

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C07F 9/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0101477

C07F 19/00 (2006.01)

(43) 공개일자 2006년09월25일

C23C 16/00 (2006.01)*H01L 21/44* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7008212

(22) 출원일자 2006년04월28일

번역문 제출일자 2006년04월28일

(87) 국제공개번호 WO 2005/037847

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/033622

국제출원일자 2004년10월12일

국제공개일자 2005년04월28일

(30) 우선권주장 10/684,545 2003년10월14일 미국(US)

(71) 출원인 어드밴스드 테크놀러지 머티리얼즈, 인코포레이티드
미국 코네티컷 06810 댄버리 코머스 드라이브 7(72) 발명자 첸, 티아뉴
미국 코네티컷 06067 록키 힐 선셋 리지 146
주, 총영
미국 코네티컷 06776 뉴 밀포드 헤더 코트 8
바움, 토마스, 에이치.
미국 코네티컷 06812 뉴 페어필드 한돌 레인 2

(74) 대리인 이처영

심사청구 : 없음

(54) 탄탈-함유 막 증착용 탄탈 아미드 쳉물 및 그 제조방법

요약

화학 기상 증착(chemical vapor deposition)과 원자층 증착(atomic layer deposition)과 같은 공정을 통하여, 기질상에 질화 탄탈 또는 산화 탄탈을 증착시키는데 유용한 탄탈 전구체. 상기 전구체는 구리 금속화 그리고/또는 강유전체 박막 특성을 가지는 마이크로 전자소자상에 탄탈-기반 확산 장벽막을 형성하는데 유용하다.

대표도

도 1

색인어

탄탈 전구체, 증착

명세서

기술분야

본 발명은 기질상에 탄탈(Tantalum)-함유 물질, 즉, 질화 탄탈 또는 산화 탄탈의 박막층을 증착시키는데 유용한 탄탈-아미드화 전구체 뿐만 아니라 상기 전구체의 합성 및 상기 전구체를 이용하는 증착방법에 관한 것이다.

배경기술

구리는 낮은 저항성과 접촉 저항 뿐만 아니라 소자의 성능(알루미늄 금속화와 관련된)을 향상시키는 기능으로 인하여 RC 시간 지연을 줄이고 빠른 마이크로 전자소자를 생산함으로써 초대규모 집적 회로(VLSI) 마이크로 전자소자의 금속화에 있어서 매우 유용하다. 마이크로 전자소자의 대량 생산, 예를 들어, 고밀도의 집적회로에서 고종횡비 층간의 등각 충전에서 유용한 구리 화학 증기 증착(CVD) 공정은 전자 산업에 의해 활발하게 발전되고 실용화되고 있다.

구리 화학 증기 증착(CVD)이 반도체 생산에 있어서 혁신적이고 광범위하게 사용되어져 왔지만, 마이크로 전자소자에의 적용에 있어서 구리의 집적화에 대한 해결책들이 여러 가지 문제점들에 부딪히게 되었다. 구리가, 특히 300°C 이상에서 금 속과 절연체를 포함하여 많은 물질들 사이로 비교적 빨리 확산한다는 것은 잘 알려져 있는데, 소자의 성능과 신뢰성을 저해하고, 경우에 따라서는 마이크로 전자소자를 실행할 수 없는 경지에 이르게 한다.

마이크로 전자소자 내에서 구리의 확산을 막기 위하여, 집적회로(IC)내의 구리계 금속층에 대한 장기간의 신뢰성을 확신시키면서, 취약한 소자 구역으로부터 구리 금속화 구역을 분리시키는 장벽 물질가 개발되어 왔다. 효과적인 장벽 물질는 일반적으로 구리에 대한 낮은 확산 계수, 낮은 전기 저항, 우수한 열안정성, 유효한 점착면, 그리고 증착된 구리층 내에서 <111> 조직을 촉진시키는 우수한 핵효면을 형성하는 기능을 포함한 몇몇 특징들을 가지고 있어야 한다.

효과적인 방지 성능을 획득하기 위하여, 장벽 물질의 증착은 바람직하게는 고종횡비 특성, 즉, 듀얼-다마신 트렌치(dual-damascene trench)와 구조에서 우수한 단계 영역과 연관이 있다. 컴퓨터 칩에서 최소 배선폭의 층소가 점진적으로 증가함에 따라, 장벽 물질의 화학 증기 증착(CVD)과 원자층 증착(ALD)은 고종횡비 소자 특성에 있어서 우수한 단계 적용과 함께 정형화된 두께의 정각 코팅을 획득하는데 있어서 스퍼터링(sputtering)과 물리 증기 증착(PVD)의 이점을 증명해왔다.

TaN과 TaSiN은 적합한 금속 확산 장벽 물질로서 입증되었다. TaN의 화학 증기 증착(CVD)은 현재 $Ta(NMe_2)_5$, 웬타(디메틸아미노)탄탈(PDMAT)을 이용하여 이루어지고 있다. 웬타(디메틸아미노)탄탈(PDMAT)은 80°C 이상에서 분해하고 제한된 휘발성을 나타내는 고체 원료 전구체이다. 이러한 이유로, 액상 원료 시약을 이용하는 화학 증기 증착(CVD)과 비교하여, 증가하는 증착 시스템의 복합성과 비용을 초래하는 고순도의 탄탈을 함유하는 막을 증착시키기 위해 승화가 필요하다.

$Ta(NEt_2)_5$, 웬타(디에틸아미노)탄탈(PDEAT)은 액체이지만, 상승 온도하에서는 불안정하고, 가열시에 탄탈 이미드 화학종, $Ta(=NET)(NEt_2)_3$, 으로 즉시 분해되고, 따라서, TaN 장벽막 형성을 위한 액체 원료 시약처럼 불완전하다.

$t\text{-BuN} = Ta(NEt_2)_3$, 터트-부틸이미노-트리스-(디에틸아미노)탄탈(TBTDET)은 상온에서 액체이고 TaN을 침착시키는 전구체로서 제시되어 왔지만, 그것의 유용성을 제한하는 여러 가지 부정적인 특성을 가지고 있다. 이러한 특징 중 주된 것은 알맞게 낮은 저항막을 증착시키기 위해서는 600°C 이상의 높은 증착 온도가 필요하다는 사실이다. 터트-부틸이미노-트리스-(디에틸아미노)탄탈(TBTDET)이 가지고 있는 또 다른 문제점은 너무 많은 탄소가, 증착된 탄탈을 함유하는 막 내에 포함되어 있고, 생성되는 높은 탄소층이 매우 저항적이고, 저밀도와 확산 장벽 제로서 감소된 효율을 나타낸다.

TaSiN이 확산 장벽 물질로서 제시되어 왔다. 상기 3가지 장벽막 물질의 형성을 위한 화학 증기 증착(CVD) 공정은 관련된 개발 노력에 초점이 맞추어져 왔다. TaSiN의 화학 증기 증착(CVD)은 탄탈 원료로서 웬타(디메틸아미노)탄탈(PDMAT) 및, 실리콘 원료로서 실란을 사용함으로써 실행되어 왔다. $TaCl_5$ 는 실란과 암모니아와의 결합에 있어서 TaSiN 막을 형성하기 위해 사용되어왔다. 실란과 같은 자연발화성 기체를 조절하는 것과 관련한 위험과는 별도로, 그러한 시도는 다중 전구체 화학종(탄탈 시약으로서 $TaCl_5$ 또는 $Ta(NM_2)_5$ 그리고 실리콘 원료로서 실란)을 수용하기 위한 이중 원료 반응기 구성이 필요로 한다. 이중 원료 반응기 구성의 이용은 단일 원료 시약을 사용할 때와 비교하여, 반도체 제조 공정의 비용과 복잡성을 현저하게 증가시킨다.

모든 경우에 있어서, 화학 증기 증착에 의한 탄탈-기반 확산 장벽막의 형성은 효과적인 화학 증기 증착 접근방법을 필요로 한다. 화학 증기 증착 공정은 층간(< 0.15 μm) 그리고 측면에 등각 코팅을 해야한다. 또한, 화학 증기 증착 원료 시약은 알맞은 휘발성으로 안정된 저장력과 우수한 운반력을 가진 증발성 및 고순도, 전자특성 박막의 생산을 위한 침착 특징들을 가져야 한다. 그러한 목적을 위한 화학 증기 증착 원료 시약은 전구체 증기의 효과적인 휘발성과 전달성 및 기질상에 우수한 등각막의 획득에 일치하는 액체 전달 기술을 용이하게 하는 특징면에서 액체가 바람직하다.

다양한 화학 증기 증착 기술 중에서, 원자층 증착(ALD)은 매우 작은 특성 차원을 가진 소자 구조에서 박막의 증착을 위한 유망한 방법으로서 최근 몇 년 전에 대두되었다. 원자층 증착(ALD)은 연속적인 단일층 증착을 이루기 위해 수행되고, 각각의 분리된 증착 단계는 이론적으로 단일 분자 또는 원자 단일층 두께상에서 포화되고, 기질표면에 단일층 형성이 되면 자가-종결(self-terminates)된다. 단일층 증착은 충분한 두께의 막이 기질상에 증착될 때까지 여러 번 이루어진다.

따라서 빠르게 합성되며, 원자층 증착(ALD) 또는 다른 화학 증기 증착(CVD)기술과 같이 증기 증착 공정에 이용하기 적합하고, 활발하며, 우수한 기화, 전달 및 증착 특성을 가지고 있고, 액체전달, 예를 들어, 버블링(bubbling)이나 직접액체주입(direct liquid injection)에 용이하며, 다른 탄탈-질화막과 탄탈-산화막 뿐 아니라 TaN, Ta₂O₅, TaSiN 및 BiTaO₄과 같은 탄탈을 함유하는 막을 생산하는 우수한 특성과 성능의 탄탈 전구체를 제공하는 기술에 있어서 현저한 발전이 있을 것이다.

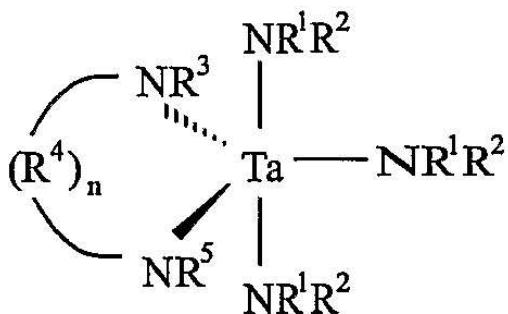
발명의 상세한 설명

발명의 요약

본 발명은 일반적으로 기질상에 탄탈을 포함하는 물질을 형성하는데 유용한 탄탈 원료 시약 뿐만 아니라, 상기 탄탈 원료 시약을 만들고 이용하는 방법에 관한 것이다.

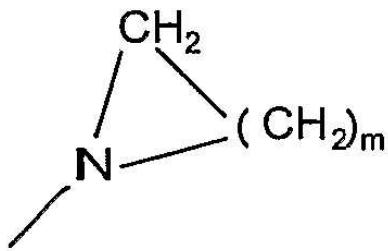
일 관점에서, 본 발명은 아래의 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 탄탈 화학종을 포함하는 전구체 조성물에 관한 것이다.

