(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월18일
(11) 등록번호 10-2730710
(24) 등록일자 2024년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/18 (2006.01) *C07F 15/00* (2024.01)
C23C 16/455 (2006.01) *H01L 21/285* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/18 (2013.01)
C07F 15/0046 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7022606
(22) 출원일자(국제) 2021년01월28일
심사청구일자 2022년07월01일
(85) 번역문제출일자 2022년07월01일
(65) 공개번호 10-2022-0109446
(43) 공개일자 2022년08월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/002933
(87) 국제공개번호 WO 2021/153639
국제공개일자 2021년08월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-014851 2020년01월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150038596 A*
KR1020210094035 A*
KR1020200083581 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다나카 기킨조쿠 고교 가부시키가이샤
일본국 도쿄 지요다쿠 마루노우치 2쵸메 7-3
(72) 발명자
하라다 료스케
일본 3004247 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 22반지 다나카 기킨조쿠 고교 가부시키가이샤 츠쿠바지교오쇼 내
츠가와 도모히로
일본 3004247 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 22반지 다나카 기킨조쿠 고교 가부시키가이샤 츠쿠바지교오쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 이성훈, 김명곤

전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 정석환

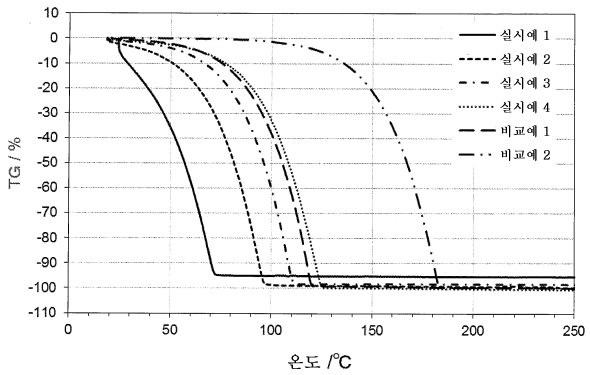
(54) 발명의 명칭 **유기 루테늄 화합물을 포함하는 화학 증착용 원료 및 해당 화학 증착용 원료를 사용한 화학 증착법**

(57) 요 약

본 발명은, 화학 증착법에 의해 루테늄 박막 또는 루테늄 화합물 박막을 제조하기 위한 유기 루테늄 화합물 원료에 관한 것이다. 이 유기 루테늄 화합물은, 2가의 루테늄에, 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)와 3개의 카르보닐 배위자가 배위한, 하기 화학식 1의 식으로 나타내어지는 유기 루테늄 화합물이다. 화학식 1에 있어서, 트리메틸렌

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도6

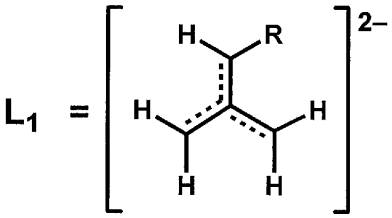


메탄계 배위자 L_1은, 하기 화학식 2의 식으로 나타내어진다.

[화학식 1]

$$RuL_1(CO)_3$$

[화학식 2]



(상기 식 중, 배위자 L_1의 치환기 R은, 수소 또는 소정의 탄소수의 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아미노기 중 어느 것임)

(52) CPC특허분류
C23C 16/45553 (2013.01)
H01L 21/28556 (2013.01)
H01L 21/28568 (2013.01)

(72) 발명자
오오타케 시게유키
일본 3004247 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 22반지 다나카 기킨조쿠 고교 가부시키가이샤 츠쿠바지교 오쇼 내
이와이 데루히사
일본 3004247 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 22반지 다나카 기킨조쿠 고교 가부시키가이샤 츠쿠바지교 오쇼 내
이 승준
일본 3004247 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 22반지 다나카 기킨조쿠 고교 가부시키가이샤 츠쿠바지교 오쇼 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

화학 증착법에 의해 루테늄 박막 또는 루테늄 화합물 박막을 제조하기 위한 화학 증착용 원료에 있어서,

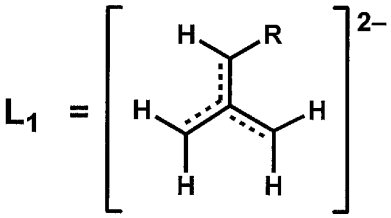
2가의 루테늄에, 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)와 3개의 카르보닐 배위자가 배위한, 하기 화학식 1의 식으로 나타내어지는 유기 루테늄 화합물을 포함하는 화학 증착용 원료.

[화학식 1]

$$RuL_1(CO)_3$$

상기 화학식 1에 있어서, 트리메틸렌메탄계 배위자 L_1은, 하기 화학식 2의 식으로 나타내어진다.

[화학식 2]



(상기의 화학식 1의 식 중, 배위자 L_1의 치환기 R은, 수소, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 3 이상 9 이하의 환상 알킬기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알케닐기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알키닐기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 아미노기, 탄소수 6 이상 9 이하의 아릴기 중 어느 것임)

청구항 2

제1항에 있어서,

배위자 L_1의 치환기 R이, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기 또는 네오펜틸기 중 어느 것인 화학 증착용 원료.

청구항 3

유기 루테늄 화합물을 포함하는 원료를 기화하여 원료 가스로 하고, 상기 원료 가스를 반응 가스와 함께 기판 표면에 도입하면서 가열하는 루테늄 박막 또는 루테늄 화합물 박막의 화학 증착법에 있어서,

상기 원료로서 제1항 또는 제2항에 기재된 화학 증착용 원료를 사용하고, 상기 반응 가스로서 환원성 가스를 사용하는 화학 증착법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제3항에 있어서,

환원성 가스는, 수소, 암모니아, 히드라진, 포름산, 알코올 중 어느 것의 가스인 화학 증착법.

청구항 6

유기 루테늄 화합물을 포함하는 원료를 기화하여 원료 가스로 하고, 상기 원료 가스를 반응 가스와 함께 기판 표면에 도입하면서 가열하는 루테늄 박막 또는 루테늄 화합물 박막의 화학 증착법에 있어서,

상기 원료로서 제1항 또는 제2항에 기재된 화학 증착용 원료를 사용하고, 상기 반응 가스로서 산화성 가스 또는 산소 함유 반응제의 가스를 사용하는 화학 증착법.

청구항 7

제6항에 있어서,

산화성 가스는, 산소, 오존 중 어느 것의 가스이며, 산소 함유 반응제의 가스는, 물, 알코올 중 어느 것의 가스인 화학 증착법.

청구항 8

제3항에 있어서,

성막 온도를 150℃ 이상 350℃ 이하로 하는 화학 증착법.

청구항 9

제6항에 있어서,

성막 온도를 150℃ 이상 350℃ 이하로 하는 화학 증착법.

발명의 설명

기 술 분 야

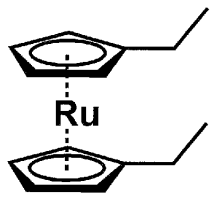
[0001] 본 발명은 화학 증착법(화학 기상 증착법(CVD법), 원자층 퇴적법(ALD법))에 의해 루테늄 박막 또는 루테늄 화합물 박막을 제조하기 위한 유기 루테늄 화합물을 포함하는 화학 증착용 원료에 관한 것이다. 상세하게는, 분해 온도가 낮고, 적당한 열안정성을 갖는 화학 증착용 원료에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] DRAM, FERAM 등의 반도체 디바이스의 배선·전극 재료로서 루테늄 또는 루테늄 화합물을 포함하는 박막이 사용되고 있다. 이들 박막의 제조법으로서는, CVD법(화학 기상 증착법), ALD법(원자층 퇴적법) 등의 화학 증착법이 적용되어 있다. 이러한 화학 증착법에서 사용되는 원료(전구체)로서, 많은 유기 루테늄 화합물이 종래부터 알려져 있다.

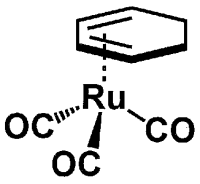
[0003] 화학 증착용 원료로서의 유기 루테늄 화합물로서는, 예를 들어, 특허문헌 1에는 환상 디에닐인 시클로펜타디에닐 또는 그의 유도체가 배위하는, 화학식 1에 나타내는 비스(에틸시클로펜타디에닐)루테늄(II)이 개시되어 있다. 이 유기 루테늄 화합물은, 비교적 오래 전부터 화학 증착용의 원료 화합물로서 알려져 있다.

[0004] [화학식 1]

[0005] 

[0006] 또한, 시클로헥사디에닐과 카르보닐을 배위자로 하는, 화학식 2의 (1,3-시클로헥사디엔)트리카르보닐루테늄도 화학 증착용 원료로서의 유기 루테늄 화합물로서 유용하다(특허문헌 3, 비특허문헌 1).

