



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0075561
(43) 공개일자 2008년08월18일

(51) Int. Cl.
C07F 9/00 (2006.01) *C07C 211/65* (2006.01)
C23C 16/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7018548(분할)
(22) 출원일자 2008년07월28일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2007-7014724
원출원일자 2007년06월27일
심사청구일자 2007년07월16일
번역문제출일자 2008년07월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US1999/001277
국제출원일자 1999년01월21일
(87) 국제공개번호 WO 1999/37655
국제공개일자 1999년07월29일
(30) 우선권주장
09/012,679 1998년01월23일 미국(US)

(71) 출원인
어드밴스드 테크놀러지 머티리얼즈, 인코포레이티드
미국 코네티컷 06810 댄버리 코마스 드라이브 7
(72) 발명자
바움 토마스 에이취
미국 코네티컷주 06812 댄버리 한돌 래인 2
반디리 가우탐
미국 코네티컷주 06811 댄버리 # 27 패드아나람
로드 28
(74) 대리인
김성기, 김진희

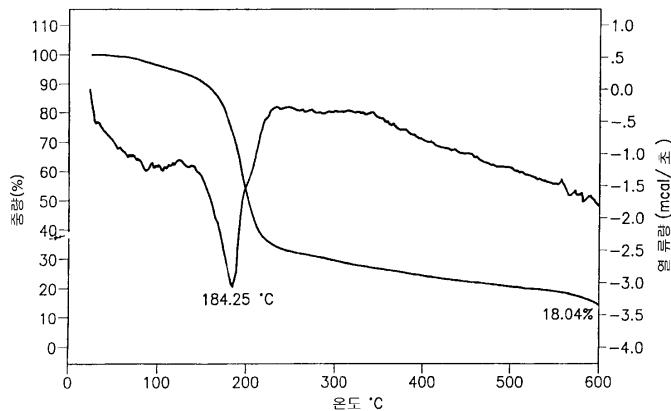
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 기판에 질화 탄탈륨을 침착시키기 위한 아미드화 탄탈륨전구체

(57) 요 약

본 발명은 화학 증착법, 보조 화학 증착법, 이온 주입법, 분자 빔 적층성장법 및 금속 열 가공과 같은 침착 공정에 의해 기판에 질화 탄탈륨 물질을 침착시키기 위한 아미드화 탄탈륨 및 규소 질화 탄탈륨 전구체를 포함하는 탄탈륨 및 티타늄 공급원 시약에 관한 것이다. 이 전구체는 장치 구조물에서 구리 금속화 및 강유전성 박막을 이용하도록 마이크로전자 장치 구조물에 확산 차단층을 형성시키는 데 사용할 수 있다.

대표도

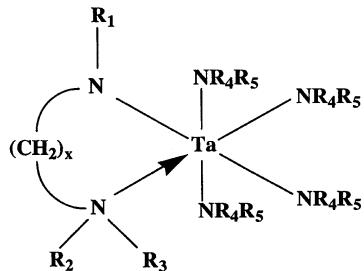


특허청구의 범위

청구항 1

하기 (i) 내지 (vi)으로 이루어지는 군 중에서 선택되는, 탄탈륨 종 중의 1종을 포함하는 것이 특징인, 기판상에 Ta계 물질을 형성시키기 위한 유기금속 시약 조성물:

(i) 하기 식의 사슬 연결된(tethered) 아민 탄탈륨 착물:



[상기 식 중,

x는 2 또는 3이며,

각각의 R₁ 내지 R₅은 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 아릴, C₁-C₆ 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택됨],

(ii) 하기 식의 β-디이민:



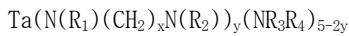
[상기 식 중,

G는 β-디이미노 리간드이고,

각각의 Q는 H, C₁-C₆ 알킬, 아릴 및 C₁-C₆ 퍼플루오로알킬로 이루어지는 군 중에서 선택되며,

x는 1 내지 4의 정수임],

(iii) 하기 식의 디아미드화 탄탈륨 착물:



[상기 식 중,

x는 1 또는 2이고,

y는 1 또는 2이며,

각각의 R₁ 내지 R₄은 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택됨],

(iv) 하기 식의 아미드화 탄탈륨 화합물:



[상기 식 중,

각각의 R 및 R'은 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 폐닐, 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택되고,

단, 각각의 RR' 기에서, R ≠ R'임],

(v) $Ta(NR_1R_2)_x(NR_3R_4)_{5-x}$ 및

[상기 식 중,

각각의 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로 H, C_1-C_8 알킬, 아릴, C_1-C_8 퍼플루오로알킬, 또는 실란, 알킬실란, 퍼플루오로알킬실릴, 트리아릴실란 및 알킬실릴실란으로 이루어지는 군 중에서 선택된 규소 함유 기로 이루어진 군 중에서 선택되고, x 는 0 내지 5임],

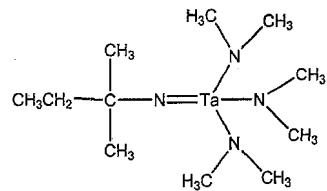
(vi) $Ta(NR_1)(NR_2R_3)_3$

[상기 식 중,

각각의 R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 H, C_1-C_8 알킬, 아릴, C_1-C_8 퍼플루오로알킬, 또는 실란, 알킬실란, 퍼플루오로알킬실릴, 트리아릴실란 및 알킬실릴실란으로 이루어지는 군 중에서 선택된 규소 함유 기로 이루어지는 군 중에서 선택됨].

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (i)의 사슬 연결된 아민 탄탈륨 착물은 하기 식의 TAIMATA ($Ta[NC(CH_3)_2C_2H_5][N(CH_3)_2]_3$)인 것이 특징인 유기금속 시약 조성물:



청구항 3

제1항에 있어서, 탄탈륨 종이 하기 (vi)인 것이 특징인 유기금속 시약 조성물:

(vi) $Ta(NR_1)(NR_2R_3)_3$

[상기 식 중,

각각의 R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 H, C_1-C_8 알킬, 아릴, C_1-C_8 퍼플루오로알킬, 또는 실란, 알킬실란, 퍼플루오로알킬실릴, 트리아릴실란 및 알킬실릴실란으로 이루어지는 군 중에서 선택된 규소 함유 기로 이루어지는 군 중에서 선택됨].

청구항 4

제3항에 있어서, 각각의 R_1 , R_2 및 R_3 은 C_1-C_8 알킬인 것이 특징인 유기금속 시약 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄탈륨 종에 대한 용매를 더 포함하는 것이 특징인 유기금속 시약 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 용매는 C_6-C_{10} 알칸, C_6-C_{10} 방향족 물질 및 이들의 혼화성 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것이 특징인 유기금속 시약 조성물.

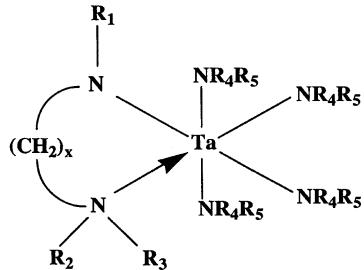
청구항 7

제5항에 있어서, 상기 용매는 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 톨루엔 및 크실렌으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것이 특징인 유기금속 시약 조성물.

청구항 8

기판상에 전구체로부터 Ta계 또는 Ti계 물질을 형성시키는 방법으로서, 이 방법은 전구체를 증발시켜 전구체 증기를 형성시키는 단계 및 형성된 전구체 증기를 기판과 접촉시켜 기판상에 Ta계 또는 Ti계 물질을 형성시키는 단계를 포함하며, 상기 전구체는 하기 (i) 내지 (vi)으로 이루어지는 군 중에서 선택되는, 탄탈륨 및 티타늄 종 중의 1종을 포함하는 것이 특징인 방법:

(i) 하기 식의 사슬 연결된(tethered) 아민 탄탈륨 착물:



[상기 식 중,

x는 2 또는 3이며,

각각의 R₁ 내지 R₅은 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 아릴, C₁-C₆ 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택됨],

(ii) 하기 식의 β-디이민:



[상기 식 중,

G는 β-디이민노 리간드이고,

각각의 Q는 H, C₁-C₆ 알킬, 아릴 및 C₁-C₆ 퍼플루오로알킬로 이루어지는 군 중에서 선택되며,

x는 1 내지 4의 정수임],

(iii) 하기 식의 디아미드화 탄탈륨 착물:



[상기 식 중,

x는 1 또는 2이고,

y는 1 또는 2이며,

각각의 R₁ 내지 R₄은 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택됨],

(iv) 하기 식의 아미드화 탄탈륨 화합물:



[상기 식 중,

각각의 R 및 R'는 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 페닐, 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택되고,

단, 각각의 NRR' 기에서, R ≠ R'임],

(v) $\text{Ta}(\text{NR}_1\text{R}_2)_x(\text{NR}_3\text{R}_4)_{5-x}$ 또는 $\text{Ti}(\text{NR}_1\text{R}_2)_x(\text{NR}_3\text{R}_4)_{4-x}$

