



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0098108
(43) 공개일자 2008년11월07일

(51) Int. Cl.

C07F 5/02 (2006.01) C07F 5/06 (2006.01)
C07F 5/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0043366
(22) 출원일자 2007년05월04일
심사청구일자 2007년05월04일

(71) 출원인

(주) 큐리프

대전 유성구 용산동 585 2동 2층

(72) 발명자

심재용

대전 유성구 신성동 201-2번지 201호

양일두

대전 중구 호동 13-24번지 삼양하이츠 302호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

진용석

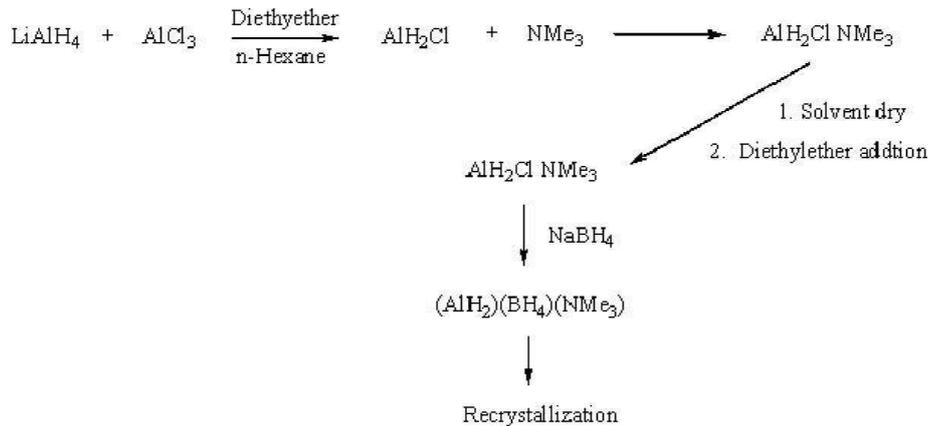
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 하이드리도 알루미늄 보로하이드라이드 트리알킬아민착물의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 반도체 소자 등의 배선재료로 쓰이는 알루미늄 금속 박막을 화학증착법에 의해 실리콘 기판상에 증착 시키는데 사용되는 유기금속 착물(이하 “전구체” 와 혼용함) 인 하이드리도 알루미늄 보로하이드라이드 트리알킬아민 착물(Hydrido aluminum borohydride trialkylamine complexes)의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