(i) 화학식 $(\eta^2-\text{R}^3\text{N}(\text{R}^4)_n\text{NR}^5)\text{Ta}(\text{NR}^1\text{R}^2)_3$ 의 사슬형 아민 탄탈 착물:



상기 화학식에서:

R¹, R², R³ 및 R⁵는 각각 수소, C₁-C₄ 알킬, 실릴(silyl), C₃-C₈ 싸이클로알킬, C₁-C₄ 알킬실릴, C₆-C₁₀ 아릴 및 NR⁶R⁷와 같이 질소를 포함하는 작용기들로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 R⁶와 R⁷는 같거나 또는 서로 다르고 각각은 수소, C₁-C₄ 알킬 및 C₃-C₈ 싸이클로알킬로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 선택적으로 NR¹R²는 다음 분자의 모이어티(moiety)로 나타낼 수 있고



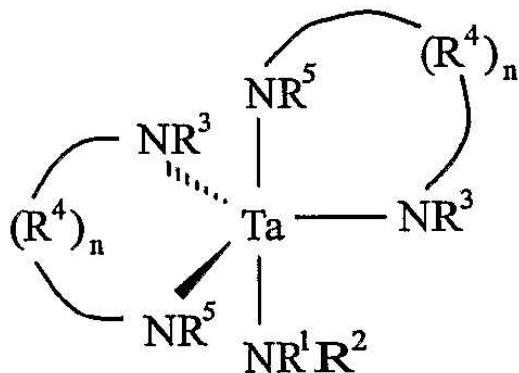
상기에서 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6 이고;

R^4 는 C_1-C_4 알킬렌, 실릴렌($-SiH_2-$), C_1-C_4 디알킬실릴렌 및 NR^8 으로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서 R^8 은 수소, C_3-C_8 싸이클로알킬 및 C_1-C_4 알킬로 구성된 군으로부터 선택되고; 및

n 은 $1, 2, 3$, 또는 4 이지만, R^4 가 실릴렌, C_1-C_4 디알킬실릴렌 또는 NR^8 일 때, n 은 1 이어야 한다;

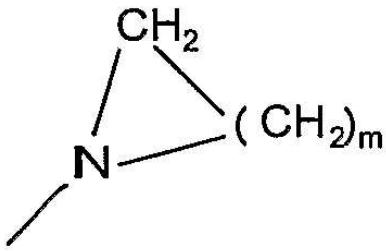
및

(ii) 화학식 $(\eta^2-R^3N(R^4)_nNR^5)_2Ta(NR^1R^2)$ 의 사슬형 아민 탄탈 화합물:



상기 화학식에서:

R^1, R^2, R^3 및 R^5 는 각각 수소, C_1-C_4 알킬, 실릴(silyl), C_3-C_8 싸이클로알킬, C_1-C_4 알킬실릴, C_6-C_{10} 아릴 및 NR^6R^7 와 같이 질소를 포함하는 작용기들로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 R^6 와 R^7 는 같거나 또는 서로 다르고 각각은 수소, C_1-C_4 알킬 및 C_3-C_8 싸이클로알킬로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 선택적으로 NR^1R^2 는 다음 문자의 모이어티(moiety)로 나타낼 수 있고



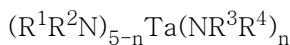
상기에서 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6 이고;

R^4 는 C_1-C_4 알킬렌, 실릴렌($-SiH_2-$), C_1-C_4 디알킬실릴렌 및 NR^8 으로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서 R^8 은 수소, C_3-C_8 싸이클로알킬 및 C_1-C_4 알킬로 구성된 군으로부터 선택되고; 및

n 은 $1, 2, 3$, 또는 4 이지만, R^4 가 실릴렌, C_1-C_4 디알킬실릴렌 또는 NR^8 일 때, n 은 1 이어야 한다;

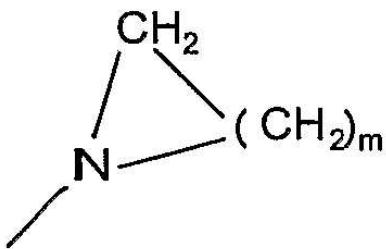
및

(iii) 아래 화학식의 사슬형 탄탈 아미드 화합물:



상기 화학식에서:

R^1 내지 R^4 는 각각 C_1-C_4 알킬, 실릴, C_3-C_8 싸이클로알킬, C_1-C_4 알킬실릴, C_6-C_{10} 아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 선택적으로 NR^1R^2 또는 NR^3R^4 다음 문자의 모이어티(moiety)로 나타낼 수 있고



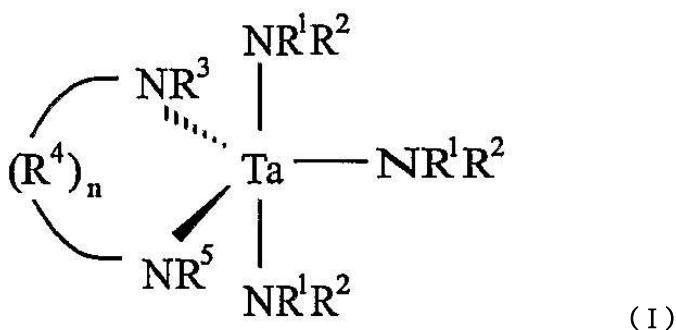
상기에서 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6 이며; 및

n 은 $1, 2, 3$, 또는 4 이다.

또 다른 관점에서, 본 발명은 전술한 화학식의 특정 화합물, 상세하게는, $\eta^2-N,N'-\text{디메틸에틸렌디아미노-트리스-디메틸아미노탄탈}(\eta^2-N,N'-dimethylethylenediamino-tris-dimethylaminotantalum)$, $\eta^2-N,N'-\text{디에틸에틸렌디아미노-트리스-디메틸아미노탄탈}(\eta^2-N,N'-diethylethylenediamino-tris-dimethylaminotantalum)$, $\eta^2-N,N'-\text{디메틸프로판디아미노-트리스-디메틸아미노탄탈}(\eta^2-N,N'-dimethylpropanediamino-tris-dimethylaminotantalum)$ 및 $\text{비스-디에틸아미노-트리스-디메틸아미노탄탈}(\text{Bis-diethylamino-tris-dimethylaminotantalum})$ 에 관한 것이다.

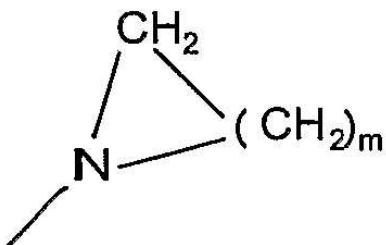
보다 다른 관점에서, 본 발명은 전구체로부터 기질상에 탄탈 물질을 형성하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 전구체 증기를 형성하기 위하여 전구체를 기화시키는 단계와 탄탈 물질을 형성하기 위하여 기질과 전구체 증기를 접촉하는 단계를 포함하는데, 여기서 전구체는 상기 기술된 적어도 하나의 탄탈 화학종을 포함한다.

그러나 본 발명의 또 다른 관점은 화학식(IV)의 화합물과 $\text{LiNR}^5(\text{R}^4)_n\text{NR}^3\text{Li}$ 을 반응시키는 단계를 포함하는, 화학식 (I)의 탄탈 착물을 제조하는 방법에 관한 것이다:



상기 화학식에서:

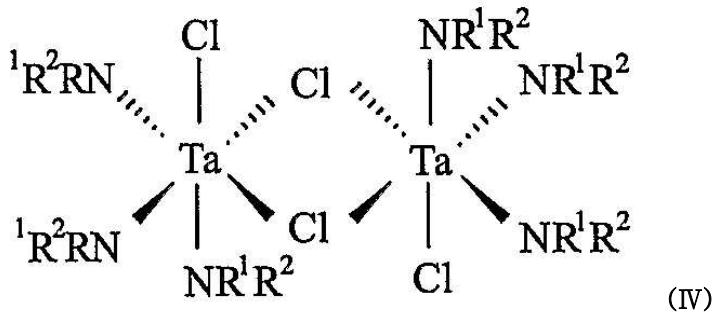
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 및 R^5 는 각각 수소, C_1-C_4 알킬, 실릴(silyl), C_3-C_8 싸이클로알킬, C_1-C_4 알킬실릴, C_6-C_{10} 아릴 및 NR^6R^7 와 같이 질소를 포함하는 작용기들로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 R^6 와 R^7 는 같거나 또는 서로 다르고 각각은 수소, C_1-C_4 알킬 및 C_3-C_8 싸이클로알킬로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 선택적으로 NR^1R^2 는 다음 문자의 모이어티(moietiy)로 나타낼 수 있고



상기에서 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6 이고;

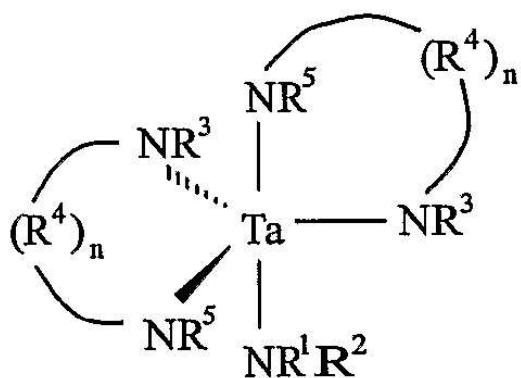
R^4 는 C_1-C_4 알킬렌, 실릴렌($-\text{SiH}_2-$), C_1-C_4 디알킬실릴렌 및 NR^8 으로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서 R^8 은 수소, C_3-C_8 싸이클로알킬 및 C_1-C_4 알킬로 구성된 군으로부터 선택되고; 및

n 은 $1, 2, 3$, 또는 4 이지만, R^4 가 실릴렌, C_1-C_4 디알킬실릴렌 또는 NR^8 일 때, n 은 1 이어야 함,



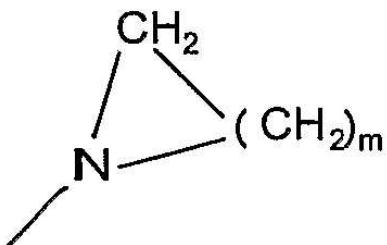
여기서 R¹ 내지 R⁵ 그리고 n은 상기 정의된 바와 같다.

본 발명의 또 다른 관점은 다음 단계를 포함하는 화학식 (II)의 탄탈 착물의 제조방법에 관한 것이다:



상기 화학식에서:

R¹, R², R³ 및 R⁵는 각각 수소, C₁-C₄ 알킬, 실릴(silyl), C₃-C₈ 싸이클로알킬, C₁-C₄ 알킬실릴, C₆-C₁₀ 아릴 및 NR⁶R⁷와 같이 질소를 포함하는 작용기들로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 R⁶와 R⁷는 같거나 또는 서로 다르고 각각은 수소, C₁-C₄ 알킬 및 C₃-C₈ 싸이클로알킬로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 선택적으로 NR¹R²는 다음 분자의 모이어티(moiety)로 나타낼 수 있고



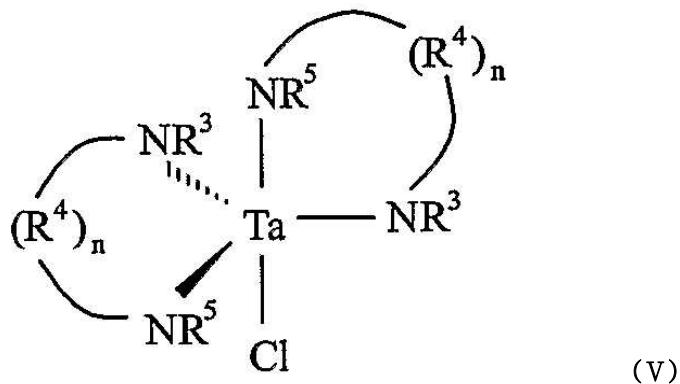
상기에서 m = 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 이고;

R⁴는 C₁-C₄ 알킬렌, 실릴렌(-SiH₂-), C₁-C₄ 디알킬실릴렌 및 NR⁸으로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서 R⁸은 수소, C₃-C₈ 싸이클로알킬 및 C₁-C₄ 알킬로 구성된 군으로부터 선택되고; 및

n 은 1, 2, 3, 또는 4이지만, R^4 가 실릴렌, C_1-C_4 디알킬실릴렌 또는 NR^8 일 때, n 은 1이어야 함;

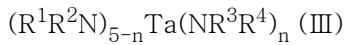
및;

화학식 (V)의 화합물을 제조하기 위하여 TaX_5 와 $LiNR^5(R^4)_nNR^3Li$ 를 반응시키는 단계



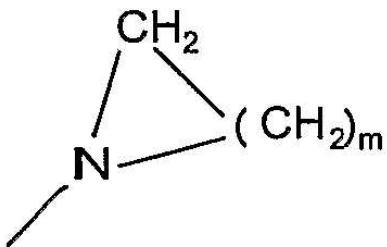
여기서 R^3 내지 R^5 그리고 n 은 상기 정의된 바와 같고 $X = Cl, Br$ 또는 I 임; 및 화학식 (V)의 화합물과 $LiN(R^1R^2)$ 을 반응시키는 단계(여기서 R^1 과 R^2 는 상기 정의된 바와 같다).

보다 다른 관점에서, 본 발명은 화합물 (IV)과 $LiNR^3R^4$ 를 반응시키는 단계를 포함하는, 화학식 (III)의 탄탈 아미드 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.



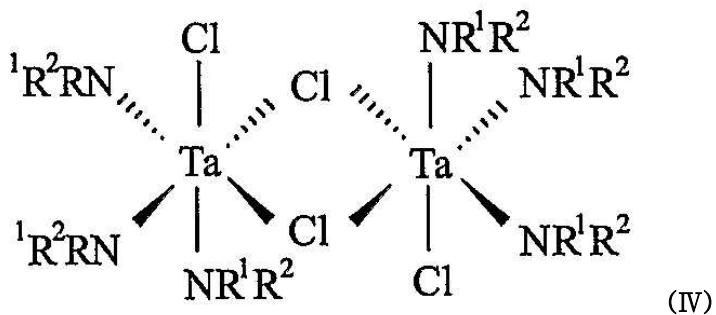
상기 화학식에서:

R^1 내지 R^4 는 각각 C_1-C_4 알킬, 실릴, C_3-C_8 싸이클로알킬, C_1-C_4 알킬실릴, C_6-C_{10} 아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 선택적으로 NR^1R^2 또는 NR^3R^4 는 다음 문자의 모이어티(moiety)로 나타낼 수 있고



상기에서 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6이고; 및

n 은 1, 2, 3, 또는 4임;



여기서 R^1 내지 R^4 는 상기 정의된 바와 같다.