[상기 식 중,

각각의 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로 H, C_1-C_8 알킬, 아릴, C_1-C_8 퍼플루오로알킬, 또는 실란, 알킬실란, 퍼플루오로알킬실릴, 트리아릴실란 및 알킬실릴실란으로 이루어지는 군 중에서 선택된 규소 함유 기로 이루어진 군 중에서 선택되고,

탄탈륨 화합물에서의 x는 0 내지 5이며, 티타늄 화합물에서의 x는 1 내지 4임],

(vi) $Ta(NR_1)(NR_2R_3)_3$

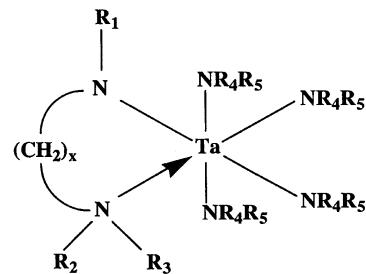
[상기 식 중,

각각의 R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 H, C_1-C_8 알킬, 아릴, C_1-C_8 퍼플루오로알킬, 또는 실란, 알킬실란, 퍼플루오로알킬실릴, 트리아릴실란 및 알킬실릴실란으로 이루어지는 군 중에서 선택된 규소 함유 기로 이루어지는 군 중에서 선택됨].

청구항 9

제8항에 있어서, 기판상에 형성된 물질은 TaN 이고, 상기 전구체는 하기 (i) 내지 (iv)으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것이 특징인 방법:

(i) 하기 식의 사슬 연결된 아민 탄탈륨 착물:



[상기 식 중,

X는 2 또는 3이며,

각각의 R_1 내지 R_5 는 독립적으로 H, C_1-C_4 알킬, 아릴, C_1-C_6 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어진 군 중에서 선택됨],

(ii) 하기 식의 β -디이민:

TaG_xQ_{5-x}

[상기 식 중,

G는 β -디이미노 리간드이고,

각각의 Q는 H, C_1-C_6 알킬, 아릴 및 C_1-C_6 퍼플루오로알킬로 이루어진 군 중에서 선택되며,

x는 1 내지 4의 정수임],

(iii) 하기 식의 탄탈륨 디아미드 착물:

$Ta(N(R_1)(CH_2)_xN(R_2))_y(NR_3R_4)_{5-2y}$

[상기 식 중,

x는 1 또는 2이고,

y는 1 또는 2이며,

각각의 R_1 내지 R_4 는 독립적으로 H, C_1-C_4 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어진 군 중에서

선택됨],

(iv) 하기 식의 아미드화 탄탈륨 화합물:



[상기 식 중,

각각의 R 및 R'는 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 페닐, 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어진 군 중에서 선택되고,

단 각각의 NRR' 기에서, R ≠ R'임],

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 전구체에 대한 용매를 더 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 용매는 C₆-C₁₀ 알칸, C₆-C₁₀ 방향족 물질 및 이들의 혼화성 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것이 특징인 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 용매는 헥산, 햅탄, 옥탄, 노난, 테칸, 톨루엔 및 크실렌으로 이루어지는 군 중에서 선택되는 것이 특징인 방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 전구체의 액체 전달 화학 증착 단계를 포함하는 것이 특징인 방법.

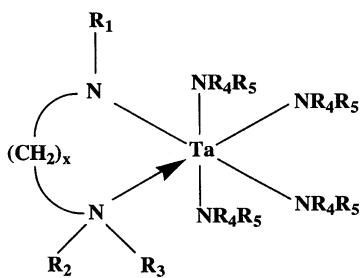
청구항 14

제8항에 있어서, 화학 증착법, 보조 화학 증착법, 이온 주입법, 분자 범 적층성장법 및 급속 열 가공법으로 이루어지는 군 중에서 선택된 기법에 의해 상기 기판에 Ta 또는 Ti를 증착시키는 단계를 포함하는 것이 특징인 방법.

청구항 15

기판상에 전구체로부터 Ta 또는 Ti 물질을 형성시키는 방법으로서, 이 방법은, 전구체를 증발시켜 전구체 증기를 형성시키는 단계 및 형성된 전구체 증기와 기판을 접촉시켜 기판상에 Ta 또는 Ti 물질을 형성시키는 단계를 포함하고, 상기 전구체는 하기 (i) 내지 (vi)으로 이루어지는 군 중에서 선택되는, 탄탈륨 및 티타늄 종 중의 1종을 포함하며, 상기 기판은 마이크로전자 장치 구조물을 포함하는 것이 특징인 방법:

(i) 하기 식의 사슬 연결된 아민 탄탈륨 착물:



[상기 식 중,

x는 2 또는 3이며,

각각의 R₁ 내지 R₅은 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 아릴, C₁-C₆ 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택됨],

(ii) 하기 식의 β -디이민:



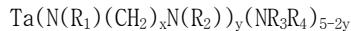
[상기 식 중,

G는 β -디이미노 리간드이고,

각각의 Q는 H, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, 아릴 및 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 퍼플루오로알킬로 이루어지는 군 중에서 선택되며,

x는 1 내지 4의 정수임],

(iii) 하기 식의 디아미드화 탄탈륨 착물:



[상기 식 중,

x는 1 또는 2이고,

y는 1 또는 2이며,

각각의 R_1 내지 R_4 은 독립적으로 H, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택됨],

(iv) 하기 식의 아미드화 탄탈륨 화합물:



[상기 식 중,

각각의 R 및 R' 는 독립적으로 H, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬, 페닐, 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택되고,

단, 각각의 NRR' 기에서, $\text{R} \neq \text{R}'$ 임],

(v) $\text{Ta}(\text{NR}_1\text{R}_2)_x(\text{NR}_3\text{R}_4)_{5-x}$ 또는 $\text{Ti}(\text{NR}_1\text{R}_2)_x(\text{NR}_3\text{R}_4)_{4-x}$

[상기 식 중,

각각의 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로 H, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬, 아릴, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 퍼플루오로알킬, 또는 실란, 알킬실란, 퍼플루오로알킬실릴, 트리아릴실란 및 알킬실릴실란으로 이루어지는 군 중에서 선택된 규소 함유 기로 이루어진 군 중에서 선택되고,

탄탈륨 화합물에서의 x는 0 내지 5이며, 티타늄 화합물에서의 x는 1 내지 4임],

(vi) $\text{Ta}(\text{NR}_1)(\text{NR}_2\text{R}_3)_3$

[상기 식 중,

각각의 R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 H, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 알킬, 아릴, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 퍼플루오로알킬, 또는 실란, 알킬실란, 퍼플루오로알킬실릴, 트리아릴실란 및 알킬실릴실란으로 이루어지는 군 중에서 선택된 규소 함유 기로 이루어지는 군 중에서 선택됨],

청구항 16

제15항에 있어서, TaN 또는 TaSiN 을 기판에 침착시킨 후, 기판을 구리로 금속화하거나 또는 강유전성 박막과 일체화시키는 것이 특징인 방법.

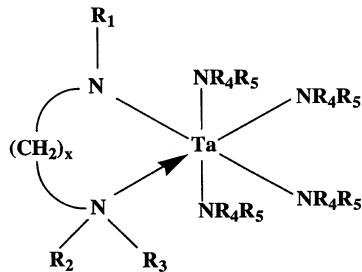
청구항 17

제15항에 있어서, TaN 을 기판에 침착시킨 후, 기판을 구리로 금속화하거나 또는 강유전성 박막과 일체화시키는 것이 특징인 방법.