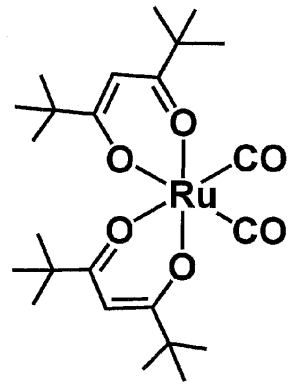
[0007] [화학식 2]



[0008]

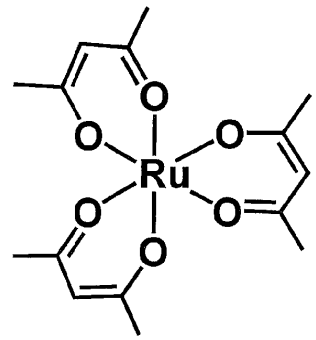
[0009] 또한, 루테늄에 배위하는 배위자로서, β-디케토나토 배위자가 적용되는 유기 루테늄 화합물도 유용하다. 예를 들어, 특허문헌 2에는, 테트라메틸헵탄디오나토와 카르보닐이 배위하는, 화학식 3으로 나타내는 디카르보닐-비스(테트라메틸헵탄디오나토)루테늄이나 β-디케토나토 배위자로서 3개의 아세틸아세토나토가 배위하는 화학식 4로 나타내는 트리스(아세틸아세토나토)루테늄도 알려져 있다. 또한, 특허문헌 4에는 화학식 5로 나타내는 디카르보닐-비스(5-메틸-2,4-헥산디케토나토)루테늄이 개시되어 있다.

[0010] [화학식 3]



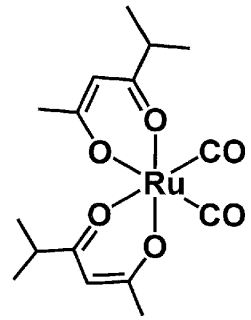
[0011]

[0012] [화학식 4]



[0013]

[0014] [화학식 5]



[0015]

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2000-281694호 공보

(특허문헌 0002) 미국 특허 제6303809호 공보

(특허문헌 0003) 미국 특허 제5962716호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2012-006858호 공보

비특허문헌

[0017] (비특허문헌 0001) Materials Research Society Symposium B-Materials, Processes, Intergration and Reliability in Advanced Interconnects for Micro- and Nanoelectronics, 2007, 990. 0990-B08-01

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 화학 증착용의 유기 루테늄 화합물에 요구되는 특성으로서는, 지금까지는 루테늄 박막 형성의 가부・효율성이나 원료로서의 취급성 등의, 박막 형성에 있어서의 기본적 특성이 주체였다. 화학 증착법에서는, 원료 화합물을 기화하여 원료 가스로 하고, 이를 기판에 수송하여 기판 상에서 분해하여 박막을 형성하는 방법이다. 이 프로세스에 있어서는, 원료 화합물의 신속한 기화가 필요하므로, 용이하게 기화하여 원료 가스가 되는 증기압이 높은 기화 특성을 갖는 화합물이 적합하다고 여겨졌다.

[0019] 그러나, 각종 반도체 디바이스에 있어서의 전극・배선의 고밀도화나 고정밀화에 수반하여, 화학 증착용 원료가 되는 유기 루테늄 화합물에 요구되는 특성도 다양해지고 있다.

[0020] 이 요구 특성으로서 예로 들 수 있는 것 중 하나가, 성막 공정에서 사용할 수 있는 반응 가스의 적용 범위의 확충이다. 유기 루테늄 화합물은, 가열에 의해 분해하므로, 단독으로도 루테늄을 석출하는 것은 가능하다. 단, 적절한 성막 온도에서 화합물을 분해하고 성막 속도를 확보하기 위해, 원료와 함께 반응 가스를 도입하는 것이 일반적이다. 그리고, 이 반응 가스로서 산소가 사용되는 경우가 많다. 그러나, 차세대의 반도체 디바이스에 있어서는, 박막 및 그 하지인 기판의 산화 방지가 요구되고 있다. 화학 증착법에 의한 성막 시에 박막이나 기판이 산화되는 것을 방지하기 위해서는, 수소 등의 환원성 가스를 반응 가스로서 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 수소 등의 환원성 가스 하에서도 높은 반응성을 갖는 유기 루테늄 화합물이 요구된다.

[0021] 상기한 종래의 유기 루테늄 화합물은, 기본적인 요구 특성은 충족하고 있지만, 반응 가스의 적용 범위의 확충이나 열적 안정성에 관한 요구에 대한 대응이 곤란하다. 예를 들어, 화학식 1의 유기 루테늄 화합물은, 증기압이 높은 데다가, 상온에서 액체 상태에 있기 때문에 취급성이 우수하고, 지금까지의 성막 조건 하에서는 유용성이 있는 유기 루테늄 화합물이었다. 그러나, 이 유기 루테늄 화합물은, 산소를 반응 가스로서 사용하는 것이 필수적이며, 기판의 산화 방지의 요구에 따를 수는 없다.

[0022] 상기 화학식 2의 유기 루테늄 화합물은, 고증기압의 화합물이므로, 종래의 성막 조건 하에서는 적합한 화합물이다. 게다가, 이 유기 루테늄 화합물은, 반응 가스로서 수소 가스를 사용할 수도 있다. 그러나, 이 유기 루테늄 화합물의 경우, 수소 가스와의 반응성이 충분하지 않고, 열적 안정성의 문제도 있다. 열적 안정성이 낮은 화합물은, 기판 표면 이외에서 화합물의 분해가 발생하여, 원료를 안정적으로 공급하는 것이 곤란하고, 수율이 나쁘고 취급성에도 떨어진다. 이 때문에, 적절하게 높은 열적 안정성의 유기 루테늄 화합물이 요구되고 있다.

[0023] 상기의 화학식 3, 화학식 4 및 화학식 5의 유기 루테늄 화합물에 대해서는, 반응 가스의 선택지가 비교적 광범위하며, 수소 가스도 일단은 사용 가능하다고 되어 있다. 단, 이들 유기 루테늄 화합물은, 배위자인 β-디케토나토 배위자의 구조 중에 산소 원자가 포함되고, 이 산소 원자가 금속 원자인 루테늄에 직접 배위하고 있다. 산소 원자가 루테늄 원자에 직접 배위하는 β-디케토나토 배위자를 포함하는 유기 루테늄 화합물은, 수소 가스와의 반응성이 충분하지 않고, 배위자 중의 산소 원자가 루테늄 박막에 혼입되는 경우가 있다. 반응 가스로서

산소를 사용하는 경우도, 산소가 루테늄 박막에 혼입되는 경우가 있다. 루테늄 박막에 대한 산소의 혼입에 대해서는, 특허문헌 2 중에서도 언급되어 있고, 루테늄 박막 중에 산소가 3% 정도 포함되어 있는 것이 밝혀져 있다. 루테늄 박막 중에 혼입된 산소는, 비저항의 증가 등, 전극 재료 특성에 영향을 미치는 경우가 있다. 또한, 이들 유기 루테늄 화합물은, 실제로는 수소 가스와의 반응성이 충분하다고 할 수는 없으므로, 수소 가스 하에서의 효율적인 성막에는 적합하지 않다. 그 때문에, 화학식 3, 화학식 4 및 화학식 5의 유기 루테늄 화합물에 의한 성막에서도, 산소 가스가 사용되는 경우가 많다.

[0024] 이상과 같이, 지금까지의 유기 루테늄 화합물을 포함하는 화학 증착용 원료는, 다양화하는 요구 특성에 대하여 반드시 대응할 수 있는 것은 아니다. 따라서 본 발명은 기화 특성이나 취급성 등의 화학 증착용 원료로서의 기본 특성에 대하여 중시하면서, 수소 가스 등의 환원성 가스에 대해서도 적합한 반응성을 가짐과 함께, 적절한 열적 안정성을 갖는 유기 루테늄 화합물을 제공한다.

과제의 해결 수단

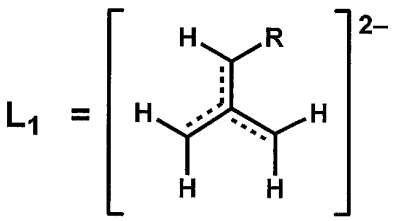
[0025] 상기 과제를 해결하는 본 발명은, 화학 증착법에 의해 루테늄 박막 또는 루테늄 화합물 박막을 제조하기 위한 화학 증착용 원료에 있어서, 2가의 루테늄에, 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)와 3개의 카르보닐 배위자가 배위한, 하기의 화학식 6의 식으로 나타내어지는 유기 루테늄 화합물을 포함하는 화학 증착용 원료이다.

[0026] [화학식 6]

[0027] $$RuL_1(CO)_3$$

[0028] 상기 화학식 6에 있어서, 트리메틸렌메탄계 배위자 L_1은, 하기의 화학식 7의 식으로 나타내어진다.