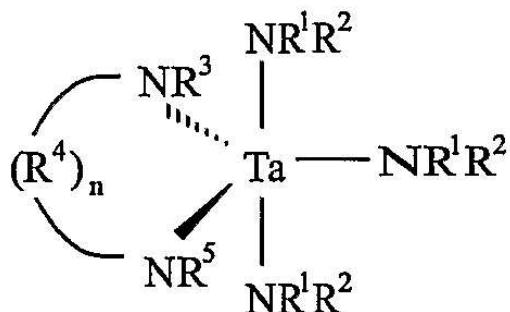
본 발명의 상세한 사항, 특징 및 구현은 하기의 제한없는 실시예에서 좀더 풍부하게 기술된다.

발명의 상세한 설명 및 본 발명의 바람직한 구현 예

본 발명은 기질상에 탄탈-기반 장벽막, 즉, TaN , Ta_2O_5 , $TaSiN$ 그리고 $BiTaO_4$ 장벽막을 형성하는데 유용한 탄탈 원료 시약을 발견하는데 기초하고 있는데, 이는 구리 금속화 그리고/또는 강유전체 층을 포함하는 집적 회로와 같은 마이크로 전자소자 구조의 제조를 위한 것이다.

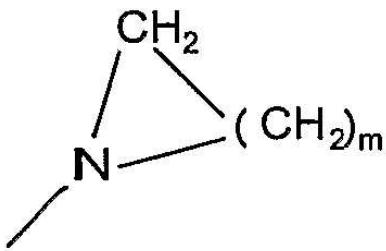
본 발명의 탄탈 전구체는 아래의 군으로부터 선택되는 탄탈 화학종을 포함한다:

(i) 화학식 $(\eta^2-R^3N(R^4)_nNR^5)Ta(NR^1R^2)_3$ 의 사슬형 아민 탄탈 촉물:



상기 화학식에서:

R^1 , R^2 , R^3 및 R^5 는 각각 수소, C_1-C_4 알킬, 실릴(silyl), C_3-C_8 싸이클로알킬, C_1-C_4 알킬실릴, C_6-C_{10} 아릴 및 NR^6R^7 와 같이 질소를 포함하는 작용기들로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 R^6 와 R^7 는 같거나 또는 서로 다르고 각각은 수소, C_1-C_4 알킬 및 C_3-C_8 싸이클로알킬로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 선택적으로 NR^1R^2 는 다음 문자의 모이어티(moiety)로 나타낼 수 있고

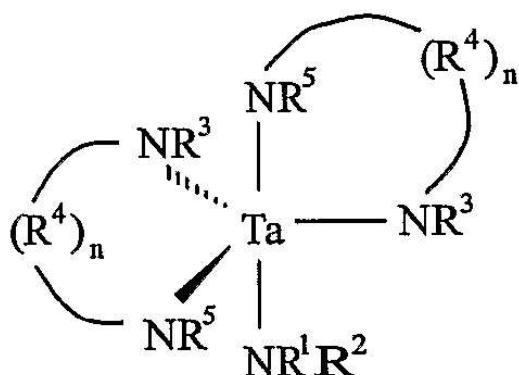


상기에서 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6 이고;

R^4 는 C_1-C_4 알킬렌, 실릴렌($-SiH_2-$), C_1-C_4 디알킬실릴렌 및 NR^8 으로 구성된 군에서 선택되며, 여기서 R^8 은 수소, C_3-C_8 싸이클로알킬 그리고 C_1-C_4 알킬로 구성된 군에서 선택되고; 및

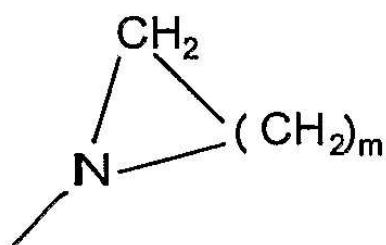
n 은 $1, 2, 3$, 또는 4 이지만, R^4 가 실릴렌, C_1-C_4 디알킬실릴렌 또는 NR^8 일 때, n 은 1 이어야 한다;

(ii) 화학식 $(n^2-R^3N(R^4)_nNR^5)_2Ta(NR^4R^2)$ 의 사슬형 아민 탄탈 촉물:



상기 화학식에서:

R^1, R^2, R^3 및 R^5 는 각각 수소, C_1-C_4 알킬, 실릴(silyl), C_3-C_8 싸이클로알킬, C_1-C_4 알킬실릴, C_6-C_{10} 아릴 및 NR^6R^7 와 같이 질소를 포함하는 작용기들로 구성된 군에서 독립적으로 선택되며, 여기서 R^6 과 R^7 는 같거나 또는 서로 다르고 각각은 수소, C_1-C_4 알킬 및 C_3-C_8 싸이클로알킬로 구성된 군에서 독립적으로 선택되며, 또는 선택적으로 NR^1R^2 는 다음 분자의 모이어티(moiety)로 나타낼 수 있고



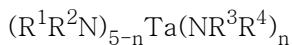
상기에서 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6 이고;

R^4 는 C_1-C_4 알킬렌, 실릴렌($-SiH_2^-$), C_1-C_4 디알킬실릴렌 및 NR^8 으로 구성된 군에서 선택되며, 여기서 R^8 은 수소, C_3-C_8 싸이클로알킬 및 C_1-C_4 알킬로 구성된 군에서 선택되고; 및

n 은 $1, 2, 3$, 또는 4 이지만, R^4 가 실릴렌, C_1-C_4 디알킬실릴렌 또는 NR^8 일 때, n 은 1 이어야 한다;

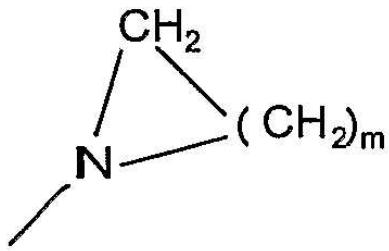
및

(iii) 하기 화학식의 사슬형 탄탈 아미드 화합물:



상기 화학식에서:

R^1 내지 R^4 는 각각 C_1-C_4 알킬, 실릴, C_3-C_8 싸이클로알킬, C_1-C_4 알킬실릴, C_6-C_{10} 아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 선택적으로 NR^1R^2 또는 NR^3R^4 다음 문자의 모이어티(moity)로 나타낼 수 있고



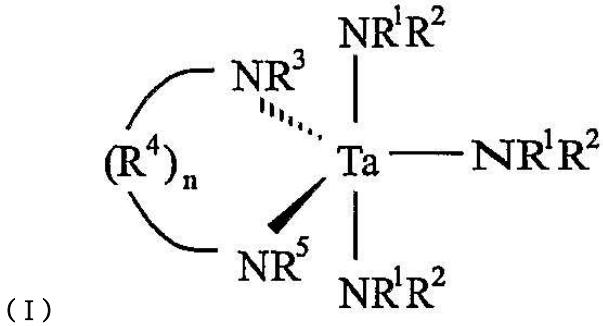
상기에서 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6 이며; 및

n 은 $1, 2, 3$, 또는 4 이다.

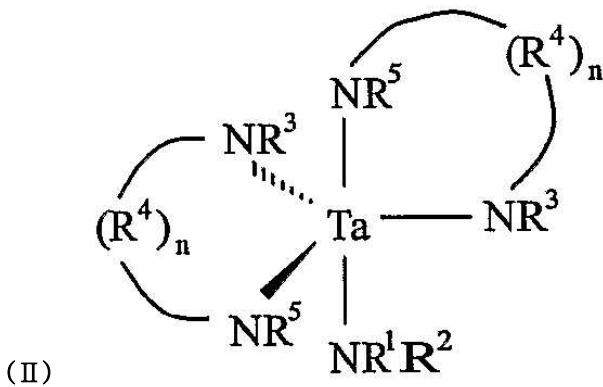
본 발명의 탄탈 전구체는 장벽막을 형성하기 위하여 예전에 사용되었던 탄탈 전구체의 용도에 비하여 기술상에서 실체적인 발전을 이루었다. 그 예로서, 질소화 탄탈을 생각해보면, 바람직하게는 탄탈 질소막의 성장이 자유산소인 전구체와 같이 이루어졌는데, 그 결과 산화 탄탈의 형성은 이루어지지 않았다. 따라서 이미 존재하는 탄탈-질소 결합을 가지고 있는 탄탈 아미드은 원칙적으로는 바람직하지만, $Ta(NMe_2)_5$ 처럼 동종 탄탈 아미드은 $-NMe_2$ 군($Ta(OEt)_5$ 에서 발견된 것과 유사한)을 관통하는 다중 금속 중심 가교의 결과로서 그리고 탄탈 금속 중심 주위의 입체적인 복잡성의 결과로서 휘발성이 감소된 어려움이 있다.

반대로, 본 발명의 탄탈 전구체는 구조의 결과로서 열안정성과 휘발성을 향상시켰는데 이것은 분자간 상호작용의 정도를 제한한다. 예를 들어, 두 개의 $-NMe_2$ 기를 가지고 있는 PDMAT 와 비교하여, 하기 화학식 (I)의 화합물에서 사슬형 아민리간드($\eta^2-R^3N(R^4)_nNR^5$)의 사용은 안정한 메탈로싸이클릭(metallocyclic) 구조를 가지는 모노머 탄탈 아미드(monomeric amide tantalum) 화합물을 제공한다. 다양한 사슬형 리간드를 이용할 수 있다. 특정 휘발성을 나타내도록 선택되는, 화학식 $\eta^2-R^3N(R^4)_nNR^5$ 의 리간드 화학종이 바람직한데, 여기서 R^3 와 R^5 는 같거나 서로 다르며, 및 각각은 수소, C_1-C_4 알킬(즉, Me, Et, t-Bu, i-Pr 등), 아릴(즉, 페닐, C_1-C_4 알킬로 치환된 페닐, 할로, 실릴 또는 C_1-C_4 알킬실릴 등), C_3-C_8 싸이클로알킬, 또는 실릴(SiH_3), C_1-C_4 알킬실릴,(즉, $SiMe_3$, $Si(Et)_3$, $Si(i-Pr)_3$, $Si(t-Bu)_3$) 및 알킬(알킬실릴)실릴

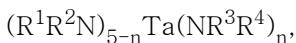
(즉, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_x(\text{Me})_{3-x}$) 같이 실리콘을 함유하는 군으로부터 독립적으로 선택되고, R^4 는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알켄(즉, 메틸렌, 에틸렌 등), 실릴렌(즉 $-\text{SiH}_2-$), $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 디알킬실릴(즉, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, 등) 또는 알킬아민(즉, NCH_3 , 등)이고, 여기서 n 은 안정된 키클레이트 고리구조를 제공하기 위하여 1, 2, 3, 또는 4로부터 독립적으로 선택된다.



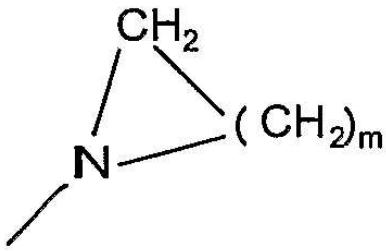
하기의 화학식 (II)의 탄탈 아미드 화합물은 두 개의 키클레이트($n^2\text{-R}^3\text{N}(\text{R}^4)_n\text{NR}^5$) 리간드가 특징이고, 여기서 n 과 여러 종류의 R 은 상기 화학식 (I)과 관련하여 정의된 바와 같다.



본 발명의 또 다른 탄탈 화합물의 종류는 비대칭 특성을 가지는 탄탈 아미드이고, 화학식 (III)의 혼합 리간드 착물의 리간드로서 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N})_{5-n}$ 과 $(\text{NR}^3\text{R}^4)_n$ 을 이용한다:



상기 R^1 내지 R^4 은 각각 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬(즉, Me, Et, t-Bu, i-Pr, 등), $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ 아릴(페닐, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬로 치환된 페닐, 할로, 실릴 또는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬실릴, 등), $\text{C}_3\text{-}\text{C}_8$ 싸이클로알킬 또는 실릴(SiH_3), $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬실릴(예를 들어, SiMe_3 , $\text{Si}(\text{Et})_3$, $\text{Si}(\text{i-Pr})_3$, $\text{Si}(\text{t-Bu})_3$) 및 알킬(알킬실릴)실릴(즉, $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_x(\text{Me})_{3-x}$)처럼 실리콘을 포함하는 군으로부터 각각 독립적으로 선택되고, n 은 1, 2, 3, 또는 4이다. 선택적으로, NR^1R^2 또는 NR^3R^4 는 다음 문자의 모이어티(moiety)로 나타낼 수 있고



여기서 m은 1,2,3,4,5 또는 6이다.

본 발명의 탄탈 원료 시약은 화학 증기 증착(CVD) 같이 적용하기에 적합한 휘발 특성을 가지고 있다.

액체 전달, 원자층 증착 또는 화학 증기 증착 기술과 같은 증기 증착 공정에의 적용에 있어서, 본 발명의 전구체는 순수한 액체 형태로 이용되거나 또는 선택적으로 그러한 전구체는 Robin A.Gardiner et al 의 이름으로 1998년 10월 13일 발행된 미국특허 제5,820,664호에 개시된 용매 조성물 같은 형태, 즉, 융화성 액체 용매 또는 부유증간체에서의 전구체의 용액 또는 혼탁액의 형태로 이용된다.