김돌

대전 유성구 송강동 청솔아파트 207동 1402호

김수봉

충북 청주시 흥덕구 모충동 249-22

이상섭

대전 대덕구 범동 유원아파트 5동 1202호

특허청구의 범위

청구항 1

- (i)수소화리튬알루미늄과 트리클로로알루미늄을 1:3의 몰비로 반응시키는 단계;
- (ii)상기 (i)단계 완료 후 트리알킬아민을 첨가하여 클로로알란아민 화합물 제조하는 단계;
- (iii) 상기 클로로알란아민 화합물에 수소화나트륨보란을 첨가하는 단계를 포함하는 하이드리도 알루미늄 보로 하이드라이드 트리알킬아민 착물(Hydrido aluminum borohydride trialkylamine complexes)의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 (i) 및 (ii) 단계에서는 용매로 에테르, 헥산 또는 벤젠 중 선택된 1종 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 하이드리도 알루미늄 보로하이드라이드 트리알킬아민 착물의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 (ii) 단계의 반응이 완료된 후 감압증류를 통하여 용매를 제거하 다시 용매를 투입하여 교반하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 하이드리도 알루미늄 보로하이드라이드 트리알킬아민 착물의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 (iii) 단계의 반응완료 후, 용매제거가 완료되면 2차 여과를 실시하고, 하이드로카본 용매로 재결정하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 하이드리드 알루미늄 보로하이드라이드 트리알킬아민 착물의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <7> 본 발명은 반도체 소자 등의 배선재료로 쓰이는 알루미늄 박막의 증착공정에 사용하고자 하는 전구체의 신규 제조방법에 관한 것으로 좀 더 상세하게는 실리콘과 같은 기판상에 형성되어 있는 확산 방지막 또는 접착막 위에 알루미늄 금속 박막층을 형성 시켜주기 위한 유기금속 전구체의 제조방법에 관한 것이다.
- <8> 반도체 산업에서의 전자 제품의 전 세계적인 수요는 급속도로 증가하고 있고 앞으로도 개인용 컴퓨터, 무선통신 용 기기, 멀티미디어 제품, 그리고 슈퍼 컴퓨터 등의 전자 제품에 대한 수요는 현재 뿐만 아니라 미래에도 전자 제품에 대한 수요는 계속 폭발적으로 증가할 것이라 예상되어진다. 전자제품의 신기술 및 재료의 개발은 반도체 집적회로와 같은 소자의 미세화, 고신뢰화, 고속화, 고기능화, 고 집적화 등을 실현 가능하게 하여 왔으며 이러한 반도체 소자의 고집적화에 따라, 각 소자 간에 전기적 신호를 전달하는 금속 배선이 미세화 되어야 했고 이런 미세한 반도체 소자를 제조하기 위해서는, 금속배선간 기생캐퍼시터를 줄여야 하기 때문에, 이를 위해 저유전률 절연막이나 저저항 금속배선의 사용이 필수적인데 특히, 저저항 금속배선공정기술은 아직 공정 및 장비상의 개선의 여지가 많아 고집적 고속 반도체 제조기술 수립에 중요한 과제로서 많은 연구가 진행되고 있다.
- <9> 현재 배선재료로 사용되는 알루미늄 또는 합금 박막은 전자 소자의 주요 배선재료일 뿐만 아니라, 거울이나 콤팩트 디스크의 제조에 필수적인 광학 코팅, 포장용으로 사용되는 금속화된 폴리머 등 여러 산업용도로 다양하게 쓰이고 있는 재료이다. (문헌 [Green and Levy 등, J. metals, 37,63 (1985)])
- <10> 상기 배선재료의 박막 제조방법으로서, RF 마그네트론 스퍼터링(Radio Frequency magnetron sputtering), 이온빔 스퍼터링(ion beam sputtering), 반응성 공-증발법(reactive co-evaporation), 금속 유기분해법(MOD, Metal Organic Decomposition), LSMCD(Liquid Source Misted Chemical Decomposition), 레이저 에이블레이션

(Laser Ablation), MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition), ALD(Atomic Layer Deposition)이 개발되었다.

