



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0014160
(43) 공개일자 2011년02월10일

(51) Int. Cl.

C23C 16/30 (2006.01) C23C 16/16 (2006.01)
H01L 21/205 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7026546

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년05월29일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년11월26일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2009/008067

(87) 국제공개번호 WO 2010/055423
국제공개일자 2010년05월20일

(30) 우선권주장

12/475,204 2009년05월29일 미국(US)

61/057,128 2008년05월29일 미국(US)

(71) 출원인

레르 리키드 쏘시에떼 아노님 뿐르 레듀드 에렉스
밸라따시옹 데 프로세데 조르즈 클로드
프랑스 파리 (우편번호 75007) 께 도르세 75번지

(72) 별명자

오꾸보 신고

일본 305-0821 이바라끼 쯔꾸바 가스가 3-7-8 스
카이 하이츠 가스가 #302

야나기따 가즈따까

일본 300-2622 이바라끼 쯔꾸바 가나메 187-4

가띠노 줄리앙

일본 300-0848 이바라끼 쯔치우라 니신-니시
1-5-24

(74) 대리인

양영준, 백만기, 전경석

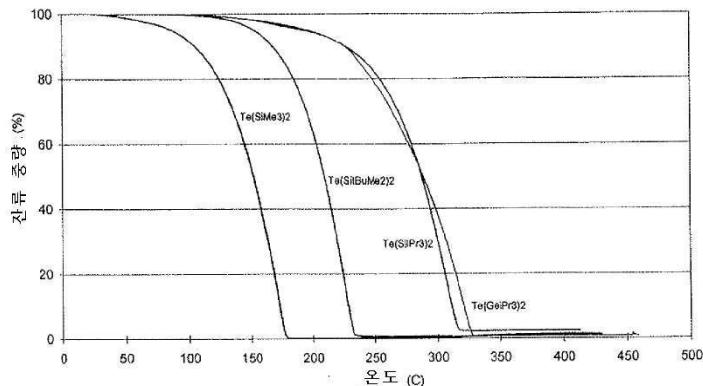
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 필름 증착을 위한 텔루륨 전구체

(57) 요 약

기재 상에 텔루륨 함유 필름을 증착시키는 방법 및 조성물이 개시되어 있다. 반응기 및 반응기에 배치된 하나 이상의 기재가 제공된다. 텔루륨 함유 전구체를 제공하고, 100°C 이상의 온도에서 유지되는 반응기로 도입한다. 텔루륨을 증착 공정을 통해 기재 상에 증착시켜 기재 상에 박막을 형성한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- a) 반응기 및 반응기에 배치된 하나 이상의 기재를 제공하는 단계;
- b) 하기 화학식 I 내지 IV 중 하나를 갖는 텔루륨 전구체를 반응기에 도입하는 단계;
- c) 반응기를 약 100°C 이상의 온도에서 유지시키는 단계; 및
- d) 텔루륨 전구체를 기재 상에 분해시켜 텔루륨 함유 필름을 형성하는 단계

를 포함하는, 기재 상에 텔루륨 함유 필름을 형성하는 방법.

- $(XR_1R_2R_3)Te(XR_4R_5R_6)$ (I)

- $(-(R_1R_2X)_nTe-)_y$ (IIa)

- $(-(R_1R_2X)_nTe(XR_3R_4)_m-)_y$ (IIb)

- $(-(R_1R_2X)_nTe(XR_3R_4)_mTe-)_y$ (IIc)

- $Te(XNR_1CR_2R_3CR_4R_5NR_6)$ (III)

- $Te(XNR_1CR_2=CR_3NR_4)$ (IV)