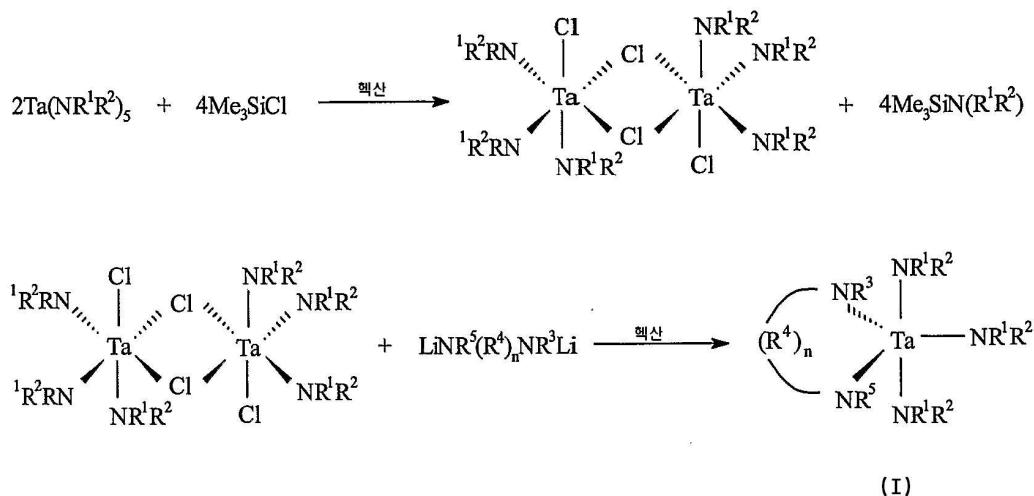
"액체 전달"이라는 용어는 증기 증착 공정에서 기질상에 증착된 물질의 전달을 위해 이용한 전구체 조성물의 액체 형태를 말한다. 전구체 조성물이 액상의 순수한 물질일 때, 상응하는 전구체 증기를 제조하기 위해 기화하고, 그 후 증착실로 이동하여 기질상에 증착 화학종의 막 또는 피복을 형성한다. 선택적으로, 원료 시약이 증착 작용을 위한 증기에서 원료 시약을 위치시키기 위해 증발하는 액상에서 분해 또는 부유한다.

그러한 목적을 위한 용매는 적합한 용매 중간체, 즉, 단일 성분 용매 또는 여러 용매 혼합물이다. 본 발명의 상세한 설명에서의 용매는 C₆-C₁₀ 알칸, C₆-C₁₀ 방향족 및 그것의 적합한 혼합물로부터 선택된다. 예가 되는 알칸 화학종은 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난 및 데칸이 있다. 바람직한 알칸 용매는 C₈ 및 C₁₀ 알칸이 있다. 바람직한 방향족 용매 화학종은 톨루엔과 크릴렌이 있다.

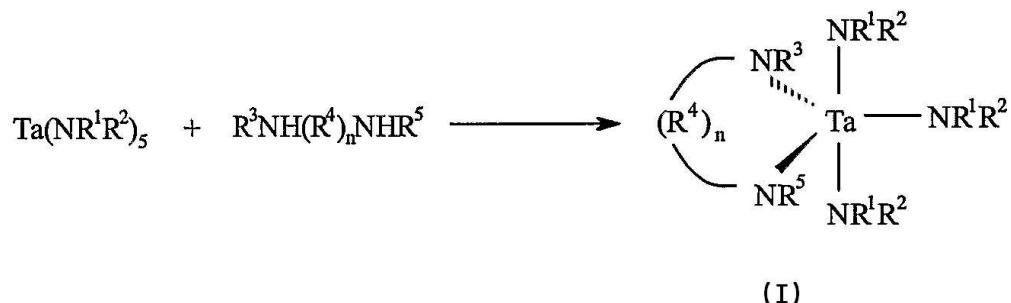
다양한 합성방법이 본 발명의 탄탈 원료 화합물 제조에 유용하고, 문헌의 원천기술의 다양한 합성방법에 대하여 명백하다. 본 발명의 광범위한 범위 내에서 화합물의 제조를 위한 예가 되는 합성 방법이 실시예의 형태로 하기에 기술되어 있고, 본 발명의 화합물이 문헌의 기술범위 내에서 서로 다른 다양한 합성 경로와 방법에 의해 용이하게 제조되고, 그 예로 다음에 기술된 합성 방법이 본 발명의 범위에 의해 제한적으로 해석되지는 않는다.

화학식 (I)의 화합물에 대한 합성 반응도

화학식 (I)의 화합물에 대한 예가 되는 합성방법이 다음과 같다:

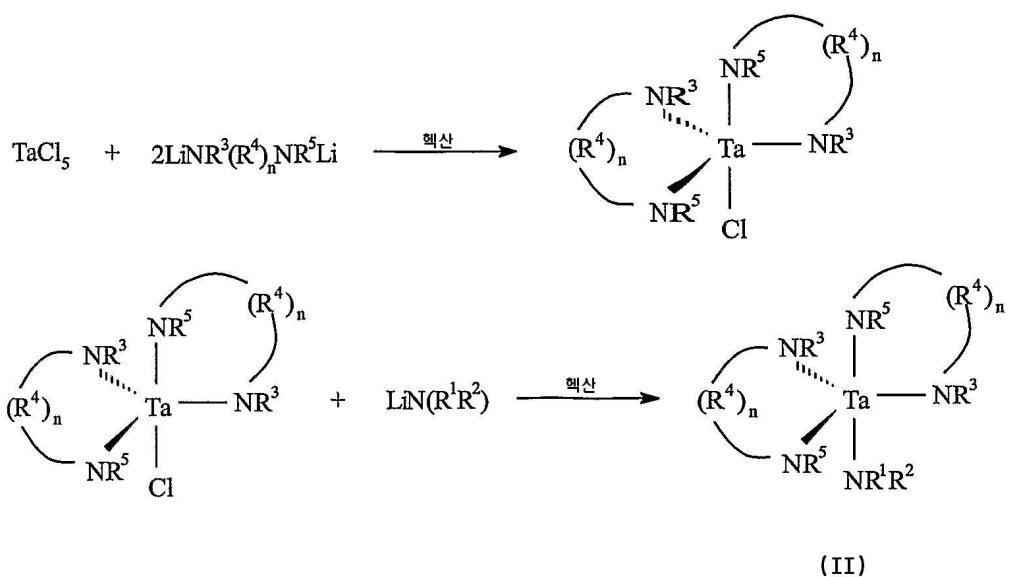


선택적으로, 화학식 (I)의 화합물이 다음과 같이 합성된다:

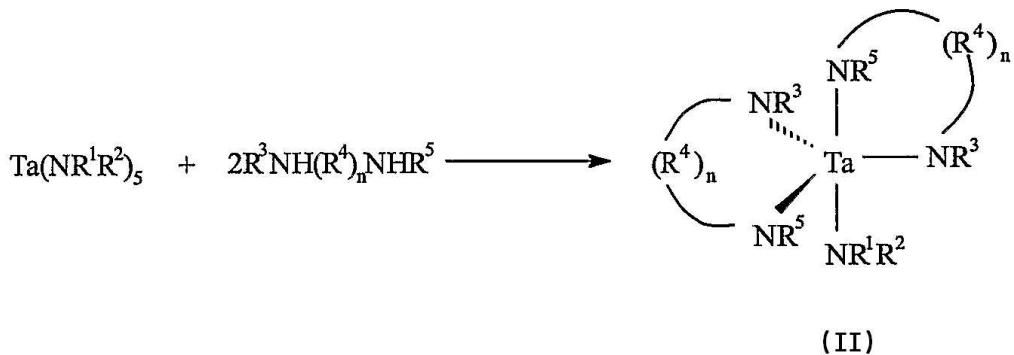


화학식 (II)의 화합물에 대한 합성 반응도

화학식 (II)의 화합물에 대한 예가 되는 합성 방법이 다음과 같다:

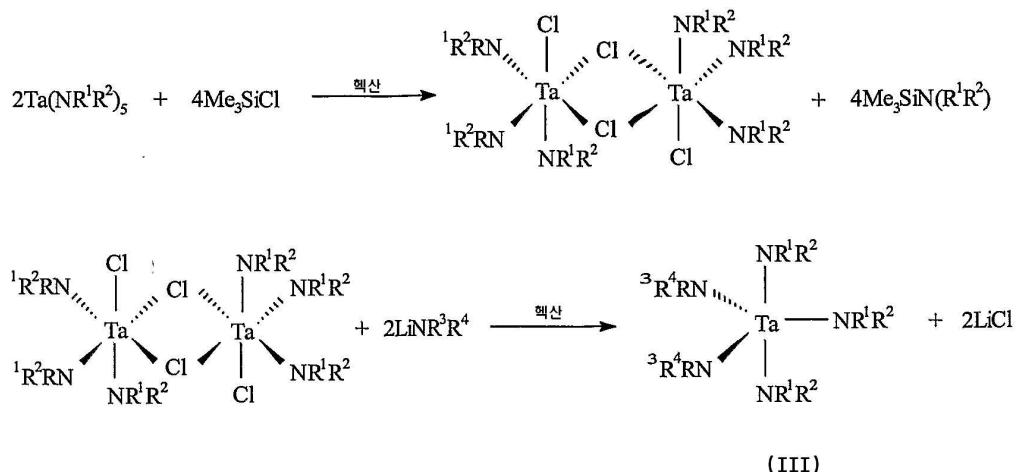


선택적으로, 화학식 (II)의 화합물이 다음과 같이 합성된다:



화학식 (III)의 화합물에 대한 합성 반응도

화학식 (III)의 화합물에 대한 예가 되는 합성 방법이 다음과 같다:



본 발명은 또한 직접적이고 비용 효율적인 방법으로 기질상에 TaSiN 막을 형성하는데 유용한 단일 원료 전구체로서 실릴아미드의 이용을 고려한다. 실시예는 화학식 (III)의 전구체를 포함한다:



상기 R¹ 내지 R⁴은, R¹, R², R³ 및 R⁴ 중 적어도 어느 하나가 실리콘을 포함하는 군이라는 조건하에서, C₁-C₄ 알킬(즉, Me, Et, t-Bu, i-Pr, 등), C₆-C₁₀ 아릴(즉, 페닐, C₁-C₄ 알킬로 치환된 페닐, 할로, 실릴 또는 C₁-C₄ 알킬실릴, 등), C₃-C₈ 싸이클로알킬 또는 실릴(SiH₃), C₁-C₄ 알킬실릴(예를 들어, SiMe₃, Si(Et)₃, Si(i-Pr)₃, Si(t-Bu)₃ 및 알킬(알킬실릴)실릴(즉, Si(SiMe₃)ₓ(Me)₃₋ₓ)처럼 실리콘을 포함하는 군으로부터 각각 독립적으로 선택되고, n은 1, 2, 3, 또는 4이다. 실리콘을 포함하는 R기의 개수는 필요에 따라 또는 막에서 실리콘의 양을 조절하도록 바람직하게 변한다.

기질상의 탄탈-기반 막 또는 코팅의 액체 전달 증착을 위하여, 원료 시약 물질이 액체 원재료, 즉, 순수한 액상 화합물로 제공되거나 또는 전구체 화합물의 분해 또는 부유에 적합한 용매 중간체를 포함하는 적합한 형태로 제공되며, 그 후 액체 원재료는 증기 증착 공정을 위한 전구체 증기를 형성하기 위해 기화한다.

기화는 액체의 주입, 즉 안개나 물방울의 형태로 원료 시약 액체의 증발에 적당한 온도에서 고열의 구역으로의 미세분출에 의해 이루어진다. 이러한 주입은 형식적인 특성의 분무기 또는 원자화 기구로 이루어지는데, 정교하게 분리된 액체 입자,

즉 서브-미크론(sub-micron)에서 밀리미터(millimeter) 직경 정도의 미세하게 분리된 액체입자의 분산을 만들어낸다. 분산된 액체 입자는 원료 시약을 분해하고 바람직한 탄탈 기반 물질의 막을 형성할 정도로 충분히 높은 온도에서 직접적으로 기질상에 위치한다.

선택적으로, 액체는 그것을 포함하는 적절한 공급용기로부터 분리되고, 그래서 스크린, 그리드 또는 다른 다공성 또는 구멍이 있는 구조와 같이, 휘발 성분으로 나오는데, Peter S. Kirlin, et al의 미국특허 제5,204,314호와 Peter S. Kirlin, et al의 미국특허 제5,711,816호에 기술된 것처럼, 액체가 기상으로 휘발할 수 있도록 충분히 높은 온도까지 가열된다.

원료 시약의 휘발방법과 무관하게, 증기는 적당한 증착 조건하에서, 불필요한 실험 없이 문헌의 기술범위 내에서 이미 결정 가능한 것으로서, 공정 조건(온도, 압력, 유속, 등)을 변화시키는 방법으로 그리고 결과물로 나온 증폭된 물질의 안정성과 특성을 평가하는 방법으로 탄탈-기반 물질이 증착된 기질과 접촉한다.