청구항 18

전구체로부터 탄탈륨 물질을 기판에 형성시키는 방법으로서, 이 방법은 탄탈륨 전구체를 증발시켜 전구체 증기를 형성시키는 단계, 형성된 전구체 증기와 기판을 접촉시켜 기판상에 TaN 물질을 형성시키는 단계, 및 기판을 구리로 금속화하거나 또는 강유전성 박막과 일체화시키는 단계를 포함하는, 기판에 TaN을 형성시키기 위한 전구체의 액체 전달 화학 증착 공정을 포함하며, 상기 전구체는 하기 (i) 내지 (vi)으로 이루어지는 군 중에서 선택된 하나 이상의 탄탈륨 종을 포함하는 것이 특징인 방법:

(i) 하기 식의 사슬 연결된 아민 탄탈륨 착물:



[상기 식 중,

x는 2 또는 3이며,

각각의 R1 내지 R5는 독립적으로 H, C1-C4 알킬, 아릴, C1-C6 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택됨],

(ii) 하기 식의 β -디이민:



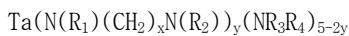
[상기 식 중,

G는 β -디이미노 리간드이고,

각각의 Q는 H, C1-C6 알킬, 아릴 및 C1-C6 퍼플루오로알킬로 이루어지는 군 중에서 선택되며,

x는 1 내지 4의 정수임],

(iii) 하기 식의 디아미드화 탄탈륨 착물:



[상기 식 중,

x는 1 또는 2이고,

y는 1 또는 2이며,

각각의 R1 내지 R4는 독립적으로 H, C1-C4 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택됨],

(iv) 하기 식의 아미드화 탄탈륨 화합물:



[상기 식 중,

각각의 R 및 R'는 독립적으로 H, C1-C4 알킬, 페닐, 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택되고,

단, 각각의 NRR' 기에서, R ≠ R'임],

(v) $Ta(NR_1R_2)_x(NR_3R_4)_{5-x}$

[상기 식 중,

각각의 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로 H, C_1-C_8 알킬, 아릴, C_1-C_8 퍼플루오로알킬, 또는 실란, 알킬실란, 퍼플루오로알킬실릴, 트리아릴실란 및 알킬실릴실란으로 이루어지는 군 중에서 선택된 규소 함유 기로 이루어진 군 중에서 선택되고,

x는 0 내지 5임],

(vi) $Ta(NR_1)(NR_2R_3)_3$

[상기 식 중,

각각의 R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 H, C_1-C_8 알킬, 아릴, C_1-C_8 퍼플루오로알킬, 또는 실란, 알킬실란, 퍼플루오로알킬실릴, 트리아릴실란 및 알킬실릴실란으로 이루어지는 군 중에서 선택된 규소 함유 기로 이루어지는 군 중에서 선택됨].

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1>

본 발명은 기판에 Ta 계 물질 또는 Ti 계 물질을 형성시키는 데 유용한 Ta 및 Ti 전구체에 관한 것으로서, 본 발명은 기판에 질화 탄탈륨을 형성시키기 위한 아미드화 탄탈륨 전구체 및 기판에 TaN 물질, 예를 들면 TaN 박막층을 형성하는 데 상기 전구체를 사용하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 기판에 TaSiN 또는 TiSiN 물질을 형성시키기 위한 단일 공급원 화합물(single source compound)에 관한 것이다.

배경기술

<2>

구리는 낮은 저항률, 낮은 접촉 저항성, 및 RC 타임 지연의 감소를 통해 (알루미늄 금속화에 비해) 장치 성능을 강화시켜 보다 빠른 마이크로전자 장치를 생성하는 능력으로 인하여, VLSI 마이크로전자 장치의 금속화에 사용하기에 매우 유리하다. 고밀도 접적회로에 높은 종횡비의 레벨간 바이어스(inter-level vias)의 정합 충전 및 대규모 제조에 적합한 구리 CVD 공정은 전자산업에 있어서 중요하므로 당해 기술분야에서 광범위하게 연구되고 있다.

<3>

구리의 화학 증착법(CVD)이 반도체 제조업에서 대세이기는 하나, 이러한 마이크로전자 장치 용도에서 구리 야금의 완성을 저해하는 몇가지 문제가 여전히 존재한다. 구체적으로, 구리 금속화용으로 적합한 확산 차단제의 CVD는 접적 회로(IC)에서 구리계 금속학의 장기 신뢰성을 보장하는 데 사용될 수 있어야 한다.

<4>

TaN 및 TaSiN은 적당한 금속 확산 차단제임이 입증되었다. TaN의 CVD 공정은 확실히 유리하므로 현재 반도체 장치 제조업자들의 핵심적인 연구 대상이다. 현재, TaN의 CVD는 공급원 시약으로서 고형의 공급원 전구체인 $Ta(NMe_2)_5$ 를 사용하여 수행된다. 그러나, $Ta(NMe_2)_5$ 는 고체이며, $Ta(NMe_2)_5$ 의 휘발성은 제한적이므로, 신규하고, 강하며, 휘발성이 더 큰 아미드화 탄탈륨 전구체가 요구된다. 상기 공급원으로부터 침착된 막은, 전도성과 정합성이 있어야 하며, 순도가 높아야 한다. 아미드화 탄탈륨 전구체로서 적당한 액체 공급원 시약을 사용하는 것이 매우 유리할 것이다. 예를 들면, 대안의 TaN 전구체는 $Ta(NEt_2)_5$ 인데, 이것은 보고된 바와 같이 액체이다. 그러나, 이 공급원 시약은 고온 조건에서 불안정하여 가열시 탄탈륨 이미드 종인 $Ta(NEt)(NNet)_3$ 로 쉽게 분해되므로, TaN 차단층 형성을 위한 액체 공급원 시약으로서는 만족스럽지 않다.

<5>

또한, TaSiN 또는 TiSiN은 확산 차단제로서 당해 기술 분야에서 현재 연구 중이다. 이를 삼성분 차단층 물질의 CVD 공정 또한 유익한 바, 이 분야에서 개발 노력이 집중되고 있다. TaSiN의 CVD는 현재 Ta 공급원으로서는 $Ta(NMe_2)_5$ 를, 그리고 규소 공급원으로서는 실란을 사용하여 수행된다. 또한, 실란 및 암모니아와 배합한 $TaCl_5$ 는 TaSiN 박막의 침착에 사용되어 왔다. 실란과 같은 발화 가스의 취급과 관련한 위험외에도, 이러한 전구체 종 ($TaCl_5$, $Ta(NMe_2)_5$ 및 실란)과 함께 요구되는 이중 공급원 반응기 배열 또한 반도체 제조 작업의 비용 및 복잡성

을 증가시킨다.

- <6> 차단층을 형성하는 또 다른 방법은 규소 기판에 고순도 Ta 금속을 PVD 또는 CVD 침착시킨다. 얻어진 Ta 층은 규소 접촉부(즉, Ta 하부면)에 TaSi_x를 형성하며, Ta 층과 질소 반응물, 예컨대 NH₃ 또는 N₂와의 후속 고온 반응은 Ta 상단면의 질소화를 유도할 것이다. 따라서, TaSiN 삼성분 확산 차단제 또는 층상 TaSi/TaN 구조물을 형성할 수 있다. 이같은 유형의 삼성분 확산 차단제는 당해 분야에 알려져 있으며 Cu 금속화 및 강유전성 박막의 일체화에 유리한 탁월한 접촉 저항성 및 탁월한 확산 차단성을 제공한다.
- <7> Ta계 확산 차단제를 형성하는 모든 예에서, 레벨간 (< 0.15 μm) 바이어스 및 측벽(sidewall)을 정합 코팅하는 효과적인 CVD 법이 중요하므로, CVD 공급원 시약은 적당한 휘발성 및 증발성과 같은 저장 안정성이 있어야 하며, 고순도 전자품질의 박막을 생산하기 위해 우수한 수송성 및 침착성을 지녀야 한다.
- <8> Ta 계 확산 차단층을 마이크로전자 기판에 형성하여 구리 금속화를 촉진하기 위한 개선된 CVD 공급원 시약에 대한 요구가 당해 기술분야에서 계속적으로 증대되었다. 이러한 CVD 공급원 시약은 액상 특성을 갖는 것이 바람직한데, 이는 액체 공급원 시약을 예컨대 급속 증발법으로 가열된 부품(예, 격자, 스크린 또는 다공성 금속체) 상에서 신속히 증발시켜 휘발된 공급원 시약을 생성하는 액체 전달 CVD와 같은 기술을 사용하는 가공을 용이하게 만든다. 그 후, 제조된 공급원 시약 증기를 CVD 챔버로 이송한 후, 적당한 고온을 유지하는 기판과 접촉시켜 기판상에 Ta 계 물질의 침착을 수행한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <9> 그러므로, 본 발명의 목적은 Ta 계 물질 및 Ti 계 물질을 기판에 형성하는 데 유용한 전구체 조성물을 제공하는 것이다.
- <10> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 전구체 조성물을 사용하여 TaN 또는 TaSiN과 같은 Ta 계 물질 또는 TiN 또는 TiSiN과 같은 Ti 계 물질을 기판에 형성시키는 방법을 제공한다.
- <11> 본 발명의 기타 목적 및 잊점은 이하 발명의 상세한 설명 및 첨부된 특허 청구의 범위에서 더욱 상세히 설명한다.