- <11> 이 중에서, 유기금속 화학기상증착법(MOCVD), 원자증착법(ALD)은 기체원료, 즉, 유기금속착물(전구체)을 기화시킨 후, 화학반응을 통해 원하는 고체재료 박막을 합성하는 공정으로, 분자 수준에서 최종 박막의 형성 공정을 제어할 수 있다.
- <12> 일반적으로, 유기금속화합물의 분해온도가 낮기 때문에 저온 공정이 가능하며, 원료물질의 도입량과 수송 가스를 조절하여 박막의 조성과 증착 속도를 제어할 수 있고, 대면적 균일도(large area uniformity)가 좋아 대단위 공정에 적용할 수 있으며 기판 표면에 손상이 없이 단차 피복성(step coverage)이 우수한 박막을 얻을 수 있다. 이 때문에, MOCVD, ALD공정은 반도체 공정에서 우수한 박막 제조를 위해 관심이 집중되고 있다.
- <13> 일반적으로 요구되는 CVD 전구체의 요건으로 높은 증기압, 고순도, 낮은 온도에서의 증착, 높은 증착 속도, 고순도의 박막 증착, 취급의 용이함, 무독성, 저비용, 넓은 증착 가능 온도 등의 성질을 지녀야 한다.
- <14> 90년대 이후 배선재료에 사용된 전구체의 연구개발 및 대량생산은 주로 알킬알루미늄 전구체인 트리메틸알루미늄(trimethyl aluminum), 트리이소부틸알루미늄(triisobutylaluminum)을 사용하였다. 또한 미국과 일본에서는 그 외에 $[(CH_3)_2AlH]_3$ 디메틸알루미늄하이드라이드(Dimethyl Aluminum Hydride)와 $H_3Al:N(CH_3)_2C_2H_5$ 디메틸에틸아민알렌(Dimethylethylaminealane)도 증착공정에 사용되었다.
- <15> 상기 디메틸알루미늄하이드라이드는 높은 증기압(25℃에서 2 torr)과 상온에서 무색 액체인 전구체로 수소가스를 사용하는 증착조건에 따라 비교적 낮은 증착온도인 230℃ 근처에서 고순도의 알루미늄 박막을 증착할 수 있었다. 그러나, 어려운 제조공정 때문에 높은 가격으로 경제성이 취약하고, 점도가 높아 전구체의 전달 속도의 조절이 용이하지 않은 단점도 함께 가지고 있다.
- <16> 이를 극복하기 위해 알렌(AlH₃)계열 화합물이 알루미늄 박막용 전구체로 사용되었으며 일반적인 알킬아민알렌은 저온인 100~200℃에서 고순도 알루미늄 박막을 얻을 수 있고, 높은 증기압(25℃에서 1.5torr)에 오는 높은 증착속도와 상온에서 점성이 낮은 무색액체로 취급이 용이하다는 장점을 지니고 있다. 그러나 상기 알킬아민알렌은 상온에서 또는 증착 공정에 적용하기 위하여 30~40℃로 가열하는 경우 열적 불안정성 때문에 내부에서 서서히 분해되어 반도체 소자의 제조공정 적용 시 공정재현성의 불확실성이란 치명적인 단점을 가지고 있다.
- <17> 다양한 전구체들의 이런 단점을 보완하기 위한 무수한 연구개발을 통해 현재 반도체 공정에는 알루미늄 배선재료로 사용되는 전구체는 보란트리알킬아민알렌계의 화합물로 낮은 공정온도, 낮은 점도, 경제성 등 다른 전구체와 비교하여 우수한 특성을 나타내고 있다. 그러나 보란 트리알킬아민알렌계 전구체의 종래 제조방법으로 제조할 경우 1퍼센트에서 10퍼센트의 불순물을 포함하고 있고, 이 불순물의 제거는 굉장히 어려우며, 또한 제거를 위해 부가된 정제공정은 낮은 수율을 일으키는 주요원인으로 작용한다. 또한 저수율, 제조공정 증가는 제조비용에도 영향을 미쳐 이중고의 어려움을 가지고 있다. (문헌 [John, Glass 등, Chem. Mater 4 (1992) 530-538], [John, Ruff. Inorg. Chem. 2(1963) 515])

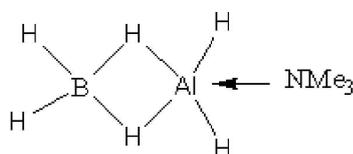
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <18> 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 트리알킬아민알렌계 전구체를 높은 순도와 수율로 생산시간 단축, 생산비용 절감할 수 있는 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- <19> 본 발명은 상기 알루미늄(Al) 금속 박막증착을 위한 종래 전구체들의 장점을 최대한 포괄하며 단점을 최대한 보완할 수 있도록 설계된 하기의 화학식 1로 정의되는 전구체의 제조방법을 제공한다.

화학식 1



- <20>
- <21> 상기 화합물의 합성은 트리클로로알루미늄과 수소화리튬알루미늄의 특정 몰비에 따라 알렌 계열의 화합물을 제

조할 수 있다.

반응식 1



<23> 상기 반응식 1에서 $n_1, n_2 = 1, 3$ 의 정수를 갖는 것이 바람직하다. $n_1 = 3, n_2 = 1$ 의 정수일 때 알란(alane, AlH_3) 제조할 수 있으며, $n_1 = 1, n_2 = 3$ 의 정수일 때 디클로로알란(dichloroalane, AlHCl_2)을 제조할 수 있으며, $n_1 = 1, n_2 = 1$ 의 정수일 때 클로로알란(chloroalane, AlH_2Cl)을 제조할 수 있다. 하기식 반응식 1에 나타난 것과 같이 트리클로로알루미늄과 수소화리튬알루미늄의 반응몰비를 정확히 알아야 원하는 화합물을 제조할 수 있다.

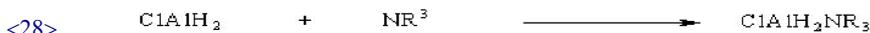
<24> 본 발명은 $n_1 = 1, n_2 = 3$ 의 정수를 갖는 제조방법을 채택하여 반응식 1 클로로알란을 제조하였다.