[0029] [화학식 7]

[0030] 

[0031] (상기의 화학식 7의 식 중, 배위자 L_1의 치환기 R은, 수소, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 3 이상 9 이하의 환상 알킬기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알케닐기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알키닐기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 아미노기, 탄소수 6 이상 9 이하의 아릴기 중 어느 것임)

[0032] 본 발명에 관한 화학 증착용 원료를 구성하는 유기 루테늄 화합물은, 배위자로서 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)를 적용하는 점에 있어서 특징을 갖는다. 본 발명에 있어서, 트리메틸렌메탄계 배위자란, 트리메틸렌메탄(η^4-메틸렌-1,3-프로판디일)을 포함하는 배위자 및 트리메틸렌메탄에 치환기가 도입된 트리메틸렌메탄 유도체를 포함하는 배위자이다. 종래의 화학 증착용의 유기 루테늄 화합물의 배위자에 대해, 트리메틸렌메탄계 배위자는 이하와 같은 이점을 갖는다.

[0033] 트리메틸렌메탄계 배위자의 기본이 되는 트리메틸렌메탄은, 탄소와 수소를 포함하는 탄소 골격이 적은 3좌 배위자이다. 그 때문에, 이 배위자는, 루테늄 박막에 있어서 불순물이 될 수 있는 원소를 포함하고 있지 않다. 특히, 트리메틸렌메탄계 배위자는, β-디케토나토 배위자와는 달리, 루테늄에 직접 배위할 수 있는 산소 원자를 포함하지 않는다. 그리고, 후술한 바와 같이 수소 가스와의 반응성이 양호하므로, 루테늄 박막에 대한 산소 혼입이나 하지 기판의 산화가 발생하기 어렵게 되어 있다. 본 발명에 따르면, 피막에 대한 산소 혼입이나 기판의 산화를 억제하여, 고품질의 루테늄 박막을 성막할 수 있다.

[0034] 또한, 트리메틸렌메탄계 배위자는, 2가의 루테늄에 배위하는 배위자이다. 이에 반해, 상기의 화학식 2의 헥사

디엔 등의 배위자는, 0가의 루테늄에 배위하는 배위자이다. 여기서, 2가의 루테늄에 의해 구성되는 착체는, 0가의 루테늄으로 구성되는 착체와 대비했을 때 배위자와 결합력이 높아지는 경향이 있다. 따라서, 본 발명에 관한 유기 루테늄 화합물은, 열안정성이 적절하게 높은 화합물이다.

[0035] 그리고, 고원자가(2가)의 루테늄을 포함하는 유기 루테늄 화합물은, 수소 가스와의 반응성이 종래 기술보다도 향상되어 있다. 따라서, 본 발명에 관한 유기 루테늄 화합물은, 반응 가스로서 수소 등의 환원성 가스를 적용할 수 있다.

[0036] 본 발명에 관한 유기 루테늄 화합물은, 이상과 같은 착체의 구조적 이점 및 수소 등의 환원성 분위기에 있어서의 높은 반응성을 획득함으로써, 기판 및 루테늄 박막의 품질 문제를 해결한다. 그리고, 적당한 열안정성의 확보에 의해 손실이 없는 효율적인 성막을 가능하게 한다.

[0037] 또한, 본 발명에 관한 유기 루테늄 화합물은, 고증기압이라고 하는, 화학 증착용 원료에 전제적으로 요구되는 특성도 양호하다. 유기 루테늄 화합물의 증기압은, 배위자의 분자량에 대응하는 경향이 있다. 트리메틸렌메탄계 배위자는, 탄소 골격이 적은 저분자량의 배위자이다. 그리고, 트리메틸렌메탄계 배위자와 함께 루테늄에 배위하는 카르보닐 배위자도 저분자량이기 때문에, 증기압이 높아 기화하기 쉬운 화합물이다.

[0038] 이상과 같은 많은 이점을 갖는 본 발명에 관한 화학 증착용 원료가 되는 유기 루테늄 화합물에 대해서 상세하게 설명한다. 이하, 중심 금속인 루테늄(2가)에 배위하는 배위자(트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)와 카르보닐 배위자)에 관한 설명과 본 발명에 관한 유기 루테늄 화합물의 구체예 등에 대해서 설명한다.

[0039] (A) 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)

[0040] 본 발명에서 적용하는 유기 루테늄 화합물은, 배위자로서 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)를 적용하는 것을 특징으로 한다.

[0041] 본 발명에 있어서, 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)로서 트리메틸렌메탄을 적용하는 것은, 이미 설명한 대로, 트리메틸렌메탄은 화학 증착용 원료의 구성 요소로서 바람직한 특성을 복수 구비하고 있기 때문이다. 본 발명의 화학 증착용 원료는, 열안정성이나 반응성이 양호하고, 증기압이 높아 용이하게 기화하여 원료 가스가 되는 기화 특성을 갖는다.

[0042] 본 발명에서는, 트리메틸렌메탄계 배위자로서, 트리메틸렌메탄에 추가하여 트리메틸렌메탄 유도체를 적용한다. 트리메틸렌메탄에 치환기를 도입하는 것은, 착체 구조에 비대칭성을 부여함으로써, 융점의 저하나 분해 온도 및 기화 특성의 조정을 도모할 수 있기 때문이다. 융점의 저하에 의해, 상온에서 액체 상태의 화학 증착용 원료로 할 수 있다. 그리고, 분해 온도를 조정하여 적절한 열적 안정성을 얻을 수 있어, 기화 특성의 조정에 의해 효율적인 성막을 행할 수 있다. 즉, 트리메틸렌메탄 유도체의 적용에 의해, 화학 증착 재료로서 보다 바람직한 취급성과, 안정적이며 효율적인 성막을 하기 위한 열안정성이 얻어진다.

[0043] 본 발명에 있어서, 트리메틸렌메탄계 배위자로서 트리메틸렌메탄 유도체를 적용할 때, 그 치환기 R은, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 3 이상 9 이하의 환상 알킬기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알케닐기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알키닐기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 아미노기, 탄소수 6 이상 9 이하의 아릴기 중 어느 것이다.

[0044] 치환기 R에 대해서, 탄소와 수소를 주체로 하는 상기의 탄화수소기에 한정되는 것은, 루테늄 박막에 있어서 바람직하지 않은 산소 등의 원소를 화합물의 구성 원소로부터 배제하기 위함이다.

[0045] 또한, 치환기 R의 탄화수소기의 탄소수를 제한하는 것은, 유기 루테늄 화합물의 열적 안정성을 고려하면서 기화 특성의 적합화를 도모하기 위함이다.

[0046] 본 발명에서 필요해지는 열안정성을 확보하기 위해서는, 분해 온도를 어느 정도 높게 하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 화학 증착에 적용되는 금속 착체에 있어서는, 배위자에 탄화수소기가 도입된 경우, 탄화수소기의 탄소수의 증대와 함께 분해 온도가 상승하는 경향이 있다. 따라서, 열적 안정성을 확보하기 위해서는 일정 이상의 탄소수가 필요하나, 과도하게 높은 분해 온도도 기판에 대한 영향 등을 고려하면 바람직하지 않다. 또한, 분해 온도를 결정짓는 요인은, 탄소수만이라고는 할 수 없다. 착체의 분해 온도는, 분지쇄의 유무나 이중 결합·삼중 결합의 유무, 입체 구조 등에 의한 영향도 받을 수 있다. 이들을 고려하여, 열적 안정성의 조정을 위해 치환기의 탄소수가 제한된다.

[0047] 또한, 트리메틸렌메탄에 적절한 탄소수의 탄화수소기를 도입함으로써, 유기 루테늄 화합물의 기화 특성의 조정이 가능해진다. 단, 치환기의 탄소수의 증대에 의해 화합물의 분자량이 커지면, 증기압이 저하되는 경우가 많다. 치환기인 탄화수소기의 탄소수의 제한은, 증기압 등의 기화 특성을 적합한 범위로 하기 위해서도 필요하다.

[0048] 이상과 같은 이유로부터, 본 발명은 열적 안정성(분해 온도)이나 기화 특성 등의 각종 특성을 복합적으로 고려하여, 치환기 R(알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아미노기, 아릴기)의 탄소수를 상기한 바와 같이 설정하였다. 그리고, 치환기 R로서 보다 바람직한 탄화수소기는, 탄소수 2 이상 4 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 5 이상 8 이하의 환상 알킬기, 탄소수 3 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알케닐기, 탄소수 3 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알키닐기, 탄소수 3 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 아미노기, 탄소수 6 이상 8 이하의 아릴기이다.

[0049] 치환기 R의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기(2-methylpropyl), sec-부틸기(1-methylpropyl), tert-부틸기(1,1-dimethylethyl), n-펜틸기, 이소펜틸기(3-methylbutyl), 네오펜틸기(2,2-dimethylpropyl), sec-펜틸기(1-methylbutyl), tert-펜틸기(1,1-dimethylpropyl), n-헥실기, 이소헥실기(4-methylpentyl), 네오헥실기(2,2-dimethylbutyl), sec-헥실기(1-methylpentyl), tert-헥실기(1,1-dimethylpentyl), 시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 시클로헥실에틸기, 페닐기, 벤질기이다. 보다 바람직하게는, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, 이소부틸기(2-methylpropyl), n-펜틸기, 이소펜틸기(3-methylbutyl), 네오펜틸기(2,2-dimethylpropyl)이다. 이들의 구체예에 있어서, 특히 바람직한 치환기 R은, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기 또는 네오펜틸기 중 어느 것이다.