효과

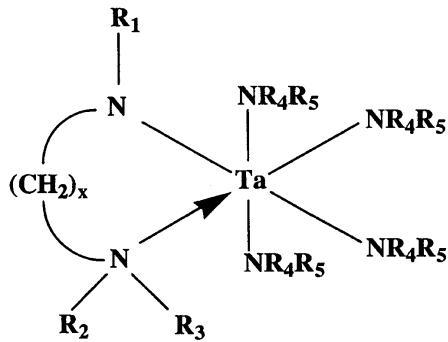
- <12> 본 발명에 의하면 Ta 계 물질 및 Ti 계 물질을 기판에 형성하는 데 유용한 전구체 조성물이 제공된다.
- <13> 또한 본 발명에 의하면 상기 전구체 조성물을 사용하여 TaN 또는 TaSiN과 같은 Ta 계 물질 또는 TiN 또는 TiSiN과 같은 Ti 계 물질을 기판에 형성시키는 방법이 제공된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <14> **발명의 개요**
- <15> 일반적으로, 본 발명은 화학 증착법과 같은 기법에 의해, 특히 본 발명의 바람직한 실시에 있어서는, 액체 전달 화학 증착법에 의해 Ta계 물질 및 Ti계 물질을 기판에 형성시키는 탄탈륨 및 티타늄 공급원 시약에 관한 것이다.
- <16> 화학 증착 또는 기타 박막 또는 코팅 공정을 언급할 때 본 명세서에 사용된 용어 "액체 전달"이란 기판에 침착시키고자 하는 물질의 전구체 또는 공급원 시약 조성물을 액체 형태에서 증발시켜 대응하는 전구체 증기를 형성한 이후, 침착 부위로 이동하여 기판 구조물 상에 상기 물질의 필름 또는 코팅을 형성하는 것을 말한다. 증발되어 전구체 증기를 형성하는 액체 상은 그 자체가 액체상 공급원 시약을 포함하거나 또는 그 공급원 시약을 증발을 용이하게 하는 액체에 용해 또는 혼합하여 상기 증기상 공급원 시약을 침착 작업에 용이하게 만든다.
- <17> 본 명세서에 사용된 용어 "페플루오로알킬"이란 광의로 불소 원자에 부분적으로 또는 전체적으로 치환된 알킬 부위를 함유하는 기를 포괄하는 것으로서, 페플루오로알킬은, 예컨대 알킬 부위가 C₁-C₄ 알킬인 트리플루오로알킬 치환제, 예를 들면 트리플루오로메틸을 포함한다.
- <18> 조성면에서, 본 발명은 하기 (i) 내지 (ix)로 이루어지는 군 중에서 선택되는, 탄탈륨 및 티타늄 중 중의 1종을

포함하는 전구체 조성물에 관한 것이다:

<19> (i) 하기 식의 사슬 연결된(tethered) 아민 탄탈륨 착물:



<20>

[상기 식 중,

<22>

X는 2 또는 3이며,

<23>

각각의 R₁ 내지 R₅은 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 아릴(예, 페닐), C₁-C₆ 퍼플루오로알킬{예, 알킬 부위가 C₁-C₄ 알킬인 트리플루오로알킬 치환체(예, 트리플루오로메틸)} 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택됨];

<24>

(ii) 하기 식의 β -디이민:

<25>

TaG_xQ_{5-x}

<26>

[상기 식 중,

<27>

G는 β -디이미노 리간드이고,

<28>

각각의 Q는 H, C₁-C₆ 알킬, 아릴 및 C₁-C₆ 퍼플루오로알킬로 이루어지는 군 중에서 선택되며,

<29>

x는 1 내지 4의 정수임];

<30>

(iii) 하기 식의 디아미드화 탄탈륨 착물:

<31>

Ta(N(R₁)(CH₂)_xN(R₂))_y(NR₃R₄)_{5-2y}

<32>

[상기 식 중,

<33>

x는 1 또는 2이고,

<34>

y는 1 또는 2이며,

<35>

각각의 R₁ 내지 R₄은 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택됨];

<36>

(iv) 하기 식의 아미드화 탄탈륨 화합물:

<37>

Ta(NRR')₅

<38>

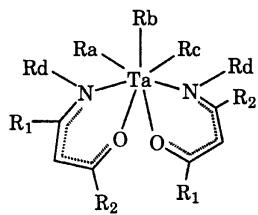
[상기 식 중,

<39>

각각의 R 및 R'는 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 페닐, 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택되고,

<40>

단, 각각의 NRR' 기에서, R ≠ R'임];

<41> (v) 하기 식의 β -케토이민:

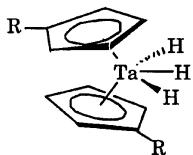
<42>

<43> [상기 식 중,

<44> 각각의 R_1 , R_2 , R_a , R_b , R_c 및 R_d 는 독립적으로 H , 아릴, C_1-C_6 알킬 및 C_1-C_6 퍼플루오로알킬 중에서 선택됨]

<45>

(vi) 하기 식의 탄탈륨 시클로펜타디에닐 화합물:



<46>

<47> [상기 식 중,

<48> 각각의 R 은 독립적으로 H , 메틸, 에틸, 이소프로필, t -부틸 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택됨];<49> (vii) $Ta(NR_1R_2)_x(NR_3R_4)_{5-x}/Ti(NR_1R_2)_x(NR_3R_4)_{4-x}$ 또는 $Ta(NR_1)(NR_2R_3)_3$

<50>

[상기 식 중,

<51> 각각의 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로 H , C_1-C_8 알킬(예, Me , Et , tBu , iPr 등), 아릴(예, 페닐), C_1-C_8 퍼플루오로알킬(예, CF_3 또는 알킬 부위가 C_1-C_4 인 플루오로알킬(예, 트리플루오로메틸)임} 또는 규소 함유 기, 예를 들면 실란(SiH_3), 알킬실란(예, $SiMe_3$, $Si(Et)_3$, $Si(^iPr)_3$, $Si(^tBu)_3$, 퍼플루오로알킬실릴(예, $Si(CF_3)_3$), 트리아릴실란(예, $Si(Ph)_3$) 또는 알킬실릴실란(예, $Si(SiMe_3)_x(Me)_{3-x}$)로 이루어지는 군에서 선택됨];

<52>

(viii) $Ta(SiR_1R_2R_3)_x(NR_4R_5)_{5-x}/Ti(SiR_1R_2R_3)_x(NR_4R_5)_{4-x}$

<53>

[상기 식 중,

<54> R_1 내지 R_5 는 H , Me , Et , tBu , Ph , iPr , CF_3 , SiH_3 , $SiMe_3$, $Si(CF_3)_3$, $Si(Et)_3$, $Si(^iPr)_3$, $Si(^tBu)_3$, $Si(Ph)_3$, 및 $Si(SiMe_3)_x(Me)_{3-x}$ 의 임의 조합일 수 있음]; 및

<55>

(ix) $(Cp^n)Ta(SiR_1R_2R_3)_x(NR_4R_5)_{4-x}/(Cp^n)_2Ti(SiR_1R_2R_3)(NR_4R_5)$

<56>

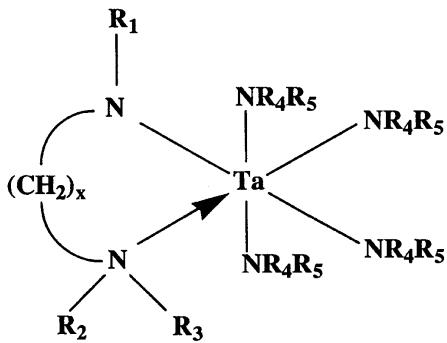
[상기 식 중,

<57> R_1 내지 R_5 는 H , Me , Et , tBu , Ph , iPr , CF_3 , SiH_3 , $SiMe_3$, $Si(CF_3)_3$, $Si(Et)_3$, $Si(^iPr)_3$, $Si(^tBu)_3$, $Si(Ph)_3$ 및 $Si(SiMe_3)_x(Me)_{3-x}$ 의 임의의 조합일 수 있고, Cp^n 은 $C_5H_xMe_{(5-x)}$ (식 중, $x = 0 \sim 5$)임].

<58>

본 발명의 첫번째 특징은 기판에 질화 탄탈륨을 형성시키기 위한 아미드화 탄탈륨 전구체 및 이 전구체로부터 기판에 Ta N 물질을 형성하는 방법에 관한 것으로서, 상기 전구체 조성물은 하기 (i) 내지 (vi)로 이루어지는 군 중에서 선택된 하나 이상의 탄탈륨 종을 포함한다:

<59> (i) 하기 식의 사슬 연결된 아민 탄탈륨 착물:



<60>

<61> [상기 식 중,

<62> X는 2 또는 3이며,

<63> 각각의 R₁ 내지 R₅은 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 아릴(예, 페닐), C₁-C₆ 퍼플루오로알킬{예, 알킬 부위가 C₁-C₄ 알킬인 트리플루오로알킬 치환체(예, 트리플루오로메틸)} 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택됨];

<64> (ii) 하기 식의 β-디이민:

<65> TaG_xQ_{5-x}

<66> [상기 식 중,

<67> G는 β-디이미노 리간드이고,

<68> 각각의 Q는 H, C₁-C₆ 알킬, 아릴 및 C₁-C₆ 퍼플루오로알킬로 이루어지는 군 중에서 선택되며,

<69> x는 1 내지 4의 정수임];

<70> (iii) 하기 식의 디아미드화 탄탈륨 착물:

<71> Ta(N(R₁)(CH₂)_xN(R₂))_y(NR₃R₄)_{5-2y}

<72> [상기 식 중,

<73> x는 1 또는 2이고,

<74> y는 1 또는 2이며,

<75> 각각의 R₁ 내지 R₄은 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택됨];

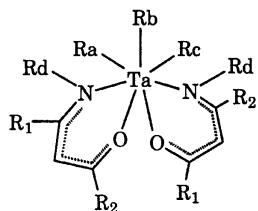
<76> (iv) 하기 식의 아미드화 탄탈륨 화합물:

<77> Ta(NRR')₅

<78> [상기 식 중,

<79> 각각의 R 및 R'는 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 페닐, 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택되고,

<80> 단, 각각의 NRR' 기에서, R ≠ R'임];

<81> (v) 하기 식의 β -케토이민:

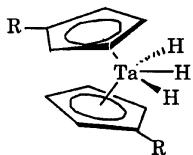
<82>

<83> [상기 식 중,

<84> 각각의 R_1 , R_2 , R_a , R_b , R_c 및 R_d 는 독립적으로 H, 아릴, C_1-C_6 알킬 및 C_1-C_6 퍼플루오로알킬 중에서 선택됨]; 및

<85>

(vi) 하기 식의 탄탈륨 시클로펜타디에닐 화합물:



<86>

<87> [상기 식 중,

<88> 각각의 R은 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 이소프로필, t-부틸 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택됨].

<89>

본 발명의 두번째 특징에 있어서, 본 발명은 전술한 선택군 중에서 선택된 하나 이상의 아미드화 탄탈륨 종 및 이 아미드화 탄탈륨 종에 대한 용매를 포함하는, 기판에 질화 탄탈륨 물질을 형성하기 위한 아미드화 탄탈륨 전구체 조성물에 관한 것이다. 상기 용매는 C_6-C_{10} 알칸, C_6-C_{10} 방향족 물질 및 이들의 혼화성 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택될 수 있다. 알칸종의 예로는 헥산, 햅탄, 옥탄, 노난 및 데칸을 들 수 있다. 바람직한 알칸 용매 종은 C_8 및 C_{10} 알칸을 들 수 있다. 바람직한 방향족 용매 종으로는 툴루엔과 크실렌이 있다. 가장 바람직한 접근법에서는, 액체 공급원 시약을 전달하는 데 어떠한 용매도 필요로 하지 않는다.

<90>

또 다른 특징에 있어서, 본 발명은 질화 탄탈륨의 전구체 조성물로부터 기판에 질화 탄탈륨 물질을 형성시키는 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 상기 전구체 조성물을 증발시켜서 전구체 증기를 형성시키는 단계 및 침착 조건하에서 그 전구체 증기를 기판과 접촉시켜서 기판에 질화 탄탈륨 물질을 침착시키는 단계를 포함하며, 상기 질화 탄탈륨 전구체 조성물은 탄탈륨 화합물 및 탄탈륨 착물의 전술한 선택 군 중에서 선택된 하나 이상의 아미드화 탄탈륨 종을 아미드화 탄탈륨 종의 용매 중에 포함한다.

<91>

따라서, 질화 탄탈륨 전구체 조성물은 액상 조성물 형태로 제공될 수 있으며 증발기에 전달되어 증발되어 질화 탄탈륨 전구체 증기를 형성하는데, 이 증기는 기판에 질화 탄탈륨 물질을 형성시키기 위해 기판을 구비한 침착 구간으로 이송된다. 기판에 질화 탄탈륨 물질을 형성시키는 것은 화학 증착법, 보조 화학 증착법, 이온 주입법, 분자 범 적층성장법 및 금속 열 가공과 같은 침착 공정에 의해 수행될 수 있다.

<92>

본 발명의 기타 특징들은 본 발명의 상술 및 첨부된 특허 청구의 범위로부터 더욱 명확히 인식된다.

<93>

발명의 상세한 설명 및 바람직한 실시태양

<94>

본 발명은, 예컨대 반도체 장치 구조물의 구리 금속화용 마이크로전자 장치 구조물과 같은 기판에 Ta 계 차단층을 형성하는 데 유용한 Ta 공급원 시약을 비롯한, 매우 유익한 Ta 및 Ti 공급원 시약의 발견에 기초한 것이다.

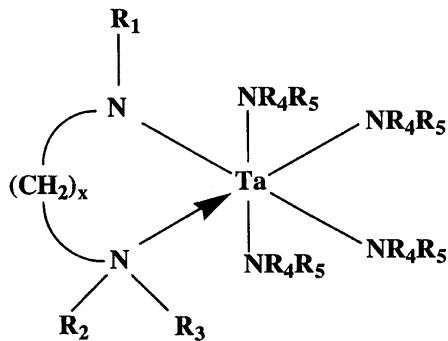
<95>

본 발명의 Ta 공급원 시약은 Ta 아미드를 비롯한 TaN 공급원 시약뿐 아니라 규소가 분자 농도로 전구체에 혼입된 TaSiN 및 TiSiN을 침착시키는 데 유리한 단일 공급원 전구체를 포함한다.

<96>

TaN 차단층을 형성하기 위한 Ta 아미드 전구체에 있어서, 유용한 전구체는 하기 (i) 내지 (vi)로 이루어지는 군 중에서 선택된 하나 이상의 아미드화 탄탈륨 종을 포함하는 아미드화 탄탈륨 전구체 조성물을 포함한다:

<97> (i) 하기 식의 사슬 연결된 아민 탄탈륨 착물:



<98>

[상기 식 중,

<100> X는 2 또는 3이며,

<101> 각각의 R₁ 내지 R₅은 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 아릴(예, 페닐), C₁-C₆ 퍼플루오로알킬{예, 알킬 부위가 C₁-C₄ 알킬인 트리플루오로알킬 치환체(예, 트리플루오로메틸)} 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택됨];

<102>

(ii) 하기 식의 β-디이민:

<103>



<104>

[상기 식 중,

<105>

G는 β-디이미노 리간드이고,

<106>

각각의 Q는 H, C₁-C₆ 알킬, 아릴 및 C₁-C₆ 퍼플루오로알킬로 이루어지는 군 중에서 선택되며,

<107>

x는 1 내지 4의 정수임];

<108>

(iii) 하기 식의 디아미드화 탄탈륨 착물:

<109>



<110>

[상기 식 중,

<111>

x는 1 또는 2이고,

<112>

y는 1 또는 2이며,

<113>

각각의 R₁ 내지 R₄은 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택됨];

<114>

(iv) 하기 식의 아미드화 탄탈륨 화합물:

<115>



<116>

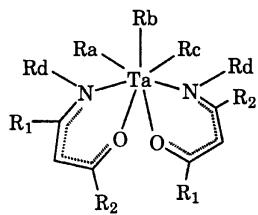
[상기 식 중,

<117>

각각의 R 및 R'는 독립적으로 H, C₁-C₄ 알킬, 페닐, 퍼플루오로알킬 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택되고,

<118>

단, 각각의 NRR' 기에서, R ≠ R'임];

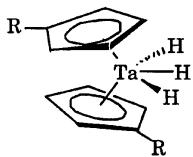
<119> (v) 하기 식의 β -케토이민:

<120>

<121> [상기 식 중,

<122> 각각의 R_1 , R_2 , R_a , R_b , R_c 및 R_d 는 독립적으로 H, 아릴, C_1-C_6 알킬 및 C_1-C_6 퍼플루오로알킬 중에서 선택됨]; 및

<123> (vi) 하기 식의 탄탈륨 시클로펜타디에닐 화합물:



<124>

<125> [상기 식 중,

<126> 각각의 R은 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 이소프로필, t-부틸 및 트리메틸실릴로 이루어지는 군 중에서 선택됨].

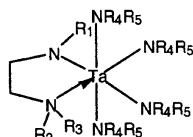
<127> Ta N 차단층을 성장시키기 위해, 전구체는 산화탄탈륨이 형성되지 않도록 산소를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 그러므로, 기존의 Ta -N 결합을 지닌 아미드화 탄탈륨이 전구체로서 유리하다. 그러나, $Ta(NMe_2)_5$ 와 같은 동종의 아미드화 탄탈륨은 $Ta(OEt)_5$ 에서 관찰되는 것과 유사하게, 복수의 금속 중심이 $-NMe_2$ 기와 브릿지되므로써 휘발성 감소를 초래한다.