상기 식들에서,

- X는 탄소, 규소 또는 게르마늄이고;
- n 및 m은 0, 1 및 2로부터 선택된 정수이고;
- 화학식 IIa 및 IIb에서, y는 2, 3 및 4로부터 선택된 정수이고;
- 화학식 IIc에서, y는 1, 2 및 3으로부터 선택된 정수이고;
- R_{1-6} 각각은 독립적으로 H, C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시, C1-C6 알킬실릴, C1-C6 퍼플루오로카본, C1-C6 알킬실록시, C1-C6 알킬아미노, 알킬실릴아미노 및 아미노아미도 중에서 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응기를 약 100°C 내지 약 500°C의 온도에서 유지시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 반응기를 약 150°C 내지 약 350°C의 온도에서 유지시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 반응기를 약 1 Pa 내지 약 10^5 Pa의 압력에서 유지시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 반응기를 약 25 Pa 내지 약 10^3 Pa의 압력에서 유지시키는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, H_2 ; NH_3 ; SiH_4 ; Si_2H_6 ; Si_3H_8 ; 수소 라디칼; 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성원을 포함하는 1종 이상의 환원 기체를 반응기에 도입하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 텔루륨 전구체 및 환원 기체를 실질적으로 동시에 또는 순차적으로 챔버에 도입하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 환원 기체 및 텔루륨 전구체를 실질적으로 동시에 챔버에 도입하고, 챔버를 화학 증착을 위해 배열하는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 환원 기체 및 텔루륨 전구체를 순차적으로 챔버에 도입하고, 챔버를 원자층 증착을 위해 배열하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 텔루륨 전구체가 화학식 I의 전구체를 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 텔루륨 전구체가 $\text{Te}(\text{GeMe}_3)_2$; $\text{Te}(\text{GeEt}_3)_2$; $\text{Te}(\text{GeiPr}_3)_2$; $\text{Te}(\text{GeiBu}_3)_2$; $\text{Te}(\text{GeiBuMe}_2)_2$; $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$; $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$; $\text{Te}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2$; $\text{Te}(\text{Si}i\text{Bu}_3)_2$; $\text{Te}(\text{Si}i\text{BuMe}_2)_2$; $\text{Te}(\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3)_2$; $\text{Te}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_2$; $\text{Te}(\text{GeMe}_3)(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)$; 및 $\text{Te}(\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성원을 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 텔루륨 전구체가 $\text{Te}(\text{GeMe}_3)(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)$ 인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 텔루륨 전구체가 화학식 IIa, IIb 또는 IIc의 전구체를 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 텔루륨 전구체가 $((\text{GeMe}_2)\text{Te}-)_3$; $((\text{GeEt}_2)\text{Te}-)_3$; $((\text{GeMeEt})\text{Te}-)_3$; $((\text{GeiPr}_2)\text{Te}-)_4$; $((\text{SiMe}_2)\text{Te}-)_3$; $((\text{SiEt}_2)\text{Te}-)_3$; $((\text{Si}i\text{Pr}_2)\text{Te}-)_3$; $((\text{GeMe}_2)_2\text{Te}(\text{GeMe}_2)_2\text{Te}-)$; $((\text{GeMe}_2)_3\text{Te}-)_2$; $((\text{SiMe}_2)_3\text{Te}-)_2$; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_2\text{TeGeMe}_2-$; 및 $\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{GeMe}_2\text{TeGeMe}_2-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성원을 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 텔루륨 전구체가 화학식 III 또는 IV의 전구체를 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 텔루륨 전구체가 $\text{Te}(\text{GeNtBuCH}_2\text{CH}_2\text{NtBu})$; $\text{Te}(\text{GeNtBuCH=CHNtBu})$; $\text{Te}((\text{GeNtBuCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NtBu})$; $\text{Te}(\text{SiNtBuCH}_2\text{CH}_2\text{NtBu})$; $\text{Te}(\text{SiNtBuCH=CHNtBu})$; 및 $\text{Te}((\text{SiNtBuCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NtBu})$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성원을 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 1종 이상의 게르마늄 함유 전구체 및 1종 이상의 안티몬 함유 전구체를 반응기에 도입하는 단계; 및 게르마늄 및 안티몬 함유 전구체의 적어도 일부분을 기재 상에 증착시켜 게르마늄, 텔루륨 및 안티몬 함유 필름을 형성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 18

제1항의 방법의 생성물을 포함하는 텔루륨 함유 박막 코팅된 기재.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 반도체, 광전지, 플랫 패널(flat panel) 또는 LCD-TFT 장치 제조 분야에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 비휘발성 메모리 장치의 메모리 소자를 형성하는 표준 벌크 규소 기술에서 상 변화 물질이 사용된다. 상 변화 물질은 2개 이상의 상이한 상태를 나타내는데, 하나는 비결정성이고, 다른 것(들)은 결정성이다. 장거리 질서를 특징으로 하는 결정화된 상태와 달리, 비결정성 상태는 결정성의 부재 또는 장거리 질서의 부재를 특징으로 한다. 따라서, 다수회 반복되는 단위 격자의 질서가 전체 물질을 대표한다.

[0003] 비휘발성 메모리 장치에서 각각의 메모리 셀은 상 변화 물질의 비결정성 상태 및 결정성 상태에 상응하는 높은 비저항 상태와 낮은 비저항 상태 사이에서 가역적으로 변하는 가변 레지스터로서 간주될 수 있다. 각각의 상태가 수배 크기의 전도성 차이를 특징으로 할 수 있기 때문에 상태는 식별될 수 있다. 이러한 장치에서, 메모리 소자의 상 변화는 높은 프로그래밍 전류로 상 변화 물질을 직접 가열함으로써 수행된다. 통상적으로, 상 변화 물질을 직접 가열함으로써 높은 프로그래밍 전류를 전달하기 위해 쌍극 트랜지스터가 사용된다. 높은 전류는 상 변화 물질을 직접 가열하여 상 변화 물질을 반복되는 프로그래밍 작업 동안 분해시켜 메모리 장치 성능을 감소시킬 수 있다.