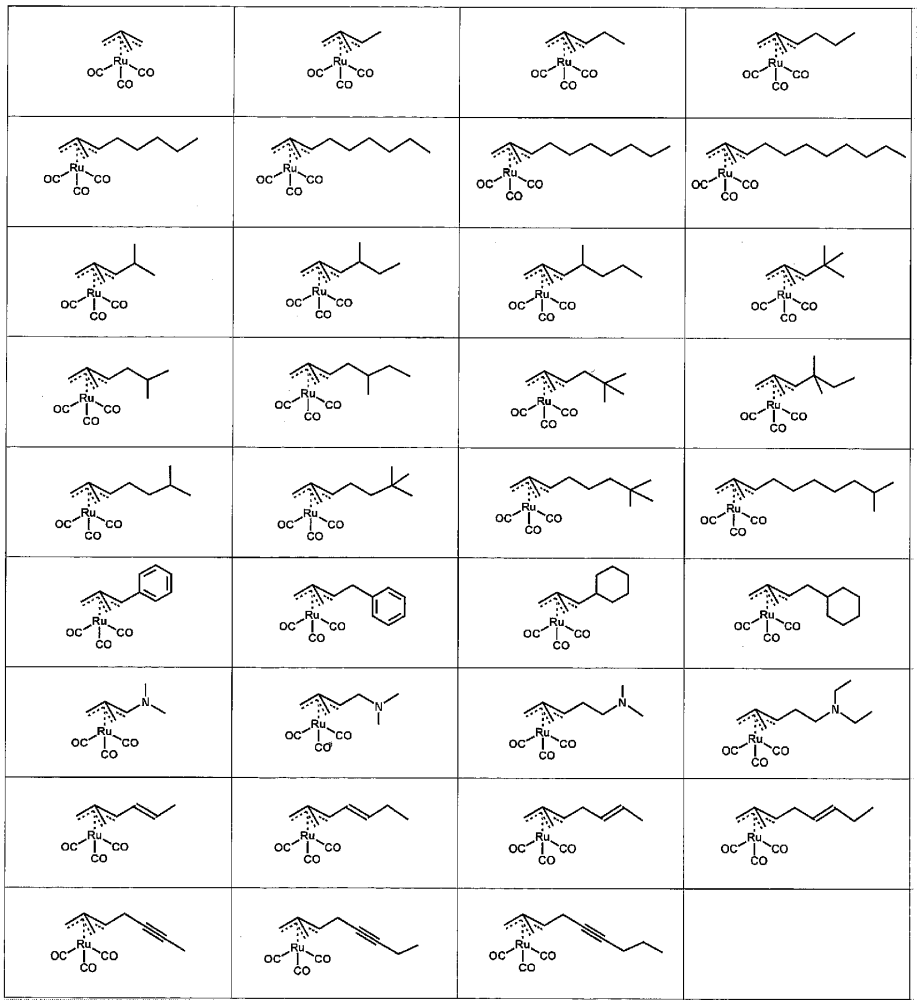
[0050] (B) 카르보닐 배위자

[0051] 그리고, 본 발명에서 적용하는 유기 루테늄 화합물에서는, 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)와 함께 루테늄에 배위하는 배위로서, 3개의 카르보닐 배위자를 적용한다. 카르보닐 배위자도 루테늄과의 결합력이 양호하고, 착체 전체의 열안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 카르보닐 배위자도 저분자량의 배위자이며, 화합물의 기화 특성을 양호하게 할 수 있다.

[0052] (C) 본 발명의 유기 루테늄 화합물의 구체예

[0053] 본 발명에 관한 화학 증착용 원료를 구성하는 유기 루테늄 화합물의 적합한 구체예는, 하기 화학식 8의 식으로 나타내어진 바와 같은 화합물을 들 수 있지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

[0054] [화학식 8]



[0055]

[0056] 다음에, 본 발명에 관한 화학 증착용 원료를 적용한, 루테늄 박막 또는 루테늄 화합물 박막의 화학 증착법에 대해서 설명한다. 본 발명에 관한 화학 증착법에서는, 지금까지 설명한 유기 루테늄 화합물을 포함하는 원료를, 가열함으로써 기화시켜서 원료 가스를 발생시키고, 이 원료 가스를 기판 표면 상에 수송하여 유기 루테늄 화합물을 열분해시켜서 루테늄 박막을 형성시키는 것이다.

[0057] 이 화학 증착법에 있어서의 원료의 형태에 관해, 본 발명에서 적용되는 유기 루테늄 화합물은, 증기압이 높으므로 용이하게 기화하여 원료 가스로 할 수 있다. 또한, 적절한 용매에 용해하여, 이 용액을 가열하여 원료 가스를 얻을 수도 있다. 이때 원료의 가열 온도로서는, 0℃ 이상 150℃ 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0058] 기화한 원료는, 적당한 캐리어 가스와 합류하여 기판 상에 수송된다. 본 발명의 유기 루테늄 화합물은, 불활성 가스(아르곤, 질소 등)를 캐리어 가스로 하고, 반응 가스를 사용하지 않아도 루테늄의 성막이 가능하다. 단, 루테늄 박막의 효율적인 성막을 위해서는, 반응 가스의 적용이 바람직하다. 그 때문에, 상기한 원료 가스는, 반응 가스와 함께 기판 상에 수송되는 것이 바람직하다. 또한, 반응 가스는, 캐리어 가스를 겸할 수도 있으므로, 상기한 불활성 가스 등으로 이루어지는 캐리어 가스의 적용은 필수는 아니다.

[0059] 원료 가스는 반응 가스와 함께 반응기에 수송되고, 기판 표면에서 가열되어 루테늄 박막을 형성한다. 본 발명에 관한 화학 증착용 원료에 의한 성막에서는, 반응 가스로서 수소 등의 환원성 가스를 사용 가능하다. 환원성 가스로서는, 수소 외에, 암모니아, 히드라진, 포름산, 알코올(메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올) 등의 가스를 적용할 수 있다.

[0060] 또한, 본 발명의 유기 루테늄 화합물에 의한 루테늄 박막 등의 성막에 있어서는, 산화성 가스 또는 산소 함유 반응제의 가스를 반응 가스로 할 수도 있다. 상기한 바와 같이, 산소 등의 산화성 가스는, 기판의 산화나 박막에 대한 산소 혼입을 발생시킬 수 있지만, 그들을 염려할 필요가 없는 경우에는 산화성 가스 등을 반응 가스로

함으로써 효율적인 성막이 가능해진다. 또한, 본 발명의 유기 루테늄 화합물은, 산소 등을 반응 가스로 해도 비교적으로 산화물을 발생시키기 어려운 경향이 있다. 따라서, 산소 등의 산화성 가스도 반응 가스로서 유용하다. 산화성 가스로서는, 산소, 오존 등을 사용할 수 있다. 또한, 산소 함유 반응제란, 구성 원소로서 산소 원자를 포함하고, 유기 루테늄 화합물의 분해 반응에 활성을 갖는 화합물이다. 산소 함유 반응제에 의한 반응 가스로서는, 가스상의 물이나 알코올 등을 들 수 있다.

[0061] 성막 시의 성막 온도는, 150℃ 이상 350℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 150℃ 미만에서는, 유기 루테늄 화합물의 분해 반응이 진행하기 어려워, 효율적인 성막을 할 수 없게 된다. 한편, 성막 온도가 350℃를 초과하여 고온이 되면 균일한 성막이 곤란해짐과 함께, 기판에 대미지가 염려되는 등의 문제가 있다. 또한, 이 성막 온도는, 통상, 기판의 가열 온도에 의해 조절된다.

발명의 효과

[0062] 본 발명에 관한 화학 증착용 원료를 구성하는 유기 루테늄 화합물은, 루테늄에 배위하는 배위자의 선정에 의해, 수소 가스 등에 의한 반응성이 양호하다. 또한, 본 발명의 유기 루테늄 화합물 적합한 열안정성을 갖는다. 본 발명에 따르면, 수소 가스 등의 환원성 분위기에서 고품질의 루테늄 박막의 성막이 가능하고, 기판의 산화와 박막에 대한 산소 혼입을 고차원으로 억제할 수 있다.

[0063] 또한, 본 발명의 유기 루테늄 화합물의 배위자는, 증기압 등의 관점에서도 적합한 구성이다. 따라서, 화학 증착용 원료에 종래부터 요구되고 있는 기화 특성도 양호하다. 이상으로부터, 본 발명에 관한 화학 증착용 원료는, 최근 고도로 미세화된 반도체 디바이스의 전극 형성에 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0064] 도 1은 실시예 1의 유기 루테늄 화합물의 DSC 측정 결과를 도시하는 도면.

도 2는 실시예 2의 유기 루테늄 화합물의 DSC 측정 결과를 도시하는 도면.

도 3은 실시예 3의 유기 루테늄 화합물의 DSC 측정 결과를 도시하는 도면.

