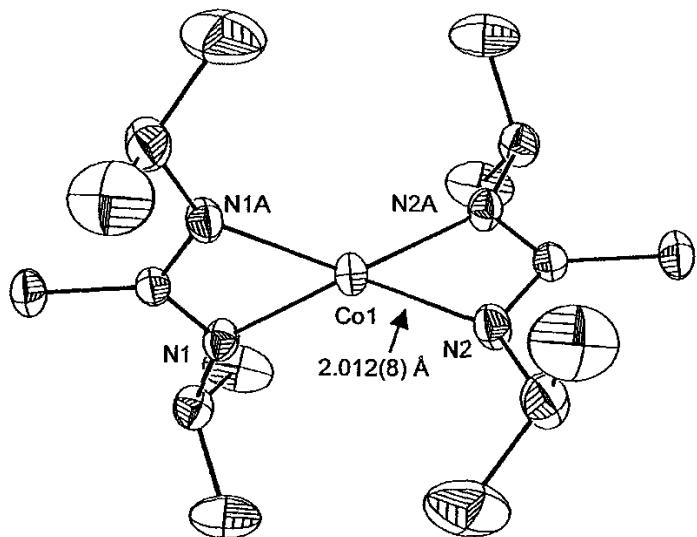
## 도면1



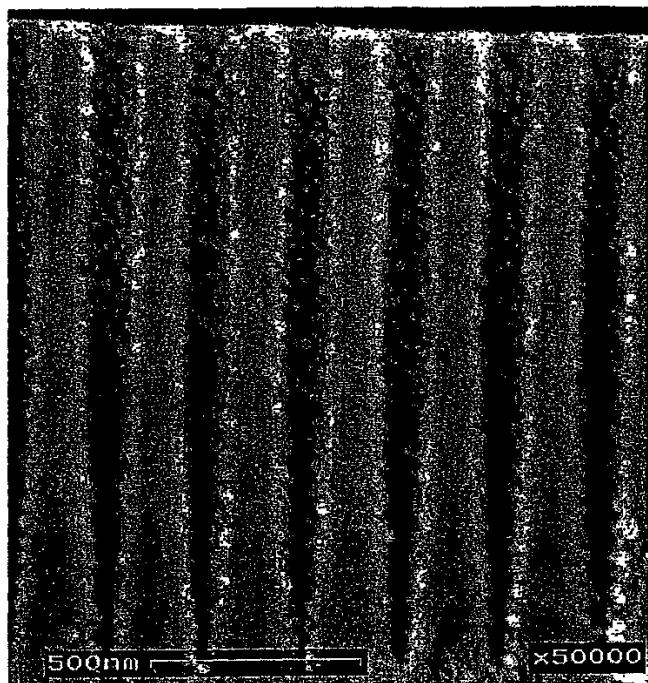
## 도면2



도면3



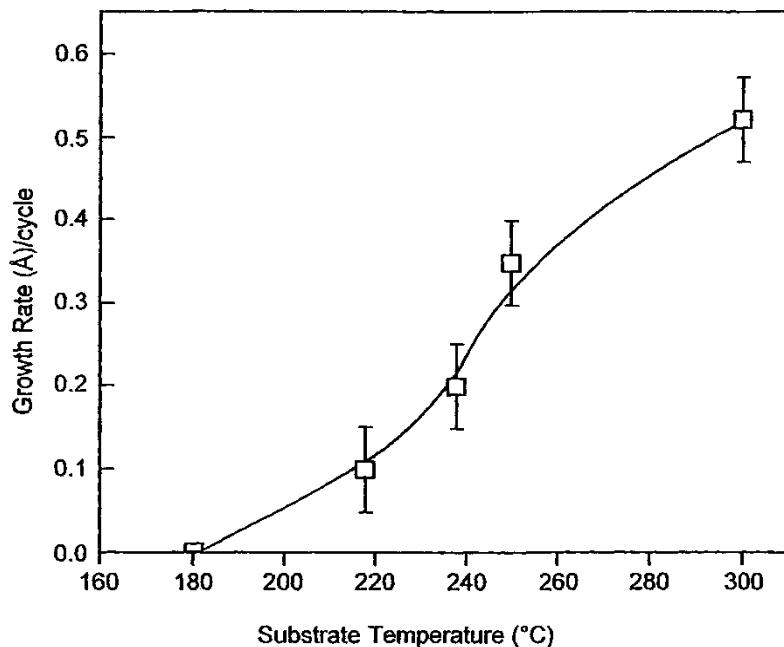
도면4



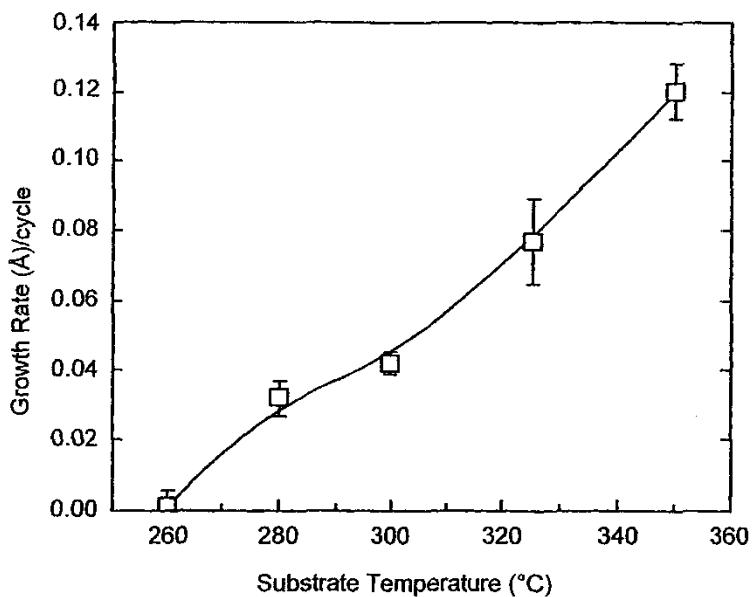
도면5



도면6



도면7



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제12항, 둘째줄

【변경전】

휘발성 금속 아미디네이트 화합물

【변경후】

휘발성 금속 트리스(아미디네이트) 화합물

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제21항, 둘째줄

【변경전】

휘발성 금속 아미디네이트 화합물

【변경후】

휘발성 금속 트리스(아미디네이트) 화합물

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제24항, 첫째줄

【변경전】

상기 질소-포함 가스

【변경후】

상기 질소 포함 가스

【직권보정 4】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제25항, 둘째줄

【변경전】

휘발성 금속 아미디네이트 화합물

【변경후】

휘발성 금속 트리스(아미디네이트) 화합물

【직권보정 5】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제23항, 둘째줄

【변경전】

휘발성 금속 아미디네이트 화합물

【변경후】

휘발성 금속 트리스(아미디네이트) 화합물