[0004] 오늘날 활용되고 있는 물질 중에서 대부분은 게르마늄을 함유한다. 이러한 물질 중에서, 가장 널리 연구된 물질은 $Ge_2Sb_2Te_5$ 이다. 증착은 통상적으로 플라즈마 증착 (PVD) 기술, 예컨대 스퍼터링, 화학 증착 (CVD) 및 원자층 증착 (ALD) 및 펠스-CVD, 원격 플라즈마 CVD, 플라즈마 보조 CVD, 플라즈마 강화 ALD를 비롯한 관련 기술에 의해 수행될 수 있지만, 트렌치(trench)로 이루어진 구조를 비롯한 복잡한 구조에서의 증착 문제를 해소하기 위하여 현재 다양한 물질이 연구되고 있다. 예를 들어, $Ge(tBu)_4$, $Sb(iPr)_3$ 및 $Te(iPr)_2$ 의 사용이 보고되고 있다. 그러나, 게르마늄-안티몬-텔루륨 (GST) 물질의 증착을 위한 이러한 분자의 사용은 몇 가지 문제를 야기시킨다. 예를 들어, 다수의 게르마늄 함유 전구체는 재현가능한 공정을 위한 열적 안정성이 부족하다. 당업계에서 상당한 진보가 이루어졌지만, 개선된 안정성을 갖는 전구체 화합물의 설계 및 사용에 대한 관심이 계속 존재한다.

[0005] 따라서, 저온에서의 증착을 허용할 정도로 충분히 안정한 텔루륨 함유 전구체가 요망되고 있다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은 기재 상에 텔루륨 함유 필름 또는 게르마늄 안티몬 텔루라이드 ("GST") 필름을 증착시키기 위한 신규 방법 및 조성물에 관한 것이다. 일 실시양태에서, 기재 상에 텔루륨 또는 GST 유형 필름을 증착시키는 방법은 반응기, 및 상기 반응기에 배치된 하나 이상의 기재를 제공하는 것을 포함한다. 하기 화학식 I 내지 IV 중 하나를 갖는 텔루륨 함유 전구체가 제공된다:

[0007] - $(XR_1R_2R_3)Te(XR_4R_5R_6)$ (I)

[0008] - $(-(R_1R_2X)_nTe^-)_y$ (IIa)

[0009] - $(-(R_1R_2X)_nTe(XR_3R_4)_m$ (IIb)

[0010] - $(-(R_1R_2X)_nTe(XR_3R_4)_mTe^-)_y$ (IIc)

[0011] - $Te(XNR_1CR_2R_3CR_4R_5NR_6)$ (III)

[0012] - $Te(XNR_1CR_2=CR_3NR_4)$ (IV)

[0013] 상기 식들에서, R_{1-6} 각각은 독립적으로 H, C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시, C1-C6 알킬실릴, C1-C6 퍼플루오로카본, C1-C6 알킬실록시, C1-C6 알킬아미노, 알킬실릴아미노 및 아미노아미도 중에서 선택되고; X는 탄소, 규소 또는 게르마늄이고; n 및 m은 0, 1 및 2로부터 선택된 정수이고; 화학식 IIa 및 IIb에서, y는 2, 3 및 4로부터 선택된 정수이고; 화학식 IIc에서, y는 1, 2 및 3으로부터 선택된 정수이다. 텔루륨 함유 전구체를 반응기에 도입

한다. 반응기를 100°C 이상의 온도에서 유지시키고, 전구체의 적어도 일부분을 기재 상에 증착시켜 텔루륨 함유 필름을 형성한다.

[0014] 일 실시양태에서, 텔루륨 전구체는 하기 화학식 I 내지 IV 중 하나를 갖는 전구체를 포함한다:

- $(XR_1R_2R_3)Te(XR_4R_5R_6)$ (I)

- $(-(R_1R_2X)_nTe^-)_y$ (IIa)

- $(-(R_1R_2X)_nTe(XR_3R_4)_m^-)_y$ (IIb)

- $(-(R_1R_2X)_nTe(XR_3R_4)_m)Te^-)_y$ (IIc)

- $Te(XNR_1CR_2R_3CR_4R_5NR_6)$ (III)

- $Te(XNR_1CR_2=CR_3NR_4)$ (IV)

[0021] 상기 식들에서, R_{1-6} 각각은 독립적으로 H, C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시, C1-C6 알킬실릴, C1-C6 퍼플루오로카본, C1-C6 알킬실록시, C1-C6 알킬아미노, 알킬실릴아미노 및 아미노아미도 중에서 선택되고; X는 탄소, 규소 또는 게르마늄이고; n 및 m은 0, 1 및 2로부터 선택된 정수이고; 화학식 IIa 및 IIb에서, y는 2, 3 및 4로부터 선택된 정수이고; 화학식 IIc에서, y는 1, 2 및 3으로부터 선택된 정수이다.