<25> 상기 반응식 1의 제조는 에테르, 헥산 또는 벤젠 용매에서 반응시키는 것이 바람직하며, 트리클로로알루미늄이 있는 반응용기 내에 에테르, 헥산 또는 벤젠용매를 사용하는 것이 바람직하다. 낮은 온도 하에서 수소화리튬알루미늄을 투입하여 반응을 진행시키며 반응을 통해 발생하는 부유물을 제거하고 용매제거와 정제, 재결정을 통하여 클로로알란을 제조한다.

<26> 본 발명에서 상기 반응식 1의 제조법을 응용하며 트리메틸아민을 낮은 온도하에 첨가하여 클로로알란에 비공유 전자쌍이 결합되어진 클로로알란아민 화합물 제조하게 되며, 제조된 클로로알란아민 화합물에 용매로 에테르, 헥산, 벤젠 용매 하에서 수소화나트륨보란을 첨가하여 클로로알란아민과 이온반응을 통해 보란이 클로로 대신 치환된 화합물, 즉 최종 화합물 하이드리도 알루미늄 보로하이드라이드 트리알킬아민 착물 (Hydrido aluminum borohydride trialkylamine complexes)인 전구체를 제조한다.

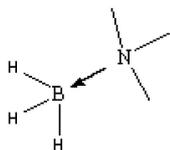
<27> 이 과정에서 반응시간과 반응온도, 버블링 시간과 정제방법 등의 제조방법에 따라서 제조하는 것이 바람직하다.

반응식 2



<29> 본 발명의 제조방법 중 중요한 단계로 불순물을 제거하는 제조단계이다. 종래 제조방법은 이 단계에서 감압증류를 진행하지 않고 다음 단계 수소화나트륨보란을 투입한다. 이 단계에서 감압증류를 하지 않고 다음 단계로 넘어가게 되면 트리메틸아민과 수소화나트륨보란과 반응이 진행하게 된다. 이 반응으로 생성되는 부산물인 화학식 2 트리메틸보레이트로가 생성하게 된다. 이 생성된 불순물의 제거는 굉장히 어려우며, 또한 제거를 위해 부가된 정제공정은 낮은 수율을 일으키는 주요원인으로 작용한다.(문헌 [John, Glass 등, Chem. Mater 4 (1992) 530-538], [John, Ruff. Inorg. Chem. 2(1963) 515])

화학식 2



<30> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 실시예는 예시적인 기재일뿐 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것을 아니다.

<31> **비교예: 하이드리도 알루미늄 보로하이드라이드 트리알킬아민 착물 (Hydrido aluminum borohydride trialkylamine complexes) 제조방법**

<32> 트리클로로알루미늄(9912.18그램)을 반응기에 투입하고 헥산 용매(60리터)로 희석시켰다. 이때 반응기 내부 온도는 -30°C 내지 -10°C 로 유지하고 무수 에테르 용매(87리터)를 천천히 투입하였다. 희석과 동시에 온도가 천천히 상승된다. 내부 온도는 항상 -10°C 를 유지시켰다. 상기 무수에테르 용매의 투입이 종료되면 수소화리튬알루미늄(3026그램)을 천천히 투입하였다. 용매 투입과정과 마찬가지로 온도가 상승하게 된다. 이때 항상 내부 온도를 -10°C 를 유지시키며 천천히 투입하면서 교반시켰다. 하얀색 고체가 생성되며, 투입이 완료되면 온도를 상승

시켜 30℃를 유지시키고, 교반속도를 조절하며 24시간 동안 교반하였다. 24시간의 교반과정이 끝나면 교반하면서 반응기 내의 온도를 -10℃로 내린 다음 트리메틸아민(9473그램)의 무게를 확인하면서 반응기내에 천천히 투입하면서 반응시켰다. 이때 트리알킬아민은 자극적인 냄새를 발생하므로 주의해야 하며, 투입이 완료되면 25℃로 온도를 상승시킨 후 24시간동안 일정 교반속도로 교반시켰다. 24시간 후 교반을 진행하면서 반응기 내부의 온도를 10℃로 유지하고 수소화나트륨(6063그램)을 천천히 투입하였다. 투입이 완료되면 10시간 동안 30℃를 유지하면서 교반시켰다. 여과장치를 사용하여 여과하고 여과된 용액을 감압증류하여 용매를 제거하였다. 용매 제거가 완료되면 일반적인 정제 장치를 사용하여 감압증류를 하게 된다. 감압 증류는 43도 1.3기압에서 증류를 하게 되며 1차 2차의 증류 과정을 걸치게 되면 최종 화합물 하이드리드 알루미늄 보로하이드라이드 트리알킬아민 착물 (Hydrido aluminum borohydride trialkylamine complexes)를 제조하였다. 순도는 99.99%이며, 65%의 수득을 얻었다.