도 4는 실시예 4의 유기 루테늄 화합물의 DSC 측정 결과를 도시하는 도면.

도 5는 비교예 1의 유기 루테늄 화합물의 DSC 측정 결과를 도시하는 도면.

도 6은 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1, 비교예 2의 각 유기 루테늄 화합물의 TG 곡선을 도시하는 도면.

도 7은 제1 실시 형태(반응 가스: 수소)에서 성막한 실시예 1의 루테늄 박막의 막 두께 방향 단면을 도시하는 SEM상.

도 8은 제1 실시 형태(반응 가스: 수소)에서 성막한 실시예 3의 루테늄 박막의 막 두께 방향 단면을 도시하는 SEM상.

도 9는 제2 실시 형태(반응 가스: 산소)에서 성막한 실시예 1의 루테늄 박막의 막 두께 방향 단면을 도시하는 SEM상.

도 10은 제2 실시 형태(반응 가스: 산소)에서 성막한 실시예 3의 루테늄 박막의 막 두께 방향 단면을 도시하는 SEM상.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0065] 제1 실시 형태: 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서 설명한다. 본 실시 형태에서는, 본 발명에 관한 유기 루테늄 화합물에 대해서, 합성의 가부를 확인하였다. 여기서는, 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)로서, 트리메틸렌메탄(실시예 1)에 추가하여, 치환기 R이 에틸기(실시예 2), 프로필기(실시예 3), 이소부틸기(실시예 4), 옥틸기(실시예 5)가 되는 트리메틸렌메탄계 배위자가 배위한 유기 루테늄 화합물을 합성하였다. 그리고, 이들의 유기 루테늄 화합물에 대한 물성 평가를 행하고, 또한 루테늄 박막의 성막 시험을 행하였다.

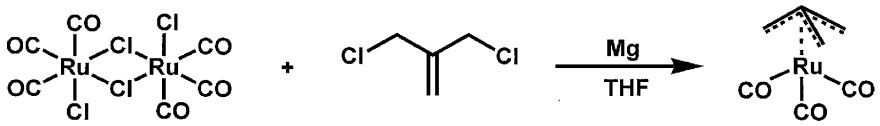
[0066] [유기 루테늄 화합물의 합성]

[0067] 실시예 1: (η^4-메틸렌-1,3-프로판디일)트리카르보닐루테늄의 합성

[0068] 트리카르보닐-디클로로루테늄 다이머 50.0g(97.5mmol)을 테트라히드로푸란 1400ml에 현탁하고, 3-클로로-2-(클

로로메틸)-1-프로펜 27.0g(214.5mmol)의 테트라히드로푸란 용액 300ml를 추가하였다. 마그네슘 터닝 12.0g(479mmol)을 천천히 추가하고, 그 후 실온에서 8시간 교반하였다. 반응 혼합물에 메탄올 10mL를 추가하여 퀜칭하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 펜탄 500mL로 1회, 이어서 250mL로 2회 추출하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 오일을 증류 정제함으로써, 목적물로서 무색 액체 17.0g(71.1mmol)을 얻었다(수율 36%). 합성 반응은, 하기와 같다.

[0069] [화학식 9]

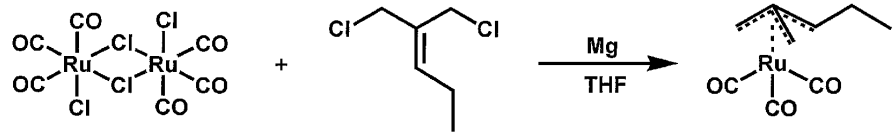


[0070]

[0071] 실시예 2: (η^4-2-프로필리덴-1-일, 3-프로판디일)트리카르보닐루테늄의 합성

[0072] 트리카르보닐-디클로로루테늄 다이머 12.2g(24.0mmol)을 테트라히드로푸란 420ml에 현탁하고, 1-클로로-2-(클로로메틸)-2-펜텐 82.0g(53.6mmol)의 테트라히드로푸란 용액 100ml를 추가하였다. 마그네슘 터닝 4.4g(192mmol)을 천천히 추가하고, 그 후 실온에서 3시간 교반하였다. 반응 혼합물에 메탄올 12mL를 추가하여 퀜칭하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 펜탄 30mL로 3회 추출하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 오일을 증류 정제함으로써, 목적물로서 무색 액체 4.84g(18.1mmol)을 얻었다(수율 38%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

[0073] [화학식 10]

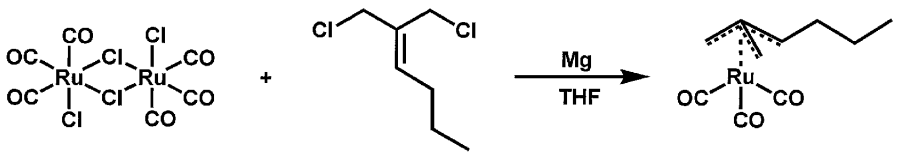


[0074]

[0075] 실시예 3: (η^4-2-부틸리덴-1,3-프로판디일)트리카르보닐루테늄의 합성

[0076] 트리카르보닐-디클로로루테늄 다이머 6.12g(12.0mmol)을 테트라히드로푸란 200ml에 현탁하고, 1-클로로-2-(클로로메틸)-2-헥센 4.81g(28.8mmol)의 테트라히드로푸란 용액 50ml를 추가하였다. 마그네슘 터닝 22.7g(96.0mmol)을 천천히 추가하고, 그 후 실온에서 3시간 교반하였다. 반응 혼합물에 메탄올 6mL를 추가하여 퀜칭하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 펜탄 30mL로 3회 추출하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 오일을 증류 정제함으로써, 목적물로서 무색 액체 27.9g(9.92mmol)을 얻었다(수율 41%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

[0077] [화학식 11]

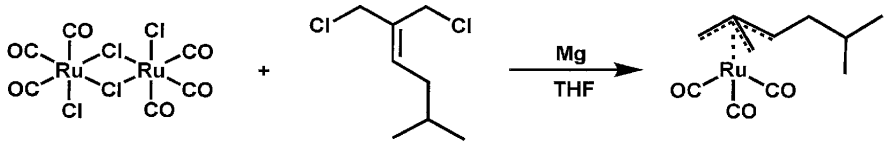


[0078]

[0079] 실시예 4: (η^4-2-(3-메틸 부틸리덴)-1,3-프로판디일)트리카르보닐루테늄의 합성

[0080] 트리카르보닐-디클로로루테늄 다이머 6.12g(12.0mmol)을 테트라히드로푸란 200ml에 현탁하고, 1-클로로-2-(클로로메틸)-5-메틸-2-헥센 5.21g(28.8mmol)의 테트라히드로푸란 용액 50ml를 추가하였다. 마그네슘 터닝 2.2g(96.0mmol)을 천천히 추가하고, 그 후 실온에서 3시간 교반하였다. 반응 혼합물에 메탄올 6mL를 추가하여 퀜칭하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 펜탄 30mL로 3회 추출하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 오일을 증류 정제함으로써, 목적물로서 무색 액체 2.12g(7.18mmol)을 얻었다(수율 30%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

[0081] [화학식 12]

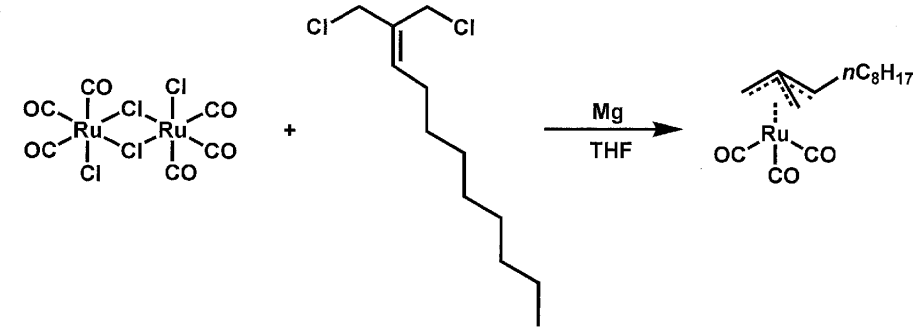


[0082]

[0083] 실시예 5: (η^4-2-노닐리덴-1,3-프로판디일)트리카르보닐루테늄의 합성

[0084] 트리카르보닐-디클로로루테늄 다이머 6.12g(12.0mmol)을 테트라히드로푸란 200ml에 현탁하고, 1-클로로-2-(클로로메틸)-2-운데센 6.83g(28.8mmol)의 테트라히드로푸란 용액 50ml를 추가하였다. 마그네슘 터닝 2.2g(96.0mmol)을 천천히 추가하고, 그 후 실온에서 3시간 교반하였다. 반응 혼합물에 메탄올 6mL를 추가하여 퀜칭하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 펜탄 30mL로 3회 추출하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 오일을 증류 정제함으로써, 목적물로서 3.37g(9.60mmol)을 얻었다(수율 40%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

[0085] [화학식 13]



[0086]

[0087] 이상과 같이, 본 실시 형태에 있어서, 치환기 R로서, 수소 및 탄소수 1 내지 8의 탄화수소기를 갖는 유기 루테늄 화합물을 합성 가능한 것이 확인되었다.