[0022] 본 발명의 다른 실시양태는 비제한적으로 다음의 특징들 중 하나 이상을 포함할 수 있다:

[0023] - 반응기를 약 100°C 내지 약 500°C, 바람직하게는 약 150°C 내지 약 350°C의 온도에서 유지시킴;

[0024] - 반응기를 약 1 Pa 내지 약 10^5 Pa, 바람직하게는 약 25 Pa 내지 약 10^3 Pa의 압력에서 유지시킴;

[0025] - 수소; 암모니아; 실란; 디실란; 트리실란; 수소 라디칼; 및 이들의 혼합물 중 적어도 하나인 1종 이상의 환원 기체를 반응기에 도입함;

[0026] - 텔루륨 전구체 및 환원 기체를 실질적으로 동시에 또는 순차적으로 챔버에 도입함;

[0027] - 텔루륨 전구체 및 환원 기체를 실질적으로 동시에 챔버에 도입하고, 챔버를 화학 증착을 위해 배열함;

[0028] - 텔루륨 전구체 및 환원 기체를 순차적으로 챔버에 도입하고, 챔버를 원자층 증착을 위해 배열함;

[0029] - 텔루륨 함유 박막 코팅된 기재;

[0030] - 1종 이상의 게르마늄 함유 전구체 및 1종 이상의 안티몬 함유 전구체를 도입하고, 게르마늄 및 안티몬 함유 전구체의 적어도 일부분을 기재 상에 증착시켜 게르마늄, 텔루륨 및 안티몬 (GST) 함유 필름을 형성함; 및

[0031] - 텔루륨 전구체는 $Te(GeMe_3)_2$; $Te(GeEt_3)_2$; $Te(GePr_3)_2$; $Te(GetBu_3)_2$; $Te(GetBuMe_2)_2$; $Te(SiMe_3)_2$; $Te(SiEt_3)_2$; $Te(Si iPr_3)_2$; $Te(SitBu_3)_2$; $Te(SitBuMe_2)_2$; $Te(Ge(SiMe_3)_3)_2$; $Te(Si(SiMe_3)_3)_2$; $Te(GeMe_3)(Si(SiMe_3)_3)$; $Te(Ge(SiMe_3)_3)_2$; $((GeMe_2)Te^-)_3$; $((GeEt_2)Te^-)_3$; $((GeMeEt)Te^-)_3$; $((GeiPr_2)Te^-)_4$; $((SiMe_2)Te^-)_3$; $((SiEt_2)Te^-)_3$; $((SiMeEt)Te^-)_3$; $((Si iPr_2)Te^-)_4$; $((GeMe_2)_2Te(GeMe_2)_2Te^-)$; $((GeMe_2)_3Te^-)_2$; $((SiMe_2)_3Te^-)_2$; $CH_2CH_2GeMe_2TeGeMe_2^-$; $SiMe_2SiMe_2GeMe_2TeGeMe_2^-$; $Te(GeNtBuCH_2CH_2NtBu)$; $Te(GeNtBuCH=CHNtBu)$; $Te((GeNtBuCH(CH_3)CH(CH_3)NtBu)$; $Te(SiNtBuCH_2CH_2NtBu)$; $Te(SiNtBuCH=CHNtBu)$; 및 $Te((SiNtBuCH(CH_3)CH(CH_3)NtBu)$ 중 적어도 하나임.

[0032] 하기 본 발명의 상세한 설명이 더 잘 이해될 수 있도록 상기에 본 발명의 특징 및 기술적 장점을 상당히 대략적으로 서술하였다. 본 발명의 특허청구범위의 대상을 형성하는 본 발명의 추가의 특징 및 장점은 이후에 기술될 것이다. 당업자라면 개시된 개념 및 특정 실시양태가 본 발명의 동일한 목적을 수행하기 위한 다른 구조를 변형 또는 설계하기 위한 근거로서 용이하게 사용될 수 있다는 것을 인지하여야 한다. 또한, 당업자라면 이러한 등가의 구성이 첨부된 특허청구범위에 기재된 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않는다는 것을 이해하여야 한다.

표시법 및 명명법

[0034] 다양한 성분 및 구성 요소를 나타내기 위하여 아래 기재 및 특허청구범위에 걸쳐 특정 용어가 사용된다. 이러한 기록은 기능이 아니라 명칭이 상이한 성분들을 구별하기 위한 것이 아니다.