<34> **실시예: 하이드리드 알루미늄 보로하이드라이드 트리알킬아민 착물 (Hydrido aluminum borohydride trialkylamine complexes) 제조방법**

<35> 트리클로로알루미늄(9912.18그램)을 반응기에 투입하고 hexan 용매(60리터)로 희석시켰다. 이때 반응기 내부 온도는 -30℃ 내지 -10℃로 유지하고 무수 에테르 용매(87리터)를 천천히 투입하였다. 희석과 동시에 온도가 천천히 상승된다. 내부 온도는 항상 -10℃를 유지시켰다. 상기 무수에테르 용매의 투입이 종료되면 수소화리튬알루미늄(3026그램)을 천천히 투입하였다. 용매 투입과정과 마찬가지로 온도가 상승하게 된다. 이때 항상 내부 온도를 -10℃를 유지시키며 천천히 투입하면서 교반시켰다. 하얀색 고체가 생성되며, 투입이 완료되면 온도를 상승시켜 30℃를 유지시키고, 교반속도를 조절하며 24시간 동안 교반하였다. 24시간 후 교반이 진행되는 동안 반응기 내의 온도를 -10℃로 내린 다음 트리메틸아민(9473그램)의 무게를 확인하면서 반응기내에 천천히 투입하면서 반응시켰다.

<36> 이때 트리알킬아민은 자극적인 냄새를 발생하므로 주의해야 하며, 투입이 완료되면 25℃로 온도를 상승시킨 후 24시간동안 일정 교반속도로 교반시켰다. 24시간 후 교반이 진행되는 동안 온도를 30℃를 유지하면서 감압증류를 통하여 용매를 제거하고 다시 무수 디에틸에테르용매를 섞어 투입하여 교반하는 것이 바람직하다. (이 용매를 제거하는 단계가 초고순도의 화합물을 합성하기 위한 중요한 공정 중에 하나이다.)

<37> 반응기 내부의 온도를 10℃로 유지하고 수소화나트륨(6063그램)을 천천히 투입하였다. 투입이 완료되면 18시간 동안 30℃를 유지하면서 교반시켰다. 여과장치를 사용하여 여과하고 여과된 용액을 감압증류하여 용매를 제거하였다. 용매 제거가 완료되면 2차 여과를 실시하였다. 여과 완료 후 하이드로카본 용매로 재결정하여 하이드리드 알루미늄 보로하이드라이드 트리알킬아민 착물 (Hydrido aluminum borohydride trialkylamine complexes)를 제조하였다. 순도는 99.9999%이며, 85%이상의 수득을 얻었다.

발명의 효과

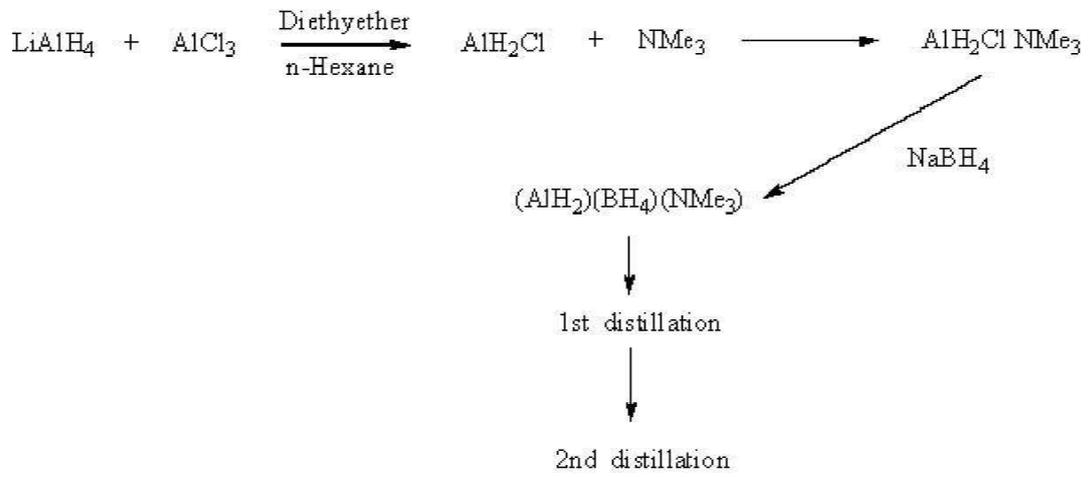
<38> 이상에서와 같이 본 발명에 의한 제조방법은 높은 순도와 수득율 및 생산 공정단축과 생산 비용절감의 이중효과를 얻을 수 있다. 낮은 비용, 높은 순도로 소자업체에 공급함으로써 보다 효율적인 공정을 수행할 수 있다.