[0088] [물성 평가]

[0089] 본 실시 형태에서 합성한 유기 루테늄 화합물 중, 실시예 1 내지 실시예 5의 화합물에 대해서, 각종 물성(융점, 분해 온도, 기화 특성)을 검토 평가하였다.

[0090] (I) 융점의 검토

[0091] 각 실시예의 유기 루테늄 화합물에 대하여 시차 주사 열량 측정(DSC)을 행하고 융점과 분해 온도를 측정하였다. DSC는, 측정 장치로서, NETZSCH사제 DSC3500-ASC에서, 샘플 중량 1.0mg, 캐리어 가스를 질소로 하여, 주사 속도 10℃/min으로 측정 온도 범위를 -60℃ 내지 400℃로 하여 측정하였다. DSC는, 비교를 위해, 종래 기술인 (1,3-시클로헥사디엔)트리카르보닐루테늄(상술한 화학식 2: 비교예 1로 함)에 대해서도 행하였다. 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1의 각 유기 루테늄 화합물의 DSC의 결과를 도 1 내지 도 5에 도시한다.

[0092] DSC의 결과, 실시예 1(R=수소)의 유기 루테늄 화합물에 있어서는, 21.5℃에서 융점을 나타내는 피크가 관찰되었다. 한편, 실시예 2(R=메틸기), 실시예 3(R=에틸기), 실시예 4(R=이소부틸기)의 유기 루테늄 화합물의 DSC에서는 -60℃를 하한으로 하는 측정 온도 범위에서의 융점을 나타내는 시그널은 보여지지 않았다.

[0093] 상기의 DSC의 결과로부터, 본 실시 형태에 관한 유기 루테늄 화합물은, 모두 상온(25℃ 전후)에 있어서 액체 상태로 취급하는 것이 가능한 것이 확인되었다. 그리고, 트리메틸렌메탄에 치환기(에틸, 프로필, 이소부틸)를 도입한 실시예 2 내지 실시예 4의 유기 루테늄 화합물은, 치환기가 없는 실시예 1에 대하여 융점이 크게 저하되는 것을 알았다. 이들 실시예의 유기 루테늄 화합물은, 상온에서 또한 안정적으로 액체 상태를 유지할 수 있는 화합물이라고 할 수 있다. 트리메틸렌메탄에 탄화수소기를 도입함으로써, 성막 공정에서의 화학 증착용 원료의 취급성을 양호하게 할 수 있는 것이 확인되었다. 또한, 비교예 1의 유기 루테늄 화합물의 융점은 24.6℃이고,

실시예 1과 거의 동일한 융점이다.

[0094] (II) 열안정성의 검토

[0095] 그리고, DSC의 분석 결과로부터, 각 유기 루테늄 화합물의 분해 온도를 측정할 수 있다. DSC에 의해 측정된 각 유기 루테늄 화합물의 분해 온도는 하기와 같다.

표 1

[0096]

	L1의 치환기 R	분해 온도
실시예 1	수소	282.2℃
실시예 2	에틸기	243.4℃
실시예 3	프로필기	285.8℃
실시예 4	이소부틸기	285.2℃
비교예 1	-	190.1℃

[0097] 상기한 바와 같이, 종래 화합물인 (1,3-시클로헥사디엔)트리카르보닐루테늄(비교예 1)의 분해 온도는 190.1℃이다. 한편, 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)가 배위하는 실시예 1 내지 실시예 4의 유기 루테늄 화합물은, 비교예 1에 대하여 분해 온도가 높아 열안정성이 우수하다고 할 수 있다. 또한, 치환기 R이 수소인 실시예 1과, 치환기로서 탄화수소기가 도입된 실시예 2 내지 실시예 4를 대비하면, 에틸기를 도입한 실시예 2에서는, 실시예 1보다도 분해 온도가 저하되어 있다. 그리고, 프로필기를 도입한 실시예 3, 이소부틸기를 도입한 실시예 4에서 분해 온도가 상승한다. 치환기의 탄소수는, 분해 온도를 변화시키지만 단순한 경향을 나타내는 것은 아니며, 분해 온도는, 착체 중의 분지쇄의 존재나 입체 구조 등의 영향도 받고 있다고 생각된다.

[0098] (III) 기화 특성(증기압)의 검토

[0099] 다음에, 실시예 1 내지 실시예 4의 유기 루테늄 화합물에 대해서, 열중량-시사 열분석(TG-DTA)을 사용하여 기화 특성의 검토를 행하였다. TG-DTA는, BRUKER사제 TG-DTA2000SA에서, 샘플 중량 5㎎을 알루미늄제 셀에 충전하고, 질소 분위기 하에서, 승온 속도 5℃/min, 측정 온도 범위 실온 내지 500℃에서, 열량 및 중량 변화를 관찰하였다. TG-DTA에 의한 검토는, 비교를 위해, 비교예 1의 유기 루테늄 화합물((1,3-시클로헥사디엔)트리카르보닐루테늄)과, 동일하게 종래 기술인 디카르보닐-비스(5-메틸-2,4-헥산디케토나토)루테늄(상기의 화학식 5: 비교예 2로 함)에 관한 측정을 행하였다.

[0100] 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예의 유기 루테늄 화합물의 TG 곡선을 도 6에 도시한다. 실시예 1 내지 실시예 4의 트리메틸렌메탄계 배위자가 배위하는 유기 루테늄 화합물은, 비교예 2(디카르보닐-비스(5-메틸-2,4-헥산디케토나토)루테늄)에 대하여 모두 증기압이 높아 빠르게 기화하는 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 1 ((1,3-시클로헥사디엔)트리카르보닐루테늄)과의 대비에 있어서도, 실시예 1 내지 실시예 3의 유기 루테늄 화합물은 증기압이 높다. 실시예 4는, 비교예 1과 동등한 증기압이라고 할 수 있다. 따라서, 본 실시 형태의 유기 루테늄 화합물은, 증기압의 관점에서 기화 특성은 양호하다고 할 수 있다.

[0101] 또한, 실시예 1 내지 실시예 4를 대비하면, 치환기로서 탄화수소기의 도입 없이 트리메틸렌메탄이 배위하는 실시예 1이 가장 증기압이 높아 기화하기 쉽다. 즉, 치환기가 도입되어 분자량이 증대함으로써, 증기압이 저하되는 경향이 있는 것을 알 수 있다. 무엇보다, 실시예 1은 TG-DTA 측정 시, 시료의 세트와 동시에 기화하기 시작했기 때문에, 증기압이 약간 지나치게 높다고도 할 수 있었다. 그 때문에, 트리메틸렌메탄계 배위자에 치환기를 도입하는 것은, 증기압의 조정 관점으로부터 유효하게 되는 경우가 있다고 생각된다.

[0102] 이상의 물성 평가의 결과로부터, 본 발명의 트리메틸렌메탄계 배위자가 배위하는 유기 루테늄 화합물은, 액체로 취급성이 우수하고, 적합한 증기압으로 유용한 기화 특성을 갖고, 한편 분해 온도는 200℃ 이상에서 적당한 열안정성을 갖고, 화학 증착용 원료로서 적합한 것이 확인되었다.

[0103] [성막 시험]

[0104] 본 실시 형태의 실시예 1(R=수소), 실시예 3(R=프로필기)의 유기 루테늄 화합물에 대하여 성막 시험을 행하고, 루테늄 박막의 성막 가부에 대하여 검토를 행하였다. 또한, 대비를 위해, 종래의 화학 증착용 원료인 디카르보닐-비스(5-메틸-2,4-헥산디케토나토)루테늄(화학식 5, 특허문헌 4)에 대한 성막 시험도 행했다(비교예 2).

[0105] 본 실시 형태에 관한 유기 루테늄 화합물을 원료로 하여, CVD 장치(핫월식 CVD 성막 장치)에 의해 루테늄 박막을 형성시켰다. 성막 조건은 하기와 같다.

[0106] 기판 재질: Si

[0107] 캐리어 가스(질소 가스): 10sccm, 200sccm

[0108] 반응 가스(수소 가스): 10sccm, 200sccm

[0109] 성막 압력: 30torr, 50torr

[0110] 성막 시간: 15min, 30min

[0111] 성막 온도: 190℃, 200℃, 210℃, 230℃, 250℃

[0112] 상기 조건에서 루테늄 박막을 성막하고, 막 두께와 저항값을 측정하였다. 루테늄 박막의 막 두께는, 히타치 하이테크 사이언스사제 EA1200VX를 사용한 XRF(X선 반사 형광법)의 결과로부터, 복수 개소의 막 두께를 측정하고, 그 평균값을 산출하였다. 또한, 저항값은, 4 탐침법에 의해 측정하였다. 이 측정의 결과를 표 2에 나타낸다. 도 6, 도 7에, 실시예 1, 실시예 3의 루테늄 박막의 막 두께 방향 단면을 주사형 전자 현미경(SEM)에 의해 관찰한 결과를 나타낸다.