[0035] 본원에서 사용된 용어 "알킬기"는 단지 탄소 및 수소 원자만을 함유하는 포화 관능기를 의미한다. 또한, 용어 "알킬기"는 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬기를 의미할 수 있다. 선형 알킬기의 예로는 비제한적으로 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등을 들 수 있다. 분지형 알킬기의 예로는 비제한적으로 t-부틸을 들 수 있다. 시클릭 알킬기의 예로는 비제한적으로 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0036] 본원에서 사용된 약어 "Me"는 메틸기를 의미하고; 약어 "Et"는 에틸기를 의미하고; 약어 "tBu"는 3급 부틸기를 의미하고; 약어 "iPr"은 이소프로필기를 의미한다.

[0037] R기를 기술하는 문맥에서 사용될 때 본원에서 사용된 용어 "독립적으로"는 대상체 R기가 상이한 아래첨자 또는 위첨자를 갖는 다른 R기에 대해 독립적으로 선택될 뿐만 아니라, 동일한 R기의 임의의 추가의 종에 대해서도 독립적으로 선택됨을 나타낸다는 것을 이해하여야 한다. 예를 들어, 화학식 $MR_x^1(NR^2R^3)_{(4-x)}$ (여기서, x는 2 또는 3임)에서, 2 또는 3개의 R¹기는 서로 또는 R²와 또는 R³과 동일할 수 있지만 동일할 필요는 없다. 또한, 달리 구체적으로 언급되지 않는다면, R기의 값은 상이한 화학식에서 사용될 때 서로 무관하다는 것을 이해하여야 한다.

도면의 간단한 설명

[0038] 본 발명의 특성 및 목적을 추가로 이해하기 위하여, 유사한 요소는 동일한 또는 유사한 참조 번호를 갖는 첨부된 도면과 함께 취해진 하기 상세한 설명을 참조하여야 한다.

도 1은 본 발명의 실시양태에 따른 몇가지 텔루륨 전구체의 열중량 분석을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 일반적으로, 본 발명의 실시양태는 기재 상에 텔루륨 및 GST 유형 필름을 증착시키기 위한 방법 및 조성물에 관한 것이다. 일 실시양태에서, 텔루륨 전구체는 하기 화학식 I 내지 IV 중 하나를 갖는 전구체를 포함한다:

[0040] - $(XR_1R_2R_3)Te(XR_4R_5R_6)$ (I)

[0041] - $(-(R_1R_2X)_nTe-)_y$ (IIa)

[0042] - $(-(R_1R_2X)_nTe(XR_3R_4)_m-)_y$ (IIb)

[0043] - $(-(R_1R_2X)_nTe(XR_3R_4)_mTe-)_y$ (IIc)

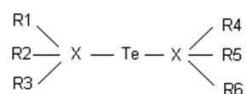
[0044] - $Te(XNR_1CR_2R_3CR_4R_5NR_6)$ (III)

[0045] - $Te(XNR_1CR_2=CR_3NR_4)$ (IV)

[0046] 상기 식들에서, R₁₋₆ 각각은 독립적으로 H, C1-C6 알킬, C1-C6 알콕시, C1-C6 알킬실릴, C1-C6 퍼플루오로카본, C1-C6 알킬실록시, C1-C6 알킬아미노, 알킬실릴아미노 및 아미노아미도 중에서 선택되고; X는 탄소, 규소 또는 게르마늄이고; n 및 m은 0, 1 및 2로부터 선택된 정수이고; 화학식 IIa 및 IIb에서, y는 2, 3 및 4로부터 선택된 정수이고; 화학식 IIc에서, y는 1, 2 및 3으로부터 선택된 정수이다.

[0047] 텔루륨 전구체가 화학식 I를 갖는 실시양태에서, 전구체는 선형이고, 다음과 같이 개략적으로 나타낼 수 있다:

<화학식 I>



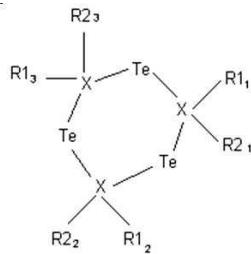
[0049]

[0050] 화학식 I에 의해 커버되는 전구체의 예로는 $Te(GeMe_3)_2$; $Te(GeEt_3)_2$; $Te(Ge iPr_3)_2$; $Te(GetBu_3)_2$; $Te(GetBuMe_2)_2$; $Te(SiMe_3)_2$; $Te(SiEt_3)_2$; $Te(Si iPr_3)_2$; $Te(Si tBu_3)_2$; $Te(Si tBuMe_2)_2$; $Te(Ge(SiMe_3)_3)_2$; $Te(Si(SiMe_3)_3)_2$;

$\text{Te}(\text{GeMe}_3)(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)$; 및 $\text{Te}(\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3)_2$ 를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 텔루륨 전구체가 화학식 IIa를 갖는 실시양태에서, 전구체는 시클릭이고, $y=3$ 및 $n=1$ 인 경우 다음과 같이 개략적으로 나타낼 수 있다:

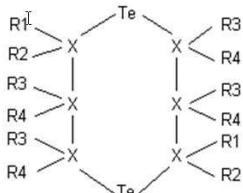
[0052] <화학식 IIa>



[0053]

[0054] 텔루륨 전구체가 화학식 IIb를 갖는 실시양태에서, 전구체는 시클릭이고, $y=2$, $n=1$ 및 $m=2$ 인 경우 다음과 같이 개략적으로 나타낼 수 있다:

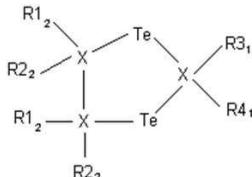
[0055] <화학식 IIb>



[0056]

[0057] 텔루륨 전구체가 화학식 IIc를 갖는 실시양태에서, 전구체는 시클릭이고, $y=1$, $n=2$ 및 $m=1$ 인 경우 다음과 같이 개략적으로 나타낼 수 있다:

[0058] <화학식 IIc>



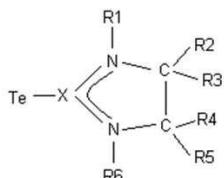
[0059]

[0060] 화학식 IIa, IIb 및 IIc에 의해 커버되는 전구체의 예로는 $((\text{GeMe}_2)\text{Te}-)_3$; $((\text{GeEt}_2)\text{Te}-)_3$; $((\text{GeMeEt})\text{Te}-)_3$; $((\text{GeiPr}_2)\text{Te}-)_4$; $((\text{SiMe}_2)\text{Te}-)_3$; $((\text{SiEt}_2)\text{Te}-)_3$; $((\text{SiMeEt})\text{Te}-)_3$; $((\text{Si iPr}_2)\text{Te}-)_4$; $((\text{GeMe}_2)_2\text{Te}(\text{GeMe}_2)_2\text{Te}-)$; $((\text{GeMe}_2)_3\text{Te}-)_2$; $((\text{SiMe}_2)_3\text{Te}-)_2$; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_2\text{TeGeMe}_2-$; 및 $\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{GeMe}_2\text{TeGeMe}_2-$ 를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0061]

텔루륨 전구체가 화학식 III을 갖는 실시양태에서, 전구체는 다음과 같이 개략적으로 나타내질 수 있다:

[0062] <화학식 III>

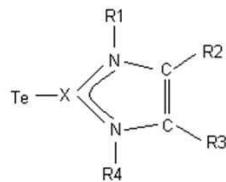


[0063]

[0064] 텔루륨 전구체가 화학식 IV를 갖는 실시양태에서, 전구체는 다음과 같이 개략적으로 나타내질 수 있다:

[0065]

<화학식 IV>



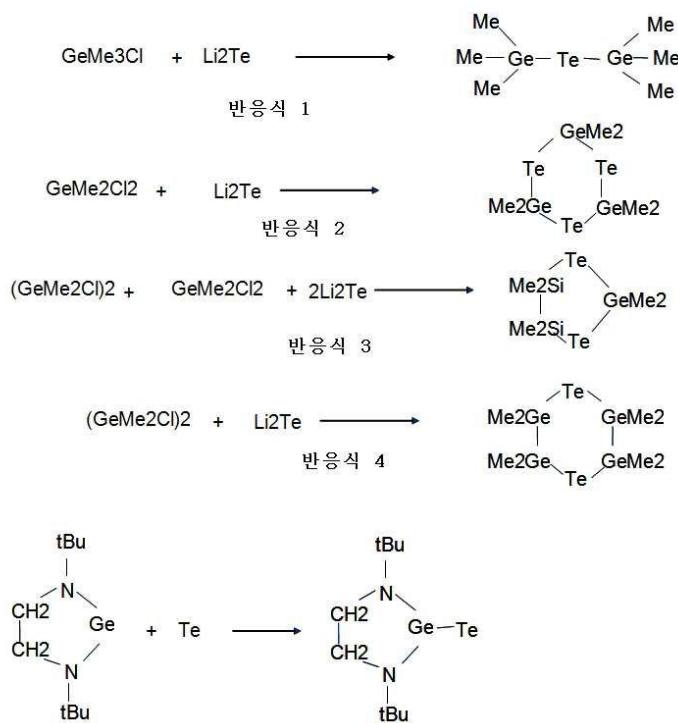
[0066]

[0067]