<128>

본 발명은 분자간 상호작용 정도를 제한함으로써 아미드화 탄탈륨의 휘발성을 향상시킨다. 이러한 상호작용을 막기 위해서, 사슬 연결된 아민 리간드를 이용할 수 있다. 예를 들면, NMe_2 기 중 하나를 $-N(CH_3)(CH_2CH_2)-NMe_2$ 로 치환하여 안정한 5원 금속 고리 구조를 갖는 단량체인, 하기 화학식 I의 아미드화 탄탈륨 조성물을 만든다. 각종의 사슬 연결된 리간드를 유사하게 이용할 수 있다. 일반식 $R_1N(CH_2)_xNR_2R_3$ (식 중, R_1 , R_2 및 R_3 은 휘발성을 최대화하도록 H, Me, Et, t Bu, Ph, i Pr, CF_3 또는 $SiMe_3$ 기 중에서 적당히 독립적으로 선택될 수 있음)의 리간드 종이 바람직하다. x는 안정한 5 또는 6원 키클레이트 고리를 형성하도록 2 또는 3일 수 있다:

<129>

[화학식 I]

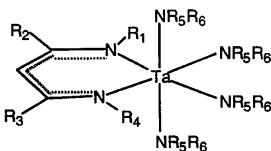


<130>

<131> β -디이민을 사용하는 경우, 휘발성을 최대화하고 유해한 교환반응을 최소화하는 대안적인 전구체 조성물이 제공된다. 예를 들면, $Ta(nacnac)(NMe_2)_4[Ta(OiPr)_5(thd)]$ 와 직접 유사함]은 Ta N 확산 차단제를 침착시키는 데 유용하게 이용할 수 있는 전구체 유형의 예이다. 하기 화학식 II의 $Ta(R_1N-C(R_2)-CH-C(R_3)-N(R_4))_x(NR_5R_6)_{5-x}$ 의 착물에서, 각각의 R_1 내지 R_6 은 독립적으로 H, Me, Et, t Bu, Ph, i Pr, $SiMe_3$ 및 CF_3 와 같은 치환체 종 중에서 선택될 수 있다:

<132>

[화학식 II]

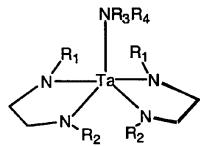


<133>

대안적으로, TaN 전구체는 디아미드 리간드, 예를 들면 $N(R_1)(CH_2)_xN(R_2)$ 를 이용하여 혼합 리간드 착물, 예를 들면 하기 화학식 III의 $Ta(N(R_1)(CH_2)_xN(R_2))_x(NR_3R_4)_{5-2x}$ (식 중, 각각의 R_1 내지 R_4 는 독립적으로 H, Me, Et, t Bu, Ph, i Pr, SiMe₃ 및 CF₃ 기와 같은 치환체 중에서 선택될 수 있음)을 형성할 수 있다:

<135>

[화학식 III]



<136>

간단한 형태로, 분자간 상호작용을 막고 결정 충전력(packing force)을 방해하는 데 비대칭 아미드를 이용할 수 있다. 따라서, 적당한 전구체는 $Ta(NRR')_5$ (식 중, R 및 R'은 H, Me, Et, t Bu, Ph, i Pr, SiMe₃, CF₃, Cy의 임의 조합일 수 있으나, R ≠ R'임)일 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어 Ph란 페닐을 나타내며, Cy는 시클로알킬을 나타낸다.

<138>

전술한 본 발명의 전구체는 화학 증착법과 같은 용도에 유리한 휘발성을 갖는 Ta 공급원 시약을 제공하며, 쉽고 경제적으로 합성된다. 본 발명의 Ta 공급원 시약은 정교한 입체 효과에 의해 조절되는 분자 기하구조를 사용한다.

<139>

이같은 정교한 입체 효과의 예로서, $Ta(NMe_2)_5$ 는 보고된 바와 같이, $Ta(OEt)_5$ 에서 관찰되는 것과 유사하게, 사각 피라미드 구조를 가지므로 $-NMe_2$ 기 연결을 통해 기타 금속 중심에 배위결합하는 데 유용한 빈 배위 부위를 지닌다. 그러므로, $Ta(NMe_2)_5$ 는 고체이며 감소된 휘발성으로 인한 어려움이 있다. $-NMe_2$ 를 $-NEt_2$ 로 치환함으로써 리간드 입체 부피를 증가시키면, $Ta(NMe_2)_5$ 의 메틸기에 비해 에틸기의 입체 부피 증가로 인해 삼각형 이중피라미드 화합물인 $Ta(NEt_2)_5$ 가 만들어진다. 삼각형 이중피라미드 화합물은 유리 배위 부위를 갖지 않기 때문에, $Ta(NEt_2)_5$ 는 액체이나 열에 불안정하다.

<140>

입체 부피를 과도하게 증가시키지 않고 금속 중심둘레의 기하 구조를 삼각형 이중피라미드로 변경시킴으로써 착물의 휘발성을 향상시키기 위해, $Ta(NMeEt)_5$ 를 합성하였다. $Ta(NMeEt)_5$ 는 (i) 액체이고, (ii) $Ta(NMe_2)_5$ 또는 $Ta(NEt)_3(NEt_2)_3$ 보다 휘발성이 크며(도 1 참조), (iii) 끓는 점까지 가열하여도 안정하다(도 2 참조).

<141>

이러한 특성은 $Ta(NMeEt)_5$ 의 휘발성을 $Ta(NEt)_3(NEt_2)_3$ 및 $Ta(NMe)_5$ 의 휘발성과 비교하는 열무게 분석(TGA) 플롯인 도 1에 도시한 바와 같이, $Ta(NMeEt)_5$ 를 종래 기술에 비해 우수한, 매우 바람직한 CVD용 전구체로 만든다.

<142>

도 2는 $Ta(NMeEt)_5$ 의 STA 플롯을 도시한다. 비등 전, 시차 주사 열량계(DSC) 곡선에는 어떠한 현상도 없었으므로 이는 분해에 대해 안정함을 나타내는 것이다.

<143>

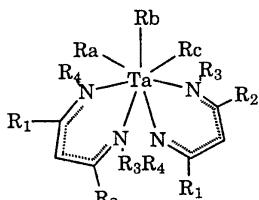
도 3은 5 당량의 아미드기를 보이는 $Ta(NMeEt)_5$ 의 ¹H 및 ¹³C NMR 플롯을 도시하였다.

<144>

본 발명의 Ta 아미드 전구체에서, Ta 치환체는 $-NMe_2$ 보다 약간 증가된 입체 크기의 치환체인 것이 바람직하다. 이러한 Ta 아미드 전구체는 일반식 $Ta(NR_1R_2)_5$ 의 화합물을 포함하는데, 여기서 R_1 및 R_2 는 독립적으로 -H, -Me, Et, $-CH_2CH(Me)-$, $-CF_3$, $-^t$ Bu, $-^i$ Pr 및 SiMe₃와 같은 치환체 중에서 선택된다.

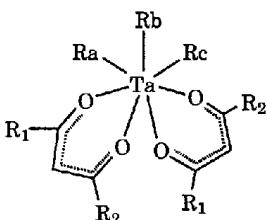
<145> 본 발명을 광범위하게 수행함에 있어서, 기타 화합물인 일반식 $Ta(NR_1R_2)_3(NR_2R_3)_2$ 또한 휘발성 및 안정성을 최적화할 수 있다. 이러한 전구체 조성물에서는, 더욱 부피가 큰 $-NR_1R_2$ 기가 축의 위치를 점유하며 $-NR_2R_3$ 기가 더욱 입체적으로 봄비는 적도 위치를 점유하도록 입체 크기가 $-NR_1R_2 > -NR_2R_3$ 이다. 이 조성물에서, R_1 내지 R_4 는 $-H$, $-Me$, $-Et$, $-CH_2CH(Me)-$, $-CF_3$, $-^tBu$, $-^iPr$ 및 $-SiMe_3$ 의 임의 조합 중에서 선택될 수 있다.

<146> 본 발명의 방법에 따른 Ta 금속의 침착은 본 명세서에 개시된 다양한 유형의 전구체 물질을 사용하여 수행될 수 있다. 경우에 따라서는, 궁극적으로 Ta_2O_3 를 형성할 수 있는 산소 함유 리간드가 분자내에 존재하는 것이 유해할 수 있다. 이 경우, 하기 식의 β -케토이민 또는 하기 식의 β -디이민 리간드를 사용하여 TaN 및 Ta 금속의 화학증착을 매우 효율적으로 할 수 있다.



<147>

<148> 상기 식에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 유사하거나 또는 상이할 수 있으며, 독립적으로 H , 아릴, C_1-C_6 알킬 및 C_1-C_6 퍼플루오로알킬과 같은 치환체 중에서 선택된다. 특정의 실시태양에서, R_3 은 H , 아릴, C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 퍼플루오로알킬인 것이 가장 좋다. 대안적으로, R_1 또는 R_2 는 R_3 과 동일할 수 있다. R_a , R_b 및 R_c 는 유사하거나 또는 상이할 수 있으며, 독립적으로 H , 아릴, C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 퍼플루오로알킬로 이루어지는 군 중에서 선택된다.



<149>

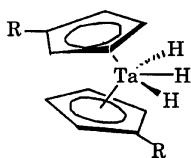
<150> 상기 식에서, R_1 및 R_2 는 전술한 바와 동일하게 한정할 수 있다. R_a , R_b 및 R_c 는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, H , 아릴, 퍼플루오로아릴, C_1-C_6 알킬 또는 C_1-C_6 퍼플루오로알킬일 수 있다.