표 2

[0113]

시료	기판 재질	질소 가스 (sccm)	수소 가스 (sccm)	성막 압력 (torr)	성막 시간 (min)	성막 온도 (℃)	Ru 막 두께 (nm)	비저항 (μΩ·cm)
실시예 1	Si	10	10	30	15	190	4.22	13.4
						200	5.21	15.4
실시예 3		200	200	50		190	2.46	34.6
						210	4.76	40.2
						230	7.65	43.1
비교예 2		10	200		30	250	17.8	65.8

[0114] 도 7 및 도 8에서 도시한 바와 같이, 실시예 1 및 실시예 3의 유기 루테늄 화합물에 의해, 표면이 평활하고 균일한 루테늄 박막이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 실시예 1 및 실시예 3의 유기 루테늄 화합물에 의해, 단시간에 충분한 막 두께의 루테늄 박막을 형성할 수 있는 것이 확인되었다. 또한, 비교예 2의 유기 루테늄 화합물에 의한 성막 조건과 대비하면, 각 실시예의 유기 루테늄 화합물은, 보다 저온에서의 성막이 가능한 것을 알 수 있다. 본 발명에 관한 유기 루테늄 화합물은, 반응 가스인 수소와의 반응성이 높아, 효율적인 성막을 가능하게 한다.

[0115] 또한, 박막의 품질에 관해서 보면, 비교예 2와 비교하여, 비저항이 현저히 낮은 고품질의 루테늄 박막인 것을 확인할 수 있다. 본 발명의 유기 루테늄 화합물은, β-디케토나토 배위자를 포함하는 비교예 2의 유기 루테늄 화합물과 달리, 루테늄에 직접 배위할 수 있는 산소 원자를 포함하지 않고, 수소 등과의 반응성이 양호하다. 그 때문에, 루테늄 박막에 대한 산소 혼입의 우려가 적어, 비저항이 낮은 고품질의 루테늄 박막을 성막할 수 있다.

[0116] 제2 실시 형태: 본 실시 형태에서는, 제1 실시 형태의 실시예 1(R=수소), 실시예 3(R=프로필기), 비교예 2의 유기 루테늄 화합물을 원료로 하고, 반응 가스로서 산소를 적용하여 루테늄 박막의 성막 시험을 행하였다. 성막은, 제1 실시 형태와 같은 CVD 장치(핫월식 CVD 성막 장치)를 사용하였다. 성막 조건은 하기와 같다.

[0117] 기판 재질: Si

[0118] 캐리어 가스(질소 가스): 10sccm, 50sccm

[0119] 반응 가스(산소 가스): 10sccm

[0120] 성막 압력: 1torr, 2torr, 3torr

[0121] 성막 시간: 15min, 30min

[0122] 성막 온도: 190℃, 210℃, 250℃

[0123] 상기 조건에서 루테늄 박막을 성막하고, 막 두께와 저항값을 측정하였다. 루테늄 박막의 막 두께 및 저항값의 측정 방법은 제1 실시 형태와 마찬가지이다. 이 측정의 결과를 표 3에 나타낸다. 또한, 도 9 및 도 10에, 실시예 1 및 실시예 3의 루테늄 박막의 SEM상을 도시한다.

표 3

[0124]

시료	기판 재질	질소 가스 (sccm)	산소 가스 (sccm)	성막 압력 (torr)	성막 시간 (min)	성막 온도 (℃)	Ru 막 두께 (nm)	비저항 (μΩ·cm)
실시예 1	Si	10	10	1	15	190	25.3	20.2
실시예 3		50		3		210	24.8	25.8
비교예 2		10		2	30	250	21.6	46.4

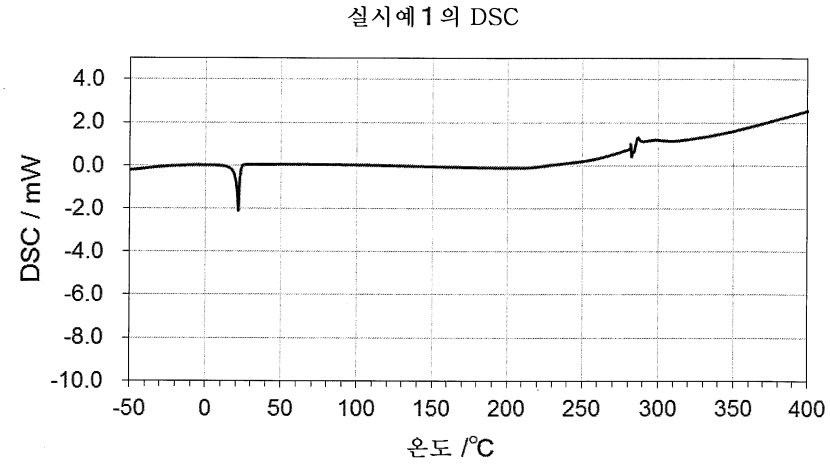
[0125] 표 3 및 도 8, 도 9로부터, 실시예 1 및 실시예 3의 유기 루테늄 화합물은 산소를 반응 가스로 해도 루테늄 박막을 성막할 수 있는 것을 알 수 있다. 본 실시예에서도, 표면이 평활하고 균일한 루테늄 박막이 형성되어 있다. 또한, 실시예 1, 3의 유기 루테늄 화합물은, 비교예 2의 유기 루테늄 화합물보다도 저온에서 높은 성막 속도로 루테늄 박막을 성막시킬 수 있다. 그리고, 성막한 루테늄 박막의 비저항을 대비하면, 실시예 1 및 실시예 3에 의한 루테늄 박막은, 비교예 2에 의한 루테늄 박막과 비교하여 비저항이 매우 낮다. 실시예 1, 3의 유기 루테늄 화합물에 의하면, 산소를 반응 가스로 해도 루테늄 산화물의 생성이 억제되어 있기 때문이라고 생각된다.

산업상 이용가능성

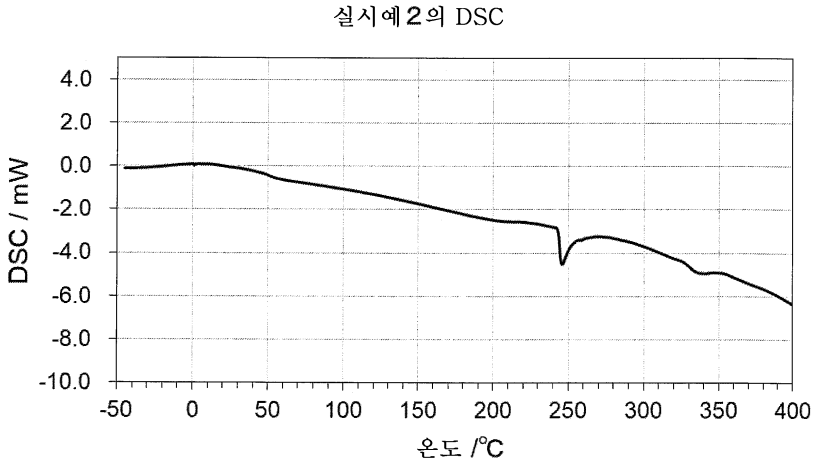
[0126] 본 발명에 관한 화학 증착용의 원료를 구성하는 유기 루테늄 화합물은, 열안정성이 높아, 반응 가스로서 수소 등의 환원성 가스를 적용해도 루테늄 박막의 성막이 가능하다. 또한, 산소를 반응 가스로 해도 양호한 루테늄 박막의 성막이 가능하다. 본 발명에 관한 화학 증착용 원료는, 적합한 증기압을 갖고 취급성도 양호하다. 본 발명은 DRAM 등의 반도체 디바이스의 배선·전극 재료로서의 사용에 적합하다.