화학식 III 및 IV에 의해 커버되는 전구체의 예로는 $\text{Te}(\text{GeNtBuCH}_2\text{CH}_2\text{NtBu})$; $\text{Te}(\text{GeNtBuCH=CHNtBu})$; $\text{Te}((\text{GeNtBuCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NtBu})$; $\text{Te}(\text{SiNtBuCH}_2\text{CH}_2\text{NtBu})$; $\text{Te}(\text{SiNtBuCH=CHNtBu})$; 및 $\text{Te}((\text{SiNtBuCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NtBu})$ 를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0068]

본 발명에 따른 텔루륨 전구체의 실시양태는 다양한 방식으로 합성될 수 있다. 텔루륨 전구체의 합성 예로는 하기 도시된 바와 같은 합성 반응식 1 내지 5를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0069]

당업자에게 공지된 임의의 증착 방법을 사용하여 개시된 전구체를 증착시켜 박막을 형성할 수 있다. 적합한 증착 방법으로는 비체한적으로 통상적인 CVD, 원자층 증착 (ALD), 및 펄스화 화학 증착 (P-CVD)을 들 수 있다. 일부 실시양태에서, 열적 CVD 증착이 바람직하다.

[0071]

일 실시양태에서, 증기 형태의 전구체가 반응기로 도입된다. 증기 형태의 전구체는 통상적인 기화 단계, 예컨대 직접 기화, 증류를 통해 액체 전구체 용액을 기화시키거나, 또는 불활성 기체 (예를 들어, N_2 , He , Ar 등)를 전구체 용액에 베블링시키고, 불활성 기체와 전구체 혼합물을 전구체 증기 용액으로서 반응기에 제공함으로써 생성될 수 있다. 또한, 불활성 기체를 이용한 베블링은 전구체 용액에 존재하는 임의의 용존 산소를 제거할 수 있다.

[0072]

일반적으로, 반응기는 박막이 증착될 하나 이상의 기재를 함유한다. 하나 이상의 기재는 반도체, 광전지, 플랫 패널 또는 LCD-TFT 장치 제조에 사용되는 임의의 적합한 기재일 수 있다. 적합한 기재의 예로는 비체한적으로 규소 기재, 실리카 기재, 질화규소 기재, 규소 옥시니트라이드 기재, 텅스텐 기재 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 또한, 텅스텐 또는 귀금속 (예를 들어, 백금, 팔라듐, 로듐 또는 금)을 포함하는 기재가 사용될 수 있다. 기재는 이전 제조 단계로부터 존재할 수 있는 하나 이상의 추가의 물질 층을 함유할 수 있다. 이러한 것의 예로는 유전체 층 및 전도성 층이 있다.

[0073] 반응기 또는 증착 챔버는 적어도 하나 이상의 기재가 내부에 배치된 가열된 용기일 수 있다. 반응기는 진공 펌프와 연결되어 챔버로부터 부산물이 제거될 수 있게 하거나, 반응기내의 압력이 변화 또는 조절될 수 있게 하는 출구를 갖는다. 챔버의 온도는 일반적으로 수행되는 증착 공정의 유형에 적합한 온도로 유지된다. 일부 경우에, 예를 들어 기재 자체가 직접 가열될 때, 또는 다른 에너지 공급원(예를 들어, 플라즈마 또는 무선 주파수 공급원)이 제공되어 증착을 보조할 경우, 챔버는 낮은 온도에서 유지될 수 있다. 반응기의 예로는 비제한적으로 냉벽 유형 반응기, 고온벽 유형 반응기, 단일-웨이퍼 반응기, 다중-웨이퍼 반응기 또는 전구체를 반응시켜 층을 형성하기에 적합한 조건하의 다른 유형의 증착 시스템을 들 수 있다.

[0074] 특정 공정 파라미터에 따라, 증착은 다양한 시간 동안 수행될 수 있다. 일반적으로, 필요한 특성을 갖는 필름을 생성하기 위해 요망되는 만큼 오랫동안 증착이 계속될 수 있다. 전형적인 필름 두께는 특정 증착 방법에 따라 수백 온스트롬에서 수백 마이크로미터로 다양할 수 있다.

[0075] 일부 실시양태에서, 증착 챔버는 약 100°C 초과의 온도에서 유지된다. 일부 실시양태에서, 온도는 약 100°C 내지 약 500°C, 바람직하게는 약 150°C로 유지된다. 또한, 증착 챔버내 압력은 약 1 Pa 내지 약 10^5 Pa, 바람직하게는 약 25 Pa 내지 약 10^3 Pa의 압력으로 유지된다.

[0076] 또한, 일부 실시양태에서, 환원 기체가 반응 챔버에 도입된다. 환원 기체는 수소; 암모니아; 실란; 디실란; 트리실란; 수소 라디칼; 및 이들의 혼합물 중 하나일 수 있다. 증착 방식이 화학 증착일 경우, 게르마늄 전구체 및 환원 기체가 반응 챔버에 실질적으로 동시에 도입될 수 있다. 증착 방식이 원자층 증착일 경우, 게르마늄 전구체 및 환원 기체가 순차적으로 도입될 수 있으며, 일부 경우에, 전구체와 환원 기체 사이에 불활성 기체 퍼지가 도입될 수 있다.