기질상에 탄탈 물질을 증착하는 것은, 본 발명의 전구체 화합물에 대해서는, 적합한 방법 그리고 사용된 기질과 공정 조건으로 본 발명의 광범위한 실례의 범위 안에서 이루어진다. 예를 들어, 운반 기체는 불활성 기체(즉, 헬륨, 아르곤 등) 또는 증폭실 내에 바람직한 환경을 제공하는데 적절한 운반 기체(즉, 산소를 포함하는 기체, 질소 또는 다른 적합한 운반 기체 화학종)같은 전구체 증기의 이동을 위하여 사용된다.

본 발명의 상세한 설명에서, 원자층 증착(ALD)은 기질상에 탄탈-기반 물질을 증착시키는데 사용된다. 예를 들어, 원자층 증착 공정은 기질이 순차적으로 그리고 대신에 적어도 두 개의 상호 반응하는 반응 물질 사이에서 노출되어서 이루어진다. 그러한 접근법에서, 기질은 첫번째 화학종에 노출되고, 첫번째 화학종은 기질의 표면이 첫번째 화학종의 단일막으로 덮힐 때까지(포화) 기질의 표면에 증착한다. 표면이 포화된 다음에, 첫번째 증착된 화학종의 공급이 중단되고 첫번째 반응기가 비워지고 그리고/또는 기상의 첫번째 화학종의 흔적을 지우기 위해 정화된다. 다음으로, 기질은 첫번째 화학종의 단일막이 두번째 화학종과 완전히 상호작용하고 첫번째와 두번째 화학종의 산물의 단일막으로 덮힐 때까지(포화) 증착된 첫번째 화학종과 상호작용하는 두번째 화학종에 노출된다. 두번째 화학종으로 포화된 다음에, 두번째 화학종의 공급이 중단되고 반응기가 비워지고 그리고/또는 기상의 반응하지 않은 두번째 화학종의 흔적을 지우기 위해 정화된다. 충분한 두께의 막이 기질상에 증착될 때까지 이러한 순환은 수없이 반복될 수 있다. 명백하게, 두 종류 이상의 화학종이, 즉, 삼중 또는 보다 복잡한 화합물 또는 다중막의 증착을 위해 사용된다.

본 발명의 상세한 사항, 특징 및 구현은 하기의 제한없는 실시예에서 좀더 풍부하게 기술된다.

도면의 간단한 설명

도1은 아르곤(Ar) 내의 (η^2 -MeN(CH₂)₂NMe)₂Ta(NMe₂)₃ (DEMAT) 5.15 mg 의 열분석(STA) 곡선이다.

도2는 벤젠-d₆ 내의 (η^2 -MeN(CH₂)₂NMe)₂Ta(NMe₂)₃ (DEMAT)에 대한 수소(¹H)와 탄소(¹³C)의 핵자기 공명(NMR, Nuclear magnetic resonance) 곡선이다.

도3은 (η^2 -EtN(CH₂)₂NEt)₂Ta(NMe₂)₃ 9.530 mg 의 열분석(STA) 곡선이다.

도4는 벤젠-d₆ 내의 (η^2 -EtN(CH₂)₂NEt)₂Ta(NMe₂)₃에 대한 수소(¹H) 핵자기 공명 곡선이다.

도5는 (η^2 -MeN(CH₂)₂NMe)₂Ta(NMe₂)₃ 12.141mg의 열분석(STA) 곡선이다.

도6은 벤젠-d₆ 내의 (η^2 -MeN(CH₂)₂NMe)₂Ta(NMe₂)₃에 대한 수소(¹H) 핵자기 공명 곡선이다.

도7은 아르곤 내의 (NEt₂)₂Ta(NMe₂)₃ 6.28g의 열분석(STA) 곡선이다.

도8은 톨루엔-d₈ 내의 (NEt₂)₂Ta(NMe₂)₃에 대한 수소(¹H) 핵자기 공명 곡선이다.

실시예

실시예 1

본 실시예에서, $\eta^2\text{-N,N'-디메틸에틸렌디아미노-트리스-디메틸아미노탄탈}$, ($\eta^2\text{-MeN(CH}_2)_2\text{NMe})\text{Ta(NMe}_2)_3$) (DEMAT)은 고순도와 높은 수율로 합성되었다.

DEMAT의 합성은 표준 Schlenk 기술을 이용하여 이루어진다. n-부틸 리튬 15.8 mL(헥산 내의 1.6 M, 0.025 mol)이 얼음중탕 안에 담그어진 100 mL Schlenk 플라스크에 첨가되고 헥산 50 ml 내의 N,N'-디메틸에틸렌디아민(0.013mol) 1.11g과 함께 대전되었다. 첨가가 시작된 후에 하얀색 침전물이 나타났고 반응은 발열성이었다. MeNLi(CH_2)₂LiNMe을 포함하는 반응 혼합물은 상온에서 따뜻해지도록 놓아졌다. 다음으로 MeNLi(CH_2)₂LiNMe 혼합물이 상온에서 헥산 100mL 내의 [(MeN)₃TaCl₂]₂ 4.39g (5.71 mmol)에 방울로 첨가되고 밤새 교반되었다. 여과된 이후에, 진갈색 여과액이 다시 발견되었다. 붉은 오렌지색 ($\eta^2\text{-MeN(CH}_2)_2\text{NMe})\text{Ta(NMe}_2)_3$) (DEMAT) (59% 수율) 3.06g을 만들기 위해 79 °C, 50 mTorr 하에서의 진공증류에 이어서 여과액의 휘발성분이 상온의 진공상태에서 제거되었다. TaC₁₀H₂₈N₅에 대해 계산된 원소 백분율: C, 30.08%; H, 7.07%; N, 17.54%. 발견: C, 29.89%; H, 6.94%; N, 17.52%.

도1은 DEMAT가 끓는점까지 열안정성이 있고 200 °C이하에서 완벽한 물질 전달을 한다는 것을 보여준다. 게다가, DEMAT는 충분히 휘발성이 있고, 진공증류에 의해 정제될 만큼 충분히 열적으로 안정하다. 반대로, PDEAT와 펜타에틸메틸아미노탄탈(PEMAT)은 불안정하고 진공증류에 의해 정제될 수 없다. 마찬가지로 DEMAT는 열안정성과 휘발성이라는 측면에서 PDMAT, PEMAT, 그리고 PDEAT에 비해 장점이 있다.

도2는 21°C에서 벤젠-d₆내의 DEMAT의 ¹H와 ¹³C의 핵자기공명(NMR) 곡선이다. ¹H NMR: δ 3.85 (s, 4H, CH₃N(CH_2)₂-); 3.33 (s, 6H, CH₃N-); 3.24 (s, 18H, (CH₃)₂N-). ¹³C NMR plot: δ 62.20 (CH₃N(CH_2)₂-); 45.36 ((CH₃)₂N-); 44.33 (CH₃N(CH_2)₂-).

실시예 2

본 실시예에서, $\eta^2\text{-N,N'-디에틸에틸렌디아미노-트리스-디메틸아미노탄탈}$, ($\eta^2\text{-EtN(CH}_2)_2\text{NEt})\text{Ta(NMe}_2)_3$) (DEMAT)은 고순도와 높은 수율로 합성되었다.

($\eta^2\text{-EtN(CH}_2)_2\text{NEt})\text{Ta(NMe}_2)_3$ 의 합성은 표준 Schlenk 기술을 이용하여 이루어진다. n-부틸 리튬 13.4 mL(헥산 내의 1.6 M, 0.021 mol)이 얼음중탕 안에 담그어진 250 mL Schlenk 플라스크에 첨가되고 헥산 100 ml 내의 N,N'-디메틸에틸렌디아민(0.011mol) 1.11g과 함께 대전되었다. 첨가가 시작된 후에 하얀색 침전물이 나타났고 반응은 발열성이었다. EtNLi(CH_2)₂LiNEt을 포함하는 반응 혼합물은 상온에서 따뜻해지도록 놓아졌다. 다음으로 EtNLi(CH_2)₂LiNEt 혼합물이 상온에서 헥산 100mL 내의 [(MeN)₃TaCl₂]₂ 4.14g (5.39 mmol)에 방울로 첨가되고 밤새 교반되었다. 여과된 이후에, 진갈색 여과액이 다시 발견되었다. 금빛 노란색 액체 ($\eta^2\text{-EtN(CH}_2)_2\text{NEt})\text{Ta(NMe}_2)_3$ (44% 수율) 2.01g을 만들기 위해 77 °C, 65 mTorr 하에서의 진공증류에 이어서 여과액의 휘발성분이 상온의 진공상태에서 제거되었다. TaC₁₂H₃₂N₅에 대해 계산된 원소 백분율: C, 33.72%; H, 7.55%; N, 16.39%. 발견: C, 33.42%; H, 7.46%; N, 16.22%.

도3은 ($\eta^2\text{-EtN(CH}_2)_2\text{NEt})\text{Ta(NMe}_2)_3$ 가 끓는점까지 열안정성이 있고 200 °C이하에서 완벽한 물질 전달을 한다는 것을 보여준다. 게다가, ($\eta^2\text{-EtN(CH}_2)_2\text{NEt})\text{Ta(NMe}_2)_3$ 는 액체이고 충분히 휘발성이 있으며, 진공증류에 의해 정제될 만큼 충분히 열적으로 안정하다. 마찬가지로 ($\eta^2\text{-EtN(CH}_2)_2\text{NEt})\text{Ta(NMe}_2)_3$ 는 열안정성과 휘발성이라는 측면에서 PDMAT, PEMAT, 그리고 PDEAT에 비해 장점이 있다.

도4는 21°C에서 벤젠-d₆내의 (η^2 -EtN(CH₂)₂NEt)Ta(NMe₂)₃의 ¹H와 ¹³C의 핵자기공명(NMR) 곡선이다. ¹H NMR: δ 3.80 (s, 4H, CH₃CH₂N(CH₂)₂-); 3.52 (q, 4H, CH₃CH₂N-); 3.22 (s, 18H, (CH₃)₂N-); 1.17(t, 6H, CH₃CH₂N-). ¹³C NMR plot: δ 58.54 (CH₃CH₂N(CH₂)₂-); 51.76 (CH₃CH₂N(CH₂)₂-); 45.41 ((CH₃)₂N-); 17.80 (CH₃CH₂N(CH₂)₂-).

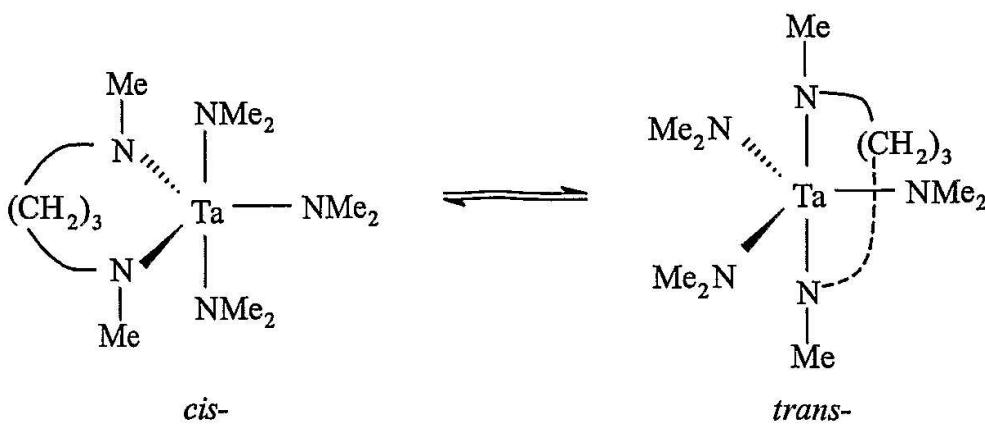
실시예 3

본 실시예에서, (η^2 -N,N'-디메틸프로판디아미노-트리스-디메틸아미노탄탈, (η^2 -MeN(CH₂)₃NMe)Ta(NMe₂)₃은 고순도와 높은 수율로 합성되었다.

(η^2 -MeN(CH₂)₃NMe)Ta(NMe₂)₃의 합성은 표준 Schlenk 기술을 이용하여 이루어진다. n-부틸 리튬 16.4 mL(헥산 내의 1.6 M, 0.026 mol)이 열음중탕 안에 담그어진 100 mL Schlenk 플라스크에 첨가되고 헥산 50 ml 내의 N,N'-디메틸프로판디아민(0.013mol) 1.34g과 함께 대전되었다. 첨가가 시작된 후에 하얀색 침전물이 나타났고 반응은 발열성이었다. MeNLi(CH₂)₃LiNMe을 포함하는 반응 혼합물은 상온에서 따뜻해지도록 놓아졌다. 다음으로 MeNLi(CH₂)₃LiNMe 혼합물이 상온에서 헥산 30mL 내의 [(MeN)₃TaCl₂]₂ 5.02g (6.54 mmol)에 방울로 첨가되고 교반되었으며 80 °C에서 밤새 환류되었다. 여과된 이후에, 진갈색 여과액이 다시 발견되었다. 금빛 노란색 (η^2 -MeN(CH₂)₃NMe)Ta(NMe₂)₃ (38% 수율) 2.05g을 만들기 위해 85 °C, 50 mTorr 하에서의 진공증류에 이어서 여과액의 휘발성분이 상온의 진공상태에서 제거되었다. TaC₁₁H₃₀N₅에 대해 계산된 원소 백분율; C, 31.96%; H, 7.32%; N, 16.94%. 발견: C, 31.74%; H, 7.46%; N, 16.82%.