<151>

본 발명을 광범위하게 수행함에 있어서, 다양한 트리메틸 탄탈륨 비스(β -디케토네이트) 침물을 유용한 Ta 전구체로서 사용할 수 있다. 예를 들면, $Me_3Ta(acac)_2$ 는 용점이 $83^\circ C$ 이며, $Me_3Ta(tfac)_2$ 는 용점이 $107^\circ C$ 이고, $Me_3Ta(hfac)_2$ 는 용점이 $109^\circ C$ 이다. 휘발성은 일반적으로 불소 치환반응의 증가와 동일한 정도로 증가한다. 이들 물질의 유형은 가스 또는 기타 환원 종을 형성하면서 수소 존재 하에서 Ta 막 성장에 유용하게 사용될 수 있다. 또한, 이들은, 예컨대 $SrBi_2Ta_2O_9$ 의 CVD에서와 같이 산화물 형성에 유용하게 사용될 수 있다.

<152>

Ta 금속 또는 TaN 막을 침착시키는 데 유용하게 사용될 수 있는 세번째 부류의 물질은 하기 식으로 표시되는 수소화물 전구체 구조를 갖는다. 이같은 조성물은 종래, Ta 또는 TaN 막 성장에 사용되지 않았던 것이다:



<153>

<154> 비스(시클로펜타디에닐)탄탈륨(V) 3수소화물

<155>

이 Ta 전구체 구조는 열 안정성, 휘발성 또는 물성을 향상시키기 위해, 그리고 바람직한 막 특성, 소위 고순도

및 낮은 저항도를 얻기 위해 변형시킬 수 있다. 가능한 치환체(시클로펜타디에닐 부위의 R이 다양함)로는 R = H, Me, Et, i-Pr, t-Bu, TMSi 등을 들 수 있는데, 이 치환체는 전구체 성질을 변형시키도록 선택된다. 이 일반적인 부류의 물질은 Ta 막 성장, 특히 H₂ 또는 형성 가스의 존재하의 Ta 막 성장에 적합하다.

<156> 사용시, 본 발명의 전구체는 니이트(neat) 액체 형태로 이용되거나, 대안적으로 상기 전구체를 혼화성 액체 용매, 예를 들면, Robin A. Gardiner, Peter S. Kirlin, Thomas H. Baum, Douglas Gordon, Timothy E. Glassman, Sofia Pombrik 및 Brian A. Vaartstra의 명의로 1995년 3월 31일자 출원된 미국 출원 08/414,504(전문은 본 명세서에 참고로 인용함)에 개시된 유형의 용매 조성물에 혼합, 배합 또는 혼탁시킨 용액 또는 혼탁액 형태로 이용될 수 있다.

<157> 용매는, 예를 들면 C₆-C₁₀ 알칸, C₆-C₁₀ 방향족 물질 및 이것의 혼화성 혼합물로 이루어지는 군 중에서 선택될 수 있다. 알칸 종의 예로는 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난 및 테칸을 들 수 있다. 바람직한 알칸 용매 종으로는 C₈ 및 C₁₀ 알칸을 들 수 있다. 바람직한 방향족 용매 종은 톨루엔 및 크실렌을 들 수 있다.

<158> 또한, 본 발명은 기판에 TaSiN 또는 TiSiN 층을 형성하기 위한 다양한 단일 공급원 전구체에 관한것이다. TaSiN 또는 TiSiN 침착에 유리한 단일 공급원 전구체를 제공하기 위해서는 두개의 상이한 일반 접근법을 사용할 수 있다. 이들 접근법으로는 (1) 아미드화 실릴을 전구체로 사용하는 방법, 및 (2) 전구체에 직접적인 금속-규소 결합을 제공하는 방법이 있다.

<159> 금속 실릴아미드는 전구체에 의해 형성된 생성물 막에 규소를 도입하는 가장 직접적이고 경제적인 방법을 나타낸다. 그 예로는 산소 중에서 Bi(NSiMe₃)₃를 가열함에 따라 Bi₁₂SiO₂₀를 정제 형성하는 방법을 포함한다. TaSiN 또는 TiSiN 침착에 적당한 전구체는 하기 식을 포함한다:

<160> Ta(NR₁R₂)_x(NR₃R₄)_{5-x}/Ti(NR₁R₂)_x(NR₃R₄)_{4-x} 또는 Ta(NR₁)(NR₂R₃)₃

<161> 상기 식 중,

<162> R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 독립적으로 H, C₁-C₈ 알킬(예, Me, Et, ^tBu, ⁱPr 등), 아릴(예, 페닐), C₁-C₈ 퍼플루오로알킬(예, CF₃ 또는 알킬 부위가 C₁-C₄인 플루오로알킬, 예컨대 트리플루오로메틸) 또는 규소 함유 기, 예를 들면 실란(SiH₃), 알킬실란(예, SiMe₃, Si(Et)₃, Si(ⁱPr)₃, Si(^tBu)₃), 퍼플루오로알킬실릴(예, Si(CF₃)₃), 트리아릴실란(예, Si(Ph)₃) 또는 알킬실릴실란(예, Si(SiMe₃)_x(Me)_{3-x})으로 이루어지는 군 중에서 선택된다. 규소를 함유하는 R 기의 수는 막의 규소 분량을 조절할 수 있도록 독립적으로 다양할 수 있다. 이러한 유형 Ta(NR₁)(NR₂R₃)₃의 전구체에 있어서, R기의 위치(즉, 이미드 대 아미드) 또한 막으로의 규소 혼입 효율을 결정한다.

<163> 기존의 금속 대 규소 결합을 갖는 전구체는 TaSiN/TiSiN의 침착에 매우 효과적일 수 있다. 유용한 전구체는 하기 일반식을 갖는다:

<164> Ta(SiR₁R₂R₃)_x(NR₄R₅)_{5-x}/Ti(SiR₁R₂R₃)_x(NR₄R₅)_{4-x}

<165> 상기 식 중,

<166> R₁ 내지 R₅는 H, Me, Et, ^tBu, Ph, ⁱPr, CF₃, SiH₃, SiMe₃, Si(CF₃)₃, Si(Et)₃, Si(ⁱPr)₃, Si(^tBu)₃, Si(Ph)₃, Si(SiMe₃)_x(Me)_{3-x}의 임의 조합이 될 수 있다. 금속-규소 결합을 갖는 아미드화 티타늄의 두가지 예로는 Ti(Si(SiMe₃)₃)(NMe₂)₃ 및 Ti(Si(SiMe₃)₃)(NET₂)₃가 있다.

<167> 유용한 전구체의 또 다른 부류는 아미드 또는 실릴 기 중 하나가 시클로펜타디엔 또는 치환된 시클로펜타디엔으로 치환된 착물이다. 이들 전구체는 하기 일반식을 갖는다:

<168> (Cpⁿ)Ta(SiR₁R₂R₃)_x(NR₄R₅)_{4-x}/(Cpⁿ)₂Ti(SiR₁R₂R₃)(NR₄R₅)

<169> 상기 식 중,

<170> 또 다시, R₁ 내지 R₅는 H, Me, Et, ^tBu, Ph, ⁱPr, CF₃, SiH₃, SiMe₃, Si(CF₃)₃, Si(Et)₃, Si(ⁱPr)₃, Si(^tBu)₃,

$\text{Si}(\text{Ph})_3$, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_x(\text{Me})_{3-x}$ 의 임의 조합일 수 있고, Cp^n 은 $\text{C}_5\text{H}_x\text{Me}_{(5-x)}$ (식 중, $x = 0 \sim 5$)이다. 직접적인 금속-규소 결합을 갖는 Ta 및 Ti의 시클로펜타디에닐 착물은 이제까지 TaN , TiN , TaSiN 또는 TiSiN 막을 형성하는 데 사용되지 않았거나 또는 고려되지 않았었다.

<171> 기판에 Ta 계 또는 Ti 계 막 또는 코팅을 액체 전달하는 CVD 법에서는, 대응하는 공급원 시약을 액체 출발 물질로서 제공하고, 이후 증발시켜서 화학 증착법의 전구체 증기를 형성할 수 있다.

<172> 증발은 미세 분사물, 미스트(mist) 또는 소적 형태를, 공급원 시약 액체를 증발시키기 위한 적당한 온도의 고온 구간에 주입하는 것에 의해 수행할 수 있다. 이러한 주입은 미분 액체 입자(예, 서브미크론 내지는 nm 크기의 직경)의 분산액을 생성하는 종래 특성의 연무(nebulization) 또는 분무(atomization) 장치를 사용하여 수행될 수 있다. 분산된 액체 입자를 공급원 시약을 분해시키기에 충분히 높은 온도에서 기판에 분사하여 기판에 Ta 또는 Ti 계 생성물을 코팅한다.