도면의 간단한 설명

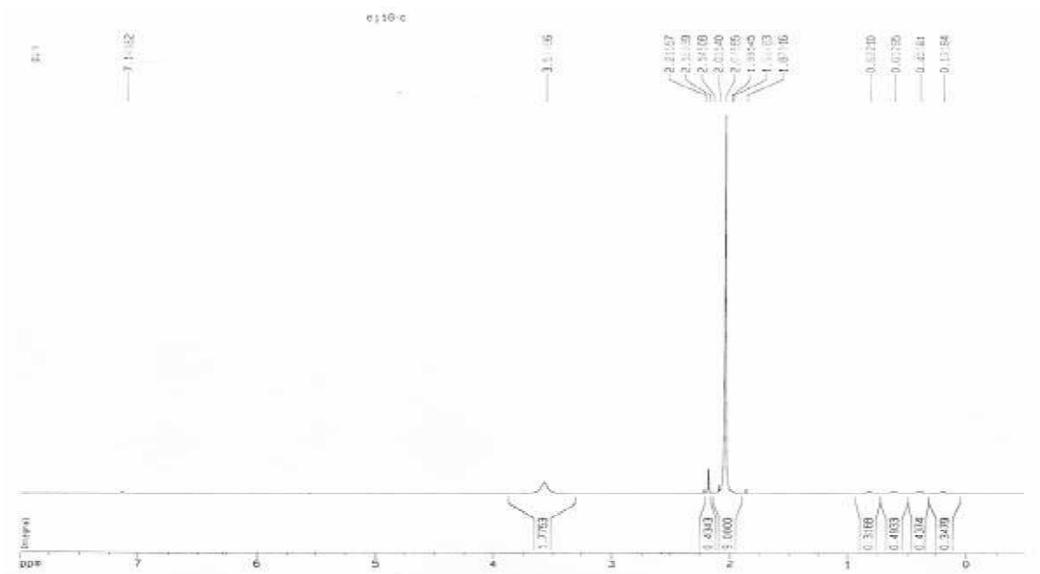
- <1> 도 1은 종래 제조방법의 공정 개략도이다.
- <2> 도 2는 종래 방법으로 제조한 화합물의 NMR 그래프이다.
- <3> 도 3은 종래 방법으로 제조한 화합물의 수득율과 순도를 나타낸 표이다.
- <4> 도 4는 본 발명의 제조방법에 따른 공정 개략도이다.
- <5> 도 5는 본 발명의 신규 제조방법을 통해 제조한 화합물의 NMR 그래프이다.
- <6> 도 6은 본 발명의 실시예를 통해 제조한 화합물의 수득율과 순도를 나타내었다.