도5는 (η^2 -MeN(CH₂)₃NMe)Ta(NMe₂)₃가 끓는점까지 열안정성이 있고 210 °C 이하에서 완벽한 물질 전달을 한다는 것을 보여준다. 게다가, (η^2 -MeN(CH₂)₃NMe)Ta(NMe₂)₃는 충분히 휘발성이 있고, 진공증류에 의해 정제될 만큼 충분히 열적으로 안정하다. 마찬가지로 (η^2 -MeN(CH₂)₃NMe)Ta(NMe₂)₃는 열안정성과 휘발성이라는 측면에서 PDMAT, PEMAT, 그리고 PDEAT에 비해 장점이 있다.

도6은 21°C에서 벤젠-d₆내의 (η^2 -MeN(CH₂)₃NMe)Ta(NMe₂)₃의 ¹H와 ¹³C의 핵자기공명(NMR) 곡선이다. ¹H NMR: δ 3.44 (m, br, 4H, CH₃NCH₂-); 3.26 (s, 18H, (CH₃)₂N-); 3.22 (s, 6H, CH₃NCH₂-); 1.85 (m, 2H, CH₃NCH₂CH₂-). ¹³C NMR plot: δ 58.60, 57.88 (CH₃NCH₂-); 45.88, 45.66 ((CH₃)₂N-); 44.90, 44.61 (CH₃NCH₂-); 32.23, 31.74 (CH₃NCH₂CH₂-). 핵자기공명(NMR) 분광은 할당된 구조와 일치한다. ¹H 분광내의 복잡한 무늬는 용액내의 cis-(-NMe(CH₂)₃MeN-) 리간드가 삼각쌍뿔 내의 수평자리를 차지하고 있을 때) 및 trans-(-NMe(CH₂)₃MeN-) 리간드가 삼각쌍뿔 내의 수직자리를 차지하고 있을 때) 이성질체에서 기인한다.

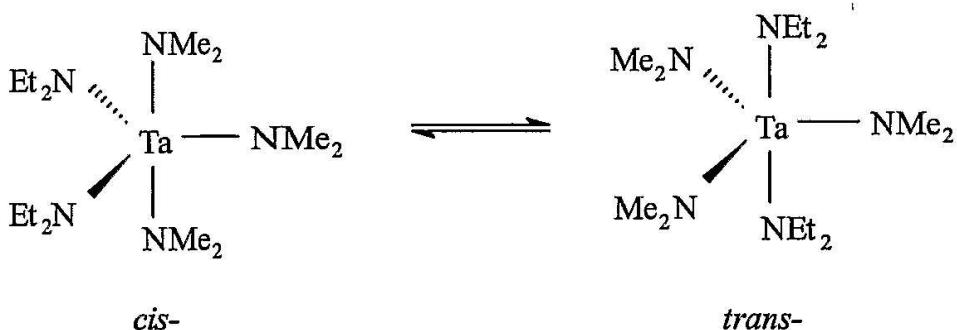


실시예 4

본 실시예에서, 비스-디에틸아미노-트리스-디메틸아미노탄탈, $(\text{NEt}_2)_2\text{Ta}(\text{NMe}_2)_3$ 은 고순도와 높은 수율로 합성되었다. $(\text{NEt}_2)_2\text{Ta}(\text{NMe}_2)_3$ 의 합성은 표준 Schlenk 기술을 이용하여 이루어진다. n-부틸 리튬 32.2 mL(헥산 내의 1.6 M, 0.052 mol)이 열음중탕 안에 담그어진 250 mL Schlenk 플라스크에 첨가되고 헥산 50 ml 내의 디에틸디아민(3.78g, 0.052mol) 5.34 mL와 함께 대전 되었다. 첨가가 시작된 후에 하얀색 침전물이 나타났고 반응은 발열성이었다. LiNEt₂을 포함하는 반응 혼합물은 상온에서 따뜻해지도록 놓아졌다. 다음으로 LiNEt₂ 혼합물이 상온에서 헥산 100mL 내의 $[(\text{MeN})_3\text{TaCl}_2]_2$ 4.51g (5.87 mmol)에 방울로 첨가되고 밤새 교반되었다. 여과된 이후에, 진갈색 여과액이 다시 발견되었다. 검정빛 노란색의 $(\text{NEt}_2)_2\text{Ta}(\text{NMe}_2)_3$ (76% 수율) 4.10g 을 만들기 위해 여과액의 휘발성분이 상온의 진공상태에서 제거되었다. TaC₁₄H₃₈N₅에 대해 계산된 원소 백분율; C, 36.76%; H, 8.37%; N, 15.31%. 발견: C, 36.56%; H, 8.30%; N, 14.97%.

도7은 $(\text{NEt}_2)_2\text{Ta}(\text{NMe}_2)_3$ 가 끓는점까지 열안정성이 있고 200 °C이하에서 완벽한 물질 전달을 한다는 것을 보여준다.

도8은 21°C에서 벤젠-d₆내의 $(\text{NEt}_2)_2\text{Ta}(\text{NMe}_2)_3$ 의 ¹H의 핵자기공명(NMR) 곡선이다. ¹H NMR: δ 3.56 (m, 8H, CH₃CH₂N-); 3.29 (m, 18H, (CH₃)₂N-); 1.14 (m, 12H, CH₃CH₂N-). ¹³C NMR plot: δ 47.64, 46.69 (CH₃CH₂N-); 47.31, 47.09 ((CH₃)₂N-); 16.7, 16.0 (CH₃CH₂N-). 핵자기공명(NMR) 분광은 할당된 구조와 일치하고; ¹H 분광내의 복잡한 무늬는 용액내의 cis- 및 trans- 이성질체에 기인한다.



본 발명이 실례를 들어 특정한 측면, 특성 그리고 상세한 설명에 대하여 기술하였지만, 본 발명이 이것에 제한된다기보다는, 문헌상의 원천기술에서 제시하는 것처럼, 본 명세서를 근거로 하여 다른 측면, 특성 그리고 상세한 설명에까지 확장하고 포함한다. 그러므로 본 발명은 이하 개시되는 특허청구범위 내에서 그러한 모든 측면, 특성 그리고 대체적인 설명을 포함하면서, 광범위하게 분석되고 해석된다.

산업상 이용 가능성

다양한 화학 증착 기술 중에서, 원자층 증착(ALD)은 매우 작은 특성 차원을 가진 소자 구조에서 박막의 증착을 위한 유망한 방법으로서 최근 몇 년 전에 대두되었다. 원자층 증착(ALD)은 연속적인 단일층 증착을 이루기 위해 수행되고, 각각의 분리된 증착 단계는 이론적으로 단일 분자 또는 원자 단일층 두께상에서 포화되고, 기질표면에 단일층 형성이 되면 자가-종결(self-terminates)된다. 단일층 증착은 충분한 두께의 막이 기질상에 증착될 때까지 여러 번 이루어진다.

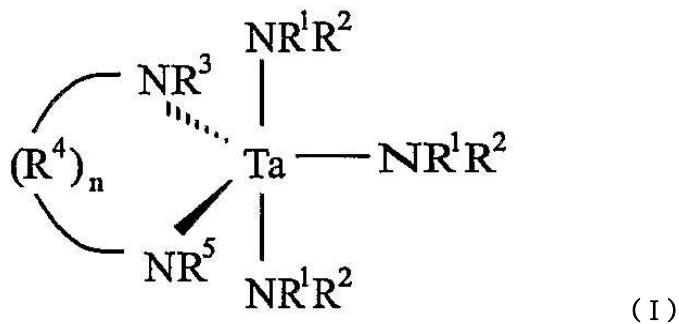
따라서 빠르게 합성되며, 원자층 증착(ALD) 또는 다른 화학 증착(CVD)기술과 같이 증기 증착 공정에 이용하기 적합하고, 활발하며, 우수한 기화, 전달 및 증착 특성을 가지고 있고, 액체전달, 예를 들어, 버블링(bubbling)이나 직접액체주입(direct liquid injection)에 용이하며, 다른 탄탈-질화막과 탄탈-산화막 뿐 아니라 TaN, Ta₂O₅, TaSiN 및 BiTaO₄과 같은 탄탈을 함유하는 막을 생산하는 우수한 특성과 성능의 탄탈 전구체를 제공하는 기술에 있어서 현저한 발전이 있을 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

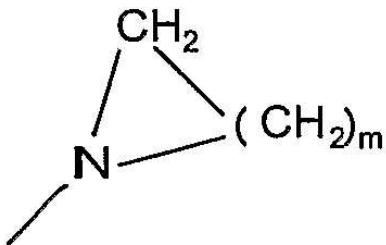
다음의 화합물들로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 탄탈 화학종을 포함하는 전구체 조성물:

(i) 화학식 (I)의 사슬형 아민 탄탈 착물:



상기 화학식에서:

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 및 R^5 는 각각 수소, C_1-C_4 알킬, 실릴(silyl), C_3-C_8 싸이클로알킬, C_1-C_4 알킬실릴, C_6-C_{10} 아릴 및 NR^6R^7 와 같이 질소를 포함하는 작용기들로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 R^6 와 R^7 는 같거나 또는 서로 다르고 각각은 수소, C_1-C_4 알킬 및 C_3-C_8 싸이클로알킬로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 선택적으로 NR^1R^2 는 다음 분자의 모이어티(moiety)로 나타낼 수 있고

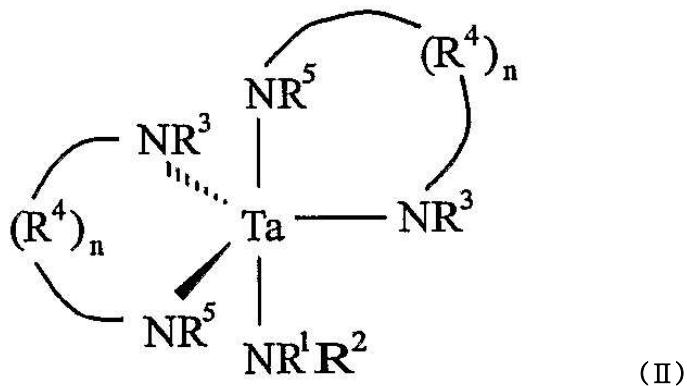


상기에서 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6 이고;

R^4 는 C_1-C_4 알킬렌, 실릴렌($-\text{SiH}_2-$), C_1-C_4 디알킬실릴렌 및 NR^8 으로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서 R^8 은 수소, C_3-C_8 싸이클로알킬 및 C_1-C_4 알킬로 구성된 군으로부터 선택되고; 및

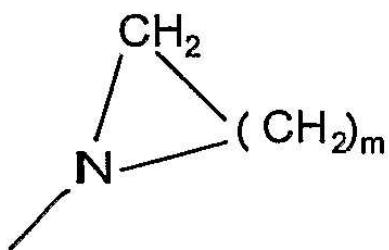
n 은 1, 2, 3, 또는 4이지만, R^4 가 실릴렌, C_1-C_4 디알킬실릴렌 또는 NR^8 일 때, n 은 1이어야 한다;

(ii) 화학식 (II)의 사슬형 아민 탄탈 착물:



상기 화학식에서:

R^1, R^2, R^3 및 R^5 는 각각 수소, C_1-C_4 알킬, 실릴(silyl), C_3-C_8 싸이클로알킬, C_1-C_4 알킬실릴, C_6-C_{10} 아릴 및 NR^6R^7 와 같이 질소를 포함하는 작용기들로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 R^6 와 R^7 는 같거나 또는 서로 다르고 각각은 수소, C_1-C_4 알킬 및 C_3-C_8 싸이클로알킬로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 선택적으로 NR^1R^2 는 다음 문자의 모이어티(moiety)로 나타낼 수 있고



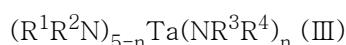
상기에서 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6 이고;

R^4 는 C_1-C_4 알킬렌, 실릴렌($-SiH_2-$), C_1-C_4 디알킬실릴렌 및 NR^8 으로 구성된 군으로부터 선택되는데, 여기서 R^8 은 수소, C_3-C_8 싸이클로알킬 및 C_1-C_4 알킬로 구성된 군으로부터 선택되고; 및

n 은 $1, 2, 3$, 또는 4 이지만, R^4 가 실릴렌, C_1-C_4 디알킬실릴렌 또는 NR^8 일 때, n 은 1 이어야 한다;

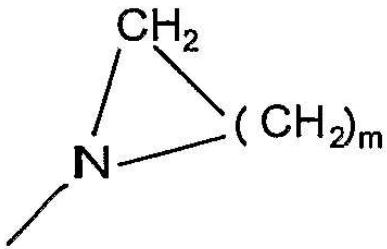
및

(iii) 화학식 (III)의 사슬형 탄탈 아미드 화합물:



상기 화학식에서:

R^1 내지 R^4 는 각각 C_1-C_4 알킬, 실릴, C_3-C_8 싸이클로알킬, C_1-C_4 알킬실릴, C_6-C_{10} 아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 선택적으로 NR^1R^2 또는 NR^3R^4 다음 문자의 모이어티(moiety)로 나타낼 수 있고



상기에서 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6 이며; 및

n 은 $1, 2, 3$, 또는 4 이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 탄탈 화학종에 대한 용매를 추가로 포함하는 전구체 조성물.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 용매는 C_6-C_{10} 알칸, C_6-C_{10} 방향족, 및 융화성 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 용매 화학종을 포함하는 전구체 조성물.