도면

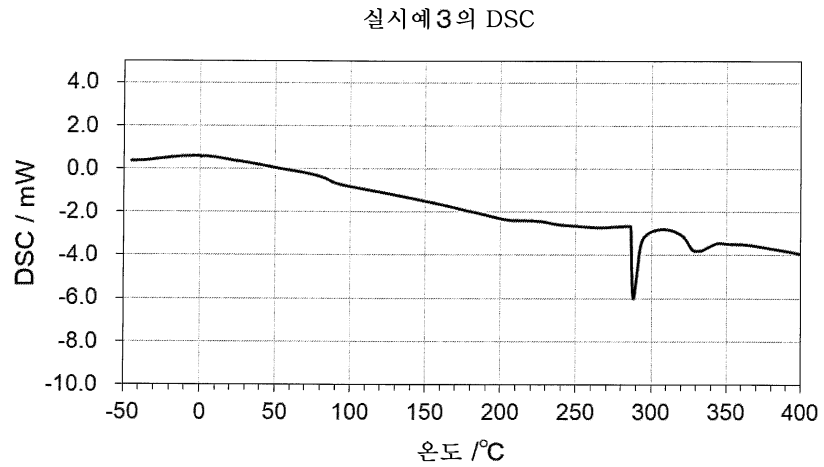
도면1



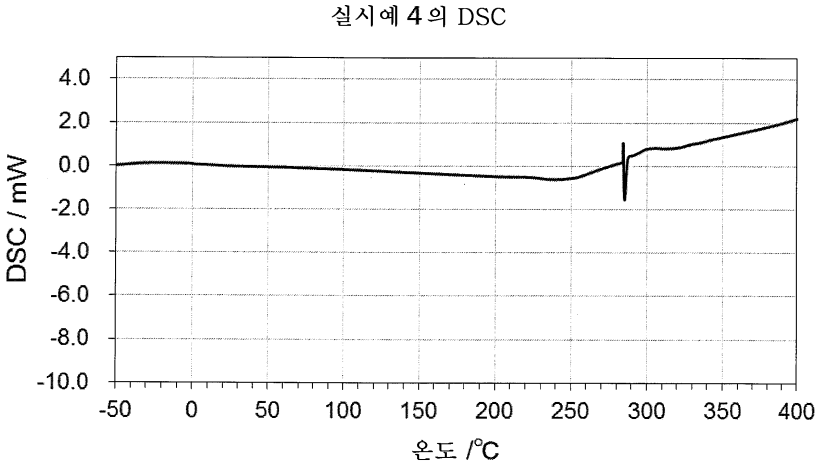
도면2



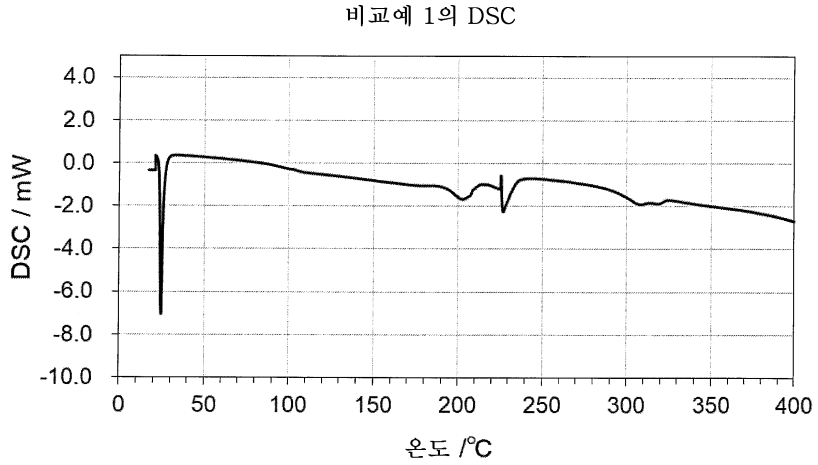
도면3



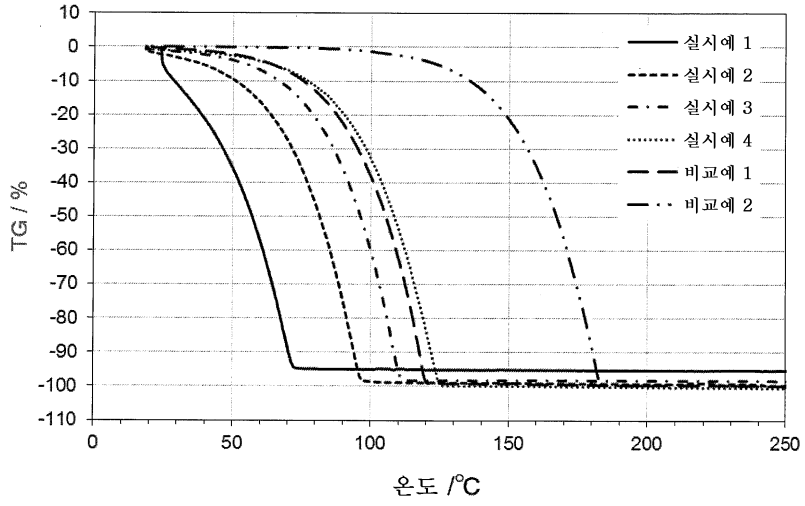
도면4


실시예 4의 DSC
DSC / mW
4.0
2.0
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
-50
0
50
100
150
200
250
300
350
400
온도 /℃

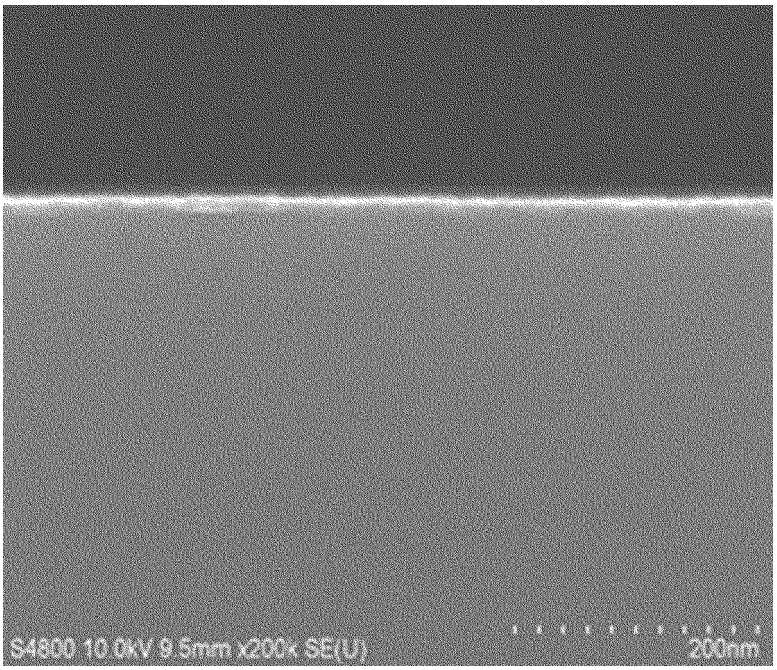
도면5


비교예 1의 DSC
DSC / mW
4.0
2.0
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
0
50
100
150
200
250
300
350
400
온도 /℃

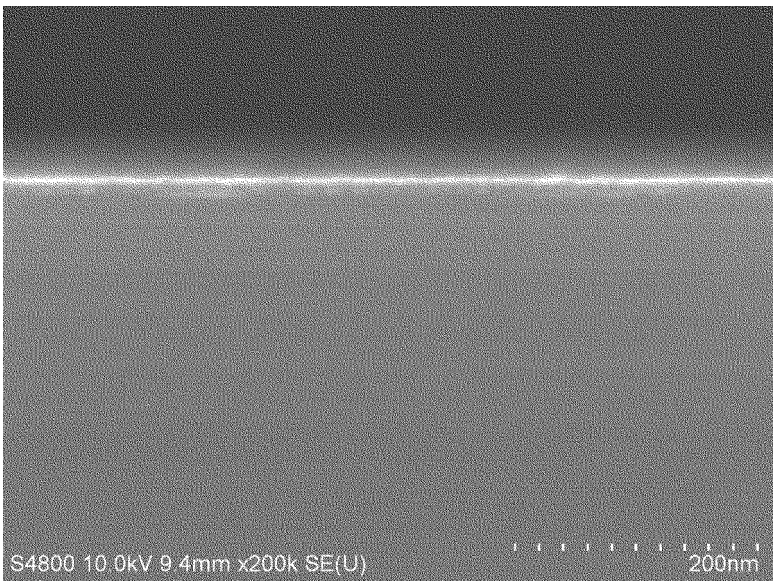
도면6


TG / %
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
0
50
100
150
200
250
온도 /℃
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
비교예 1
비교예 2

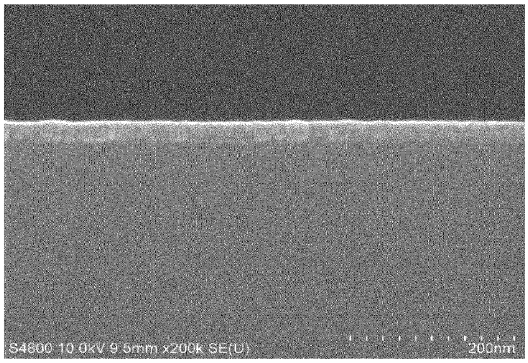
도면7


S4800 10.0kV 9.5mm x200k SE(U)
200nm

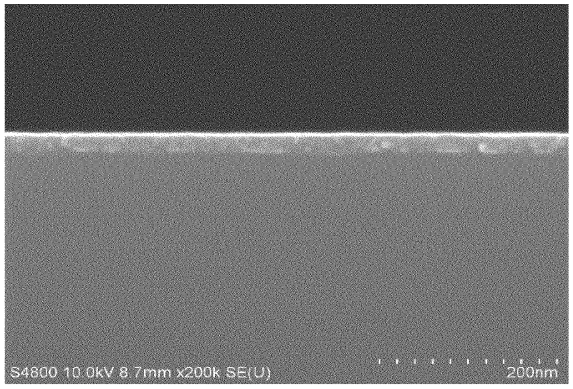
도면8


S4800 10.0kV 9.4mm x200k SE(U)
200nm

도면9


S4800 10.0kV 9.5mm x200k SE(U)
200nm

도면10


S4800 10.0kV 8.7mm x200k SE(U)
200nm