도면

도면1



도면2



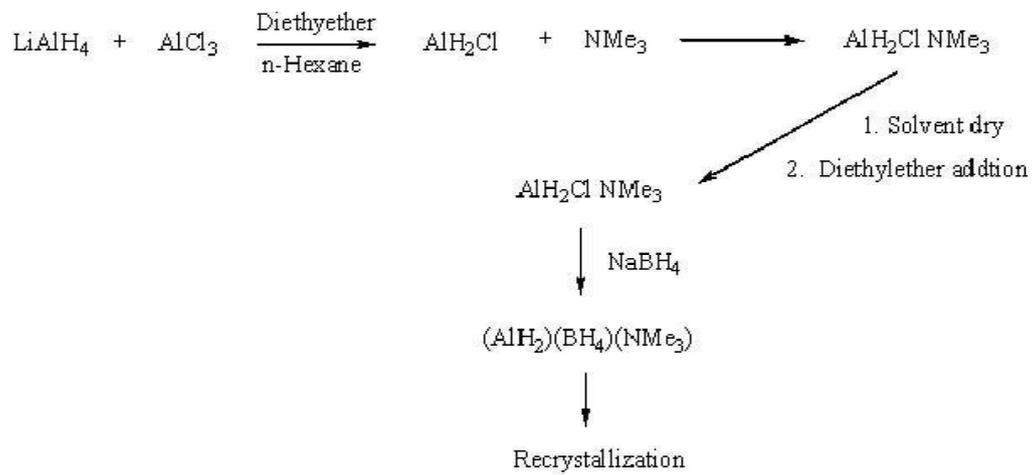
도면3

1. Yield : 65%

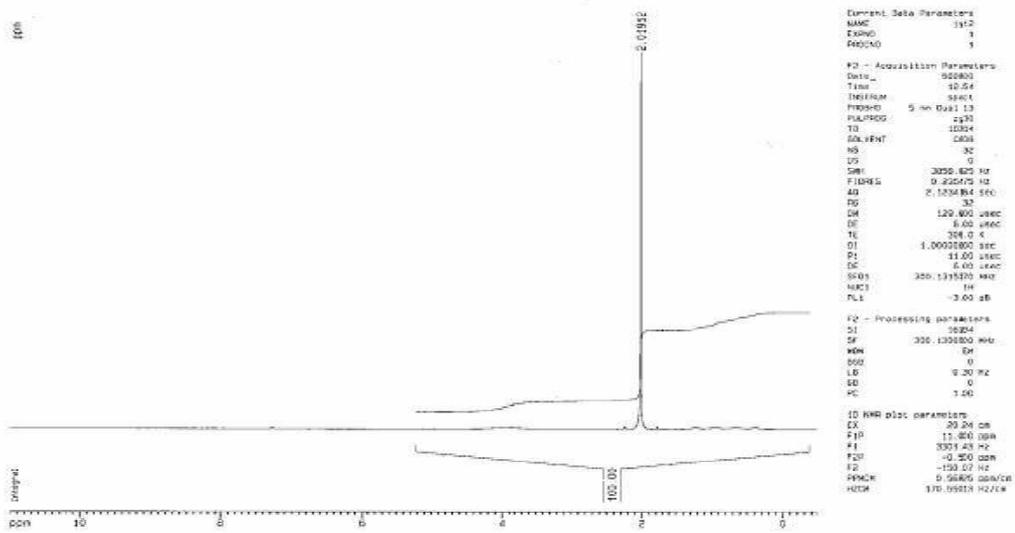
2. Purity : 99.99%

Element	Actual values	Element	Actual values	Element	Actual values
Ag	0.4ppm	K	46.0ppm	Pt	0.5ppm
Fe	0.5ppm	Li	0.4ppm	Rh	0.5ppm
As	0.5ppm	Mo	0.5ppm	Se	1.0ppm
Au	0.5ppm	Na	30.0ppm	Sn	0.5ppm
Ba	0.1ppm	Nb	0.5ppm	Tb	0.5ppm
Co	0.05ppm	Ni	0.5ppm	Ti	0.2ppm
Cr	0.4ppm	P	0.5ppm	W	0.5ppm

도면4



도면5



도면6

1. Yield : 85%
2. Purity : 99.9999%

Element	Actual values	Element	Actual values	Element	Actual values
Ag	0.4ppm	In	0.5ppm	Pt	0.5ppm
As	0.5ppm	Li	0.4ppm	Rh	0.4ppm
Au	0.5ppm	Mo	0.1ppm	Sn	0.5ppm
Ba	0.1ppm	Na	0.5ppm	Tb	0.5ppm
Co	0.1ppm	Nb	0.5ppm	Ti	0.5ppm
Cr	0.05ppm	Ni	0.5ppm	W	0.1ppm
Fe	0.4ppm	P	0.5ppm	Zn	0.5ppm