청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 용매는 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 톨루엔 및 크실렌으로 구성된 군으로부터 선택되는 용매 화학종을 포함하는 전구체 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 적어도 하나의 화학식 (I)의 사슬형 아민 탄탈 착물을 포함하는 전구체 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 적어도 하나의 화학식 (II)의 사슬형 아민 탄탈 착물을 포함하는 전구체 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 적어도 하나의 화학식 (III)의 탄탈 아미드 화합물을 포함하는 전구체 조성물.

청구항 8.

η^2 -N,N'-디메틸에틸렌디아미노-트리스-디메틸아미노탄탈(η^2 -N,N'-dimethylethylenediamino-tris-dimethylaminotantalum).

청구항 9.

비스-디에틸아미노-트리스-디메틸아미노탄탈(Bis-diethylamino-tris-dimethylaminotantalum).

청구항 10.

η^2 -N,N'-디에틸에틸렌디아미노-트리스-디메틸아미노탄탈(η^2 -N,N'-diethylethylenediamino-tris-dimethylaminotantalum).

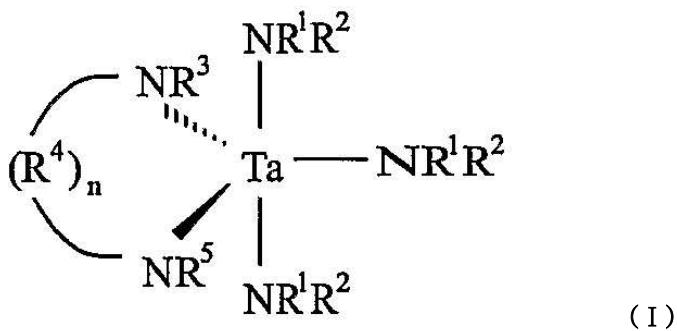
청구항 11.

η^2 -N,N'-디메틸프로판디아미노-트리스-디메틸아미노탄탈(η^2 -N,N'-dimethylpropanediamino-tris-dimethylaminotantalum).

청구항 12.

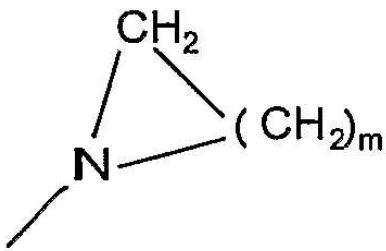
전구체 증기를 형성하기 위하여 상기 전구체를 기화하는 단계, 및 기질상에 탄탈(Ta, tantalum) 물질을 형성하기 위하여 상기 전구체 증기와 기질을 접촉하는 단계를 포함하는, 전구체로부터 기질상에 탄탈(Ta, tantalum) 물질을 형성하는 방법에 있어서, 상기 전구체는 다음의 화합물들로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 탄탈 화학종을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

(i) 화학식 (I)의 사슬형 아민 탄탈 착물:



상기 화학식에서:

R¹, R², R³ 및 R⁵는 각각 수소, C₁-C₄ 알킬, 실릴(silyl), C₃-C₈ 짜이클로알킬, C₁-C₄ 알킬실릴, C₆-C₁₀ 아릴 및 NR⁶R⁷와 같이 질소를 포함하는 작용기들로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 R⁶와 R⁷는 같거나 또는 서로 다르고 각각은 수소, C₁-C₄ 알킬 및 C₃-C₈ 짜이클로알킬로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 선택적으로 NR¹R²는 다음 문자의 모이어티(moiety)로 나타낼 수 있고

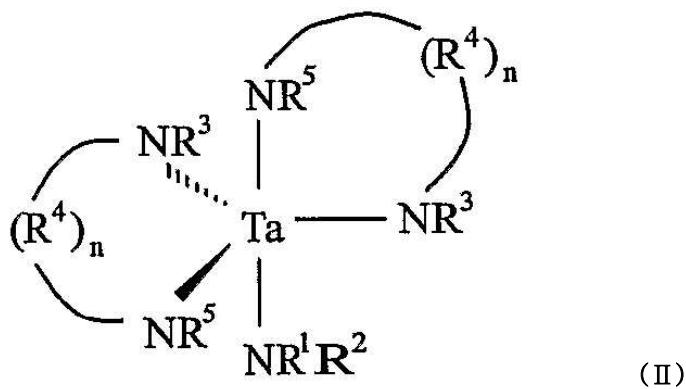


상기에서 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6 이고;

R^4 는 C_1-C_4 알킬렌, 실릴렌($-SiH_2-$), C_1-C_4 디알킬실릴렌 및 NR^8 으로 구성된 군으로부터 선택되는데, 여기서 R^8 은 수소, C_3-C_8 싸이클로알킬 및 C_1-C_4 알킬로 구성된 군으로부터 선택되며; 및

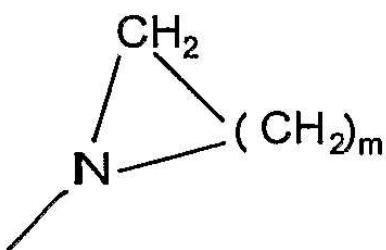
n 은 $1, 2, 3$, 또는 4 이지만, R^4 가 실릴렌, C_1-C_4 디알킬실릴렌 또는 NR^8 일 때, n 은 1 이어야 한다;

(ii) 화학식 (II)의 사슬형 아민 탄탈 촉물:



상기 화학식에서:

R^1, R^2, R^3 및 R^5 는 각각 수소, C_1-C_4 알킬, 실릴(silyl), C_3-C_8 싸이클로알킬, C_1-C_4 알킬실릴, C_6-C_{10} 아릴 및 NR^6R^7 와 같이 질소를 포함하는 작용기들로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 R^6 과 R^7 는 같거나 또는 서로 다르고 각각은 수소, C_1-C_4 알킬 및 C_3-C_8 싸이클로알킬로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 선택적으로 NR^1R^2 는 다음 문자의 모이어티(moiety)로 나타낼 수 있고



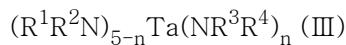
상기에서 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6 이고;

R^4 는 C_1-C_4 알킬렌, 실릴렌($-SiH_2-$), C_1-C_4 디알킬실릴렌 및 NR^8 으로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서 R^8 은 수소, C_3-C_8 싸이클로알킬 및 C_1-C_4 알킬로 구성된 군으로부터 선택되고; 및

n 은 $1, 2, 3$, 또는 4 이지만, R^4 가 실릴렌, C_1-C_4 디알킬실릴렌 또는 NR^8 일 때, n 은 1 이어야 한다;

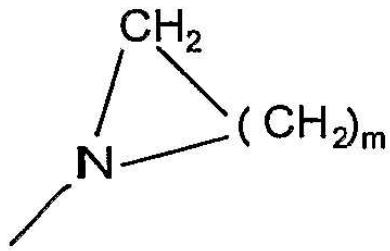
및

(iii) 화학식 (III)의 사슬형 탄탈 아미드 화합물:



상기 화학식에서:

R^1 내지 R^4 는 각각 C_1-C_4 알킬, 실릴, C_3-C_8 싸이클로알킬, C_1-C_4 알킬실릴, C_6-C_{10} 아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 선택적으로 NR^1R^2 또는 NR^3R^4 는 다음의 분자의 모이어티(moiety)로 나타낼 수 있고



상기에서 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6 이고; 및

n 은 $1, 2, 3$, 또는 4 이다.

청구항 13.

제12항에 있어서, 기질상에 형성된 상기 물질이 질화 탄탈(TaN)인 방법.

청구항 14.

제12항에 있어서, 상기 전구체 조성물이 상기 탄탈 화학종에 대한 용매를 추가로 포함하는 방법.

청구항 15.

제14항에 있어서, 상기 용매가 C_6-C_{10} 알칸, C_6-C_{10} 방향족, 그리고 용화성 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 용매 화학종을 포함하는 방법.

청구항 16.

제12항에 있어서, 상기 용매가 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 톨루엔 및 크실렌으로 구성된 군으로부터 선택되는 용매 화학 종을 포함하는 방법.

청구항 17.

제12항에 있어서, 탄탈(Ta:tantalum) 물질의 액체전달 화학 기상 증착(chemical vapor deposition)을 포함하는 방법.

청구항 18.

제12항에 있어서, 화학 증기 증착과 원자층 증착으로 구성된 군으로부터 선택되는 기술로 상기 기질상에 상기 탄탈(Ta:tantalum) 물질의 증착을 포함하는 방법.

청구항 19.

제12항에 있어서, 상기 기질이 마이크로 전자 장치 구조를 포함하는 방법.

청구항 20.

제19항에 있어서, 상기 탄탈(Ta:tantalum) 물질이 TaN 또는 TaSiN을 포함하는 방법.

청구항 21.

제20항에 있어서, 상기 탄탈(Ta:tantalum) 물질의 증착 후에 상기 기질을 금속화하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 22.

제20항에 있어서, 기질상에 강유전체 박막을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 23.

제12항에 있어서, 상기 탄탈(Ta:tantalum) 물질이 TaN을 포함하는 방법.

청구항 24.

제12항에 있어서, 상기 탄탈(Ta:tantalum) 물질이 Ta_2O_5 을 포함하는 방법.

청구항 25.

제12항에 있어서, 상기 탄탈(Ta:tantalum) 물질이 BiTaO_4 을 포함하는 방법.

청구항 26.

제12항에 있어서, 기질상에 TaN 을 형성하기 위하여 상기 전구체의 액체전달 화학 증착 단계를 포함하는 방법.

청구항 27.

제26항에 있어서, 구리로 기질을 금속화시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 28.

제26항에 있어서, 기질상에 강유전체 박막을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 29.

제12항에 있어서, 상기 전구체 조성물이 $\eta^2\text{-N,N'-디메틸에틸렌디아미노-트리스-디메틸아미노탄탈}(\eta^2\text{-N,N'-dimethylethylenediamino-tris-dimethylaminotantalum})$ 을 포함하는 방법.

청구항 30.

제12항에 있어서, 상기 전구체 조성물이 비스-디에틸아미노-트리스-디메틸아미노탄탈(Bis-diethylamino-tris-dimethylaminotantalum)을 포함하는 방법.

청구항 31.

제12항에 있어서, 상기 전구체 조성물이 $\eta^2\text{-N,N'-디에틸에틸렌디아미노-트리스-디메틸아미노탄탈}(\eta^2\text{-N,N'-diethylethylenediamino-tris-dimethylaminotantalum})$ 을 포함하는 방법.

청구항 32.

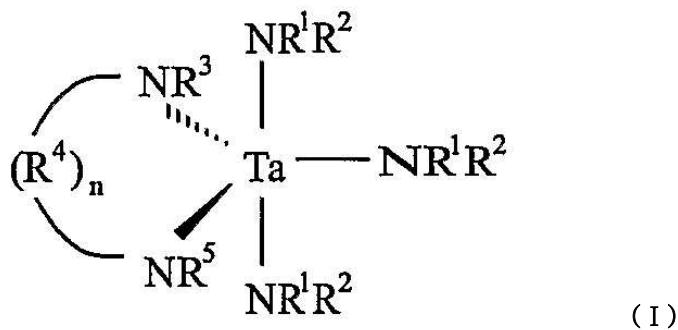
제12항에 있어서, 상기 전구체 조성물이 $\eta^2\text{-N,N'-디메틸프로판디아미노-트리스-디메틸아미노탄탈}(\eta^2\text{-N,N'-dimethylpropanediamino-tris-dimethylaminotantalum})$ 을 포함하는 방법.

청구항 33.

제12항에 있어서, 액체전달 화학 증착 단계를 포함하는 방법.

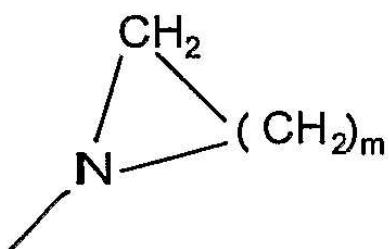
청구항 34.