<173> 대안적으로, 상기 액체를 전술한 것과 같은 같은 적당한 공급 용기로부터 가열된 부품, 예컨대 스크린, 격자 또는 기타 다공성 또는 미공성 구조물에 분배시킬 수 있으며, 이것을, 예를 들면 미국 특허 제5,204,314호(Peter S. Kirlin 등) 및 미국 특허 제5,711,816호(Peter S. Kirlin 등)(이들의 전문은 본 명세서에서 참고로 인용함)에 개시된 방법에서와 같이 증기상으로 순간 휘발시키기에 충분한 고온으로 가열한다.

<174> 공급원 시약의 휘발방법과 무관하게, 그 증기를 유동시켜서 적당한 침착 조건에서 Ta 또는 Ti 계 물질을 침착시키고자 하는 기판에 접촉시킨다. 적당한 침착조건은 공정 조건(온도, 압력, 유속 등)을 다양화하여, 그 특성 및 얻어진 침착 물질의 적합성을 평가하는 수단을 통해 당해 기술 범위에서 용이하게 정할 수 있다.

<175> 니이트 액체 형태 공급원 시약을 사용하는 것에 대한 대안으로, 공급원 시약을 CVD 용으로 제조된 조성물의 효능을 저해하지 않는 혼화성 용매 매체에 용해 또는 혼합할 수 있다. 예를 들면, 공급원 시약을 Robin A. Gardiner 등의 명의로 1995년 3월 31일자 출원된 미국 출원 일련번호 08/414,504에 개시된 유형의 용매 조성물 중에 이용할 수 있다. 그 후, 공급원 시약 및 용매 매체의 용액 또는 혼탁액을, 니이트 액체 공급원 시약의 사용과 관련하여 전술한 기법으로 주입, 분산, 금속 증발 또는 임의의 적당한 방법으로 휘발시킬 수 있다.

산업상 이용 가능성

<177> 본 발명은 기판에 탄탈륨 함유 막 또는 티타늄 함유 막을 형성시키는 데 유용한 대응하는 탄탈륨 및 티타늄 전구체를 제공한다. 탄탈륨 전구체는 아미드화 탄탈륨을 포함하는데, 이것은 질화 탄탈륨 막의 형성에 사용될 수 있다. 또한, 본 발명은 기판에 TaSiN 또는 TiSiN 을 형성시키기 위한 단일 공급원 전구체 화합물을 제공한다. 그러므로, 본 발명은 마이크로 전자 장치 구조에서 확산 차단층으로서 유용한 질화 금속 막을 제공한다.

도면의 간단한 설명

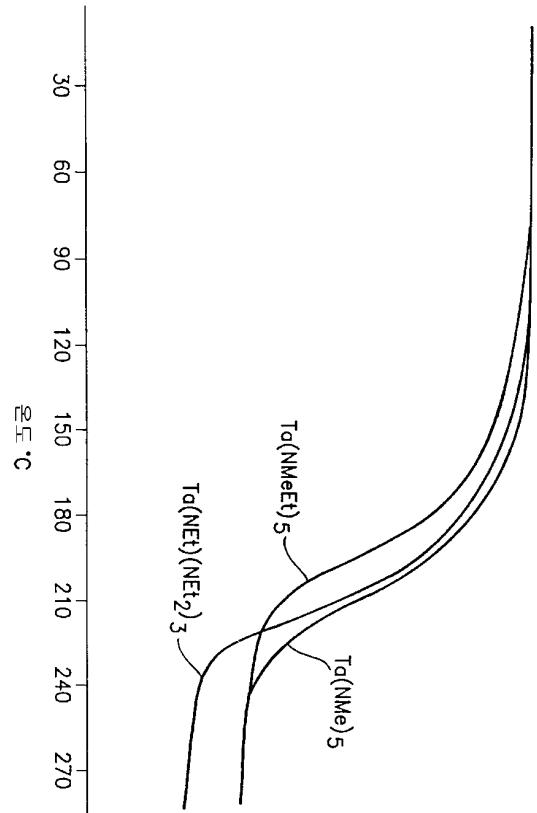
<178> 도 1은 $\text{Ta}(\text{NMeEt})_5$ 의 휘발성을 $\text{Ta}(\text{NEt})(\text{NEt}_2)_3$ 및 $\text{Ta}(\text{NMe})_5$ 의 휘발성과 비교하는 열 무게 분석(TGA) 플롯이다.

<179> 도 2는 $\text{Ta}(\text{NMeEt})_5$ 의 STA 플롯이다.

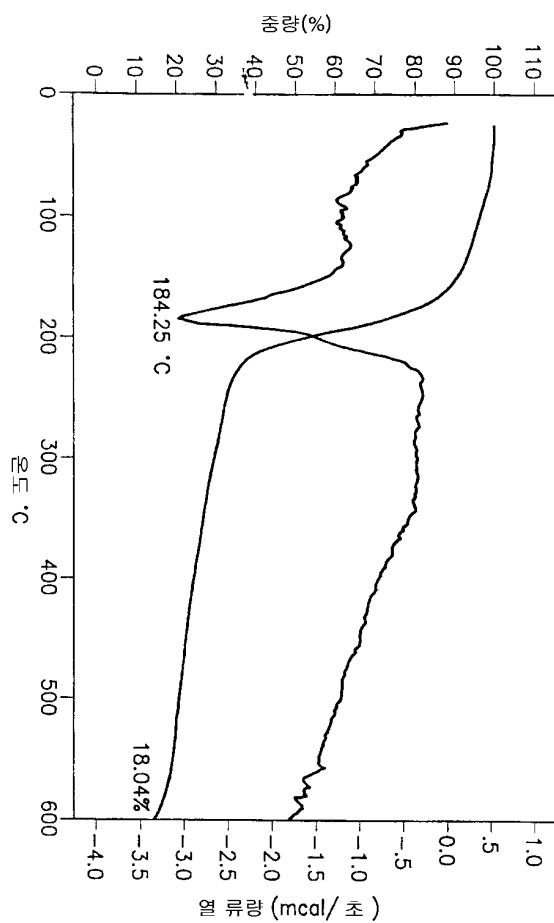
<180> 도 3은 5당량의 아미드 기를 나타내는 $\text{Ta}(\text{NMeEt})_5$ 에 대한 ^1H 및 ^{13}C NMR 플롯이다.

도면

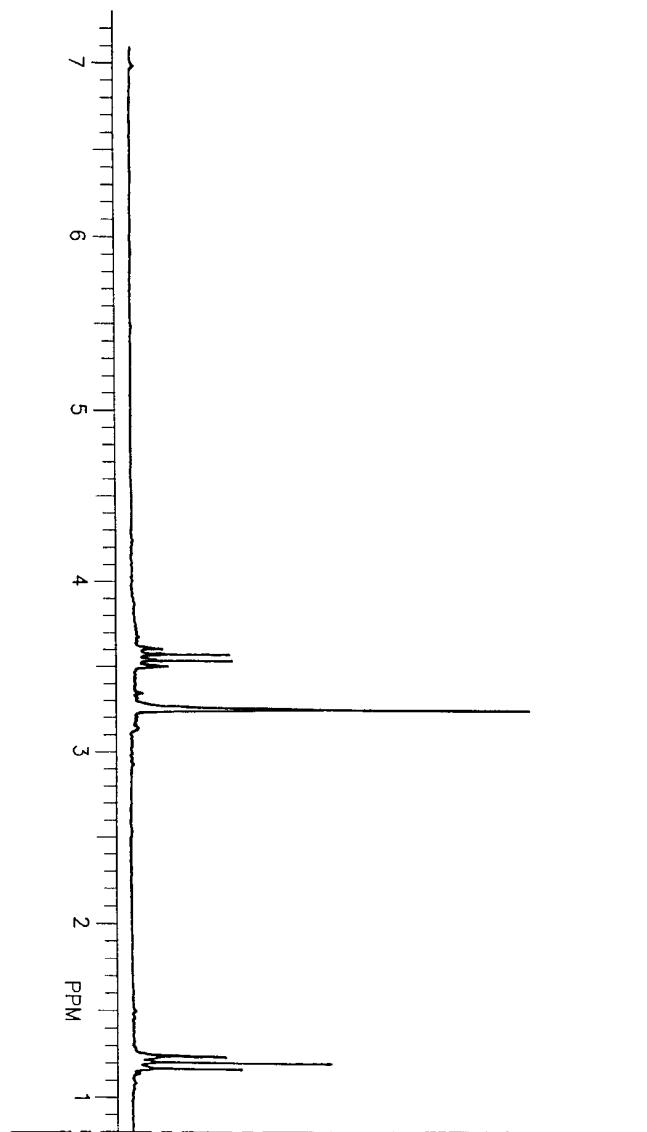
도면1



도면2



도면3a



도면3b