[0077] 또한, 일부 실시양태에서, 게르마늄 및 안티몬을 함유하는 추가의 전구체가 제공되고, 기재 상에 증착될 수 있다. 게르마늄, 텔루륨 및 안티몬 함유 전구체를 제공함으로써, 칼코제나이드 유리 유형 필름, 예를 들어 GeTe-Sb₂Te₃ 또는 Ge₂Sb₂Te₅가 기재 상에 형성될 수 있다.

[0078] 전구체 및 선택적 반응물 또는 전구체가 (ALD에서와 같이) 순차적으로 또는 (CVD에서와 같이) 동시에 반응 챔버에 도입될 수 있다. 일부 실시양태에서, 반응 챔버는 전구체의 도입과 반응물의 도입 사이에 불활성 기체로 펴 정된다. 일 실시양태에서, 반응물 및 전구체를 함께 혼합하여 반응물/전구체 혼합물을 형성한 후, 혼합물 형태로 반응기에 도입할 수 있다.

[0079] 일부 실시양태에서, 전구체 증기 용액 및 반응 기체가 순차적으로 또는 동시에 반응기로 펠스될 수 있다(예를 들어, 펠스화 CVD). 전구체의 각각의 펠스는 약 0.01초 내지 약 10초, 별법으로 약 0.3초 내지 약 3초, 별법으로 약 0.5초 내지 약 2초 범위의 시간 동안 지속될 수 있다. 또한, 또 다른 실시양태에서, 반응 기체가 반응기로 펠스될 수 있다. 이러한 실시양태에서, 각각의 기체의 펠스는 약 0.01초 내지 약 10초, 별법으로 약 0.3초 내지 약 3초, 별법으로 약 0.5초 내지 약 2초 범위의 시간 동안 지속될 수 있다.

[0080] **실시예**

[0081] 본 발명의 실시양태를 추가로 예시하기 위하여 다음의 비제한적인 실시예가 제공된다. 그러나, 실시예는 모든 것을 포함하도록 의도되지 않았으며, 본원에 기재된 발명의 범위를 제한하도록 의도되지 않았다.

[0082] **실시예 1:**

[0083] 본 발명의 일부 실시양태에 따른 텔루륨 전구체의 열적 분석을 수행하였다.

[0084] 모든 열중량 분석(TGA)을 불활성 분위기하에 수행하여 분자와 공기 및 수분(증착 공정 중에 접하게 되는 동일한 분위기)의 반응을 방지하였다. 실험은 대기압에서 수행하였다.

[0085] Te(SiMe₃)₂, Te(Si₂iPr₃)₂, Te(Si₂tBuMe₂)₂, Te(Ge₂iPr₃)₂의 열중량 분석의 결과를 도 1에 도시하였다. 이러한 모든 분자가 상당한 잔류물을 남기지 않고 휘발될 수 있는 것으로 관찰되었다. 이것은 분자의 일부가 비교적 높은 온도(>300°C)에서 가열될지라도 분자의 분해가 일어나지 않았음을 입증한다. 또한, 분자의 휘발성이 이러한 TGA로부터 평가될 수 있다. Te(SiMe₃)₂는 180°C에서 완전히 증발되었기 때문에 보다 휘발성 전구체인 것으로 생각된다. Te(Si₂tBuMe₂)₂는 약 240°C에서 완전히 증발되므로 휘발성 면에서 2등으로 평가되었다. Te(Si₂iPr₃)₂ 및 Te(Ge₂iPr₃)₂는 거의 동일한 증발 패턴을 나타내고, Te(Ge₂iPr₃)₂가 약간 덜 휘발성이었는데, 이는 규소보다 무거운 게르마늄의 중량으로 인한 것일 수 있다. 이러한 모든 분자의 휘발성 및 증발 패턴은 CVD/ALD 분자의 기준

에 적합하였다.

[0086]

본 발명의 실시양태가 도시되고 기술되었지만, 본 발명의 취지 또는 교시를 벗어남 없이 당업자에 의해 그의 변형이 이루어질 수 있다. 본원에 기재된 실시양태는 단지 예시적인 것이며 제한적인 것이 아니다. 조성물 및 방법의 다수의 변형 및 변경이 본 발명의 범위내에서 가능하다. 따라서, 보호 범위는 본원에 기재된 실시양태에 제한되지 않으며, 단지 첨부된 특허청구범위에 의해서만 제한되고, 특허청구범위의 범위는 특허청구범위의 대상의 모든 등가물을 포함할 것이다.

도면

도면1