화학식(IV)의 화합물과 $\text{LiNR}^5(\text{R}^4)_n\text{NR}^3\text{Li}$ 을 반응시키는 단계를 포함하는 화학식(I)의 탄탈 착물의 제조방법:



상기 화학식에서:

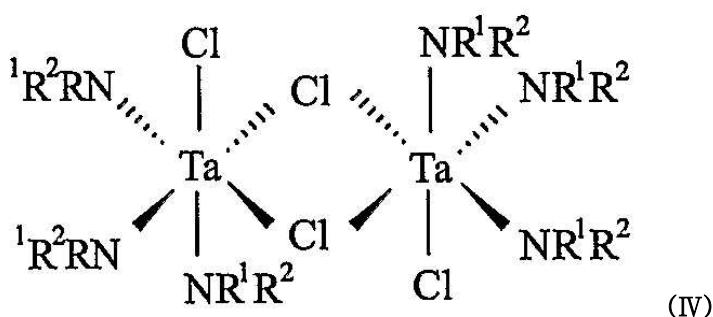
R^1 , R^2 , R^3 및 R^5 는 각각 수소, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬, 실릴(silyl), $\text{C}_3\text{-}\text{C}_8$ 싸이클로알킬, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬실릴, $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{10}$ 아릴 및 NR^6R^7 와 같이 질소를 포함하는 작용기들로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 R^6 와 R^7 는 같거나 또는 서로 다르고 각각은 수소, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬 및 $\text{C}_3\text{-}\text{C}_8$ 싸이클로알킬로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 선택적으로 NR^1R^2 는 다음 문자의 모이어티(moiety)로 나타낼 수 있고



상기에서 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6 이고;

R^4 는 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬렌, 실릴렌($-\text{SiH}_2-$), $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 디알킬실릴렌 및 NR^8 으로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서 R^8 은 수소, $\text{C}_3\text{-}\text{C}_8$ 싸이클로알킬 및 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬로 구성된 군으로부터 선택되고; 및

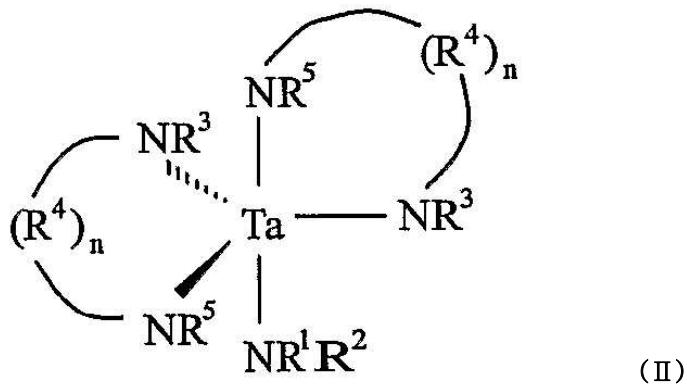
n 은 1, 2, 3, 또는 4이지만, R^4 가 실릴렌, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 디알킬실릴렌 또는 NR^8 일 때, n 은 1이어야 함,



여기서 R^1 내지 R^5 그리고 n 은 상기 정의된 바와 같다.

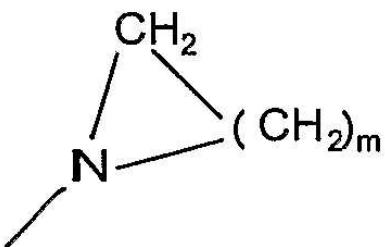
청구항 35.

다음 단계를 포함하는 화학식 (II)의 탄탈 착물의 제조방법:



상기 화학식에서:

R^1, R^2, R^3 및 R^5 는 각각 수소, C_1-C_4 알킬, 실릴(silyl), C_3-C_8 싸이클로알킬, C_1-C_4 알킬실릴, C_6-C_{10} 아릴 및 NR^6R^7 와 같이 질소를 포함하는 작용기들로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 R^6 과 R^7 는 같거나 또는 서로 다르고 각각은 수소, C_1-C_4 알킬 및 C_3-C_8 싸이클로알킬로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 선택적으로 NR^1R^2 는 다음 문자의 모이어티(moiety)로 나타낼 수 있고

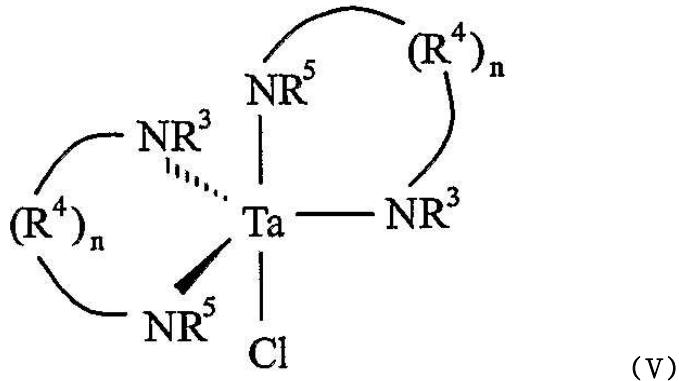


상기에서 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6 이고;

R^4 는 C_1-C_4 알킬렌, 실릴렌($-SiH_2-$), C_1-C_4 디알킬실릴렌 및 NR^8 으로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서 R^8 은 수소, C_3-C_8 싸이클로알킬 및 C_1-C_4 알킬로 구성된 군으로부터 선택되고; 및

n 은 1, 2, 3, 또는 4이지만, R^4 가 실릴렌, C_1-C_4 디알킬실릴렌 또는 NR^8 일 때, n 은 1이어야 함;

화학식 (V)의 화합물을 제조하기 위하여 TaX_5 와 $LiNR^5(R^4)_nNR^3Li$ 를 반응시키는 단계

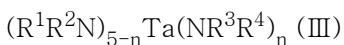


여기서 R^3 내지 R^5 그리고 n 은 상기 정의된 바와 같고 $X = Cl, Br$ 또는 I 임; 및

화학식 (V)의 화합물과 $LiN(R^1R^2)$ 을 반응시키는 단계(여기서 R^1 과 R^2 는 상기 정의된 바와 같다).

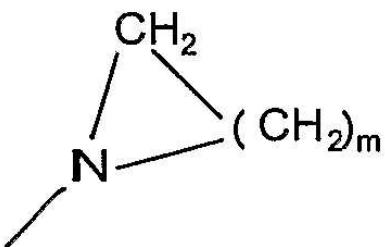
청구항 36.

화합물 (IV)와 $LiNR^3R^4$ 를 반응시키는 단계를 포함하는 화학식 (III)의 사슬형 탄탈 아미드 화합물 제조방법:



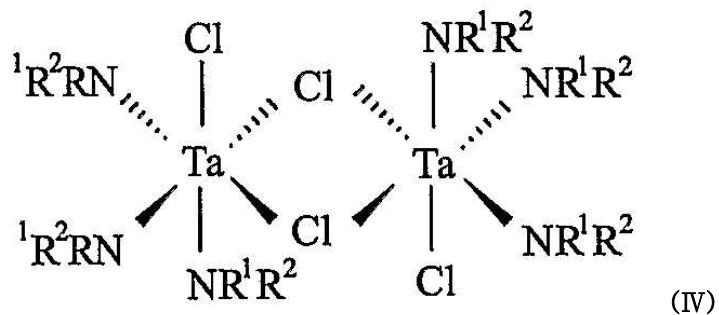
상기 화학식에서:

R^1 내지 R^4 는 각각 C_1-C_4 알킬, 실릴, C_3-C_8 싸이클로알킬, C_1-C_4 알킬실릴, C_6-C_{10} 아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고, 또는 선택적으로 NR^1R^2 또는 NR^3R^4 중 하나는 다음 분자의 모이어티(moiety)로 나타낼 수 있고



상기에서 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 또는 6 이고; 및

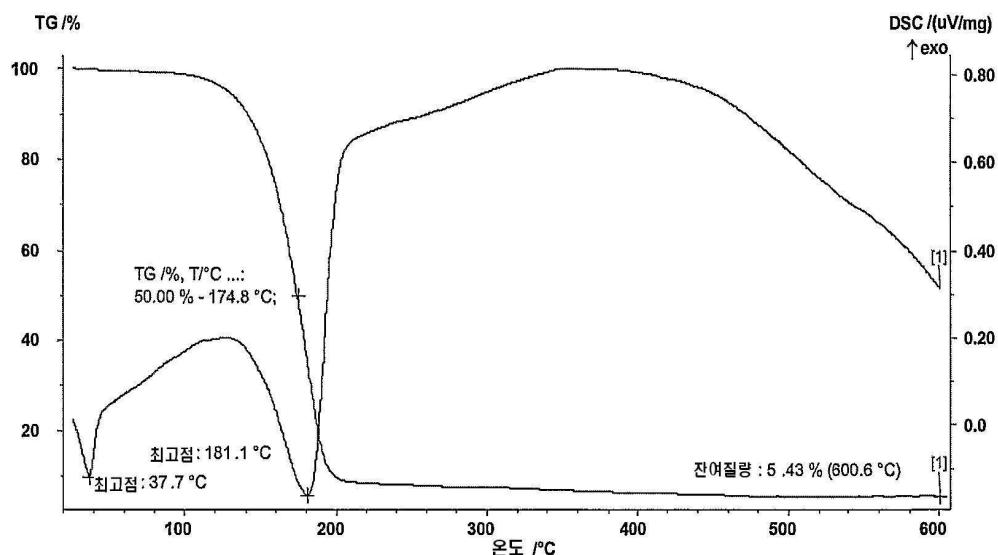
n 은 $1, 2, 3$, 또는 4 임;



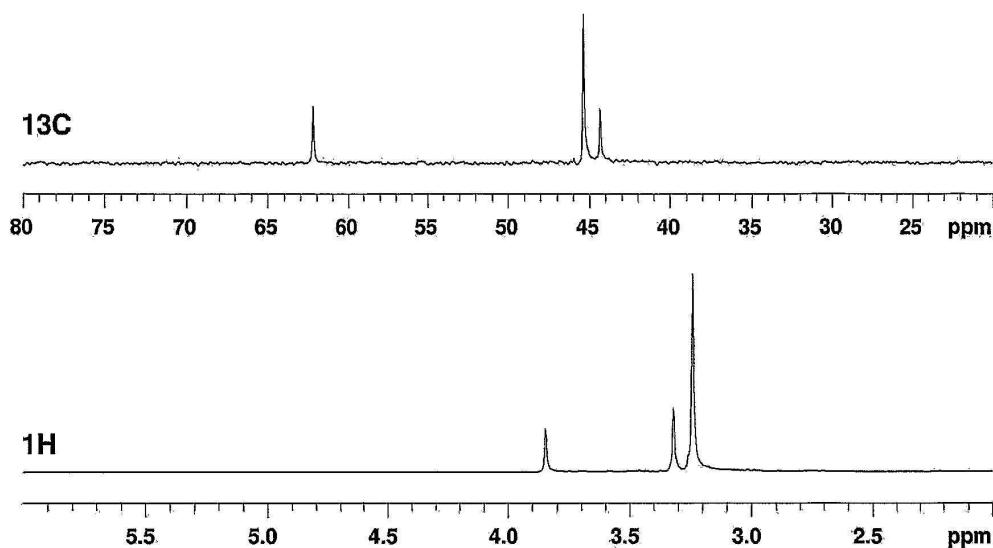
여기서 R^1 내지 R^4 는 상기 정의된 바와 같다.

도면

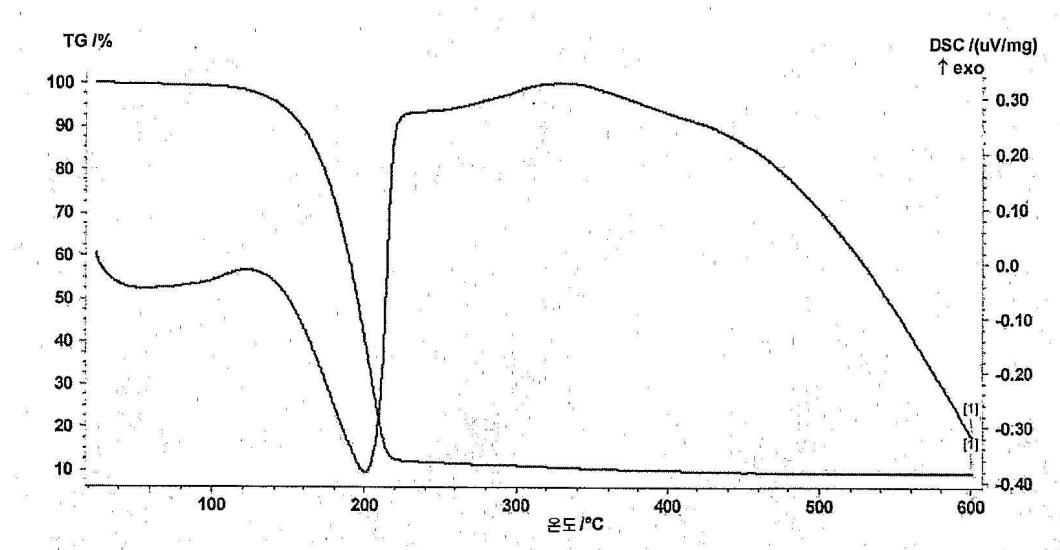
도면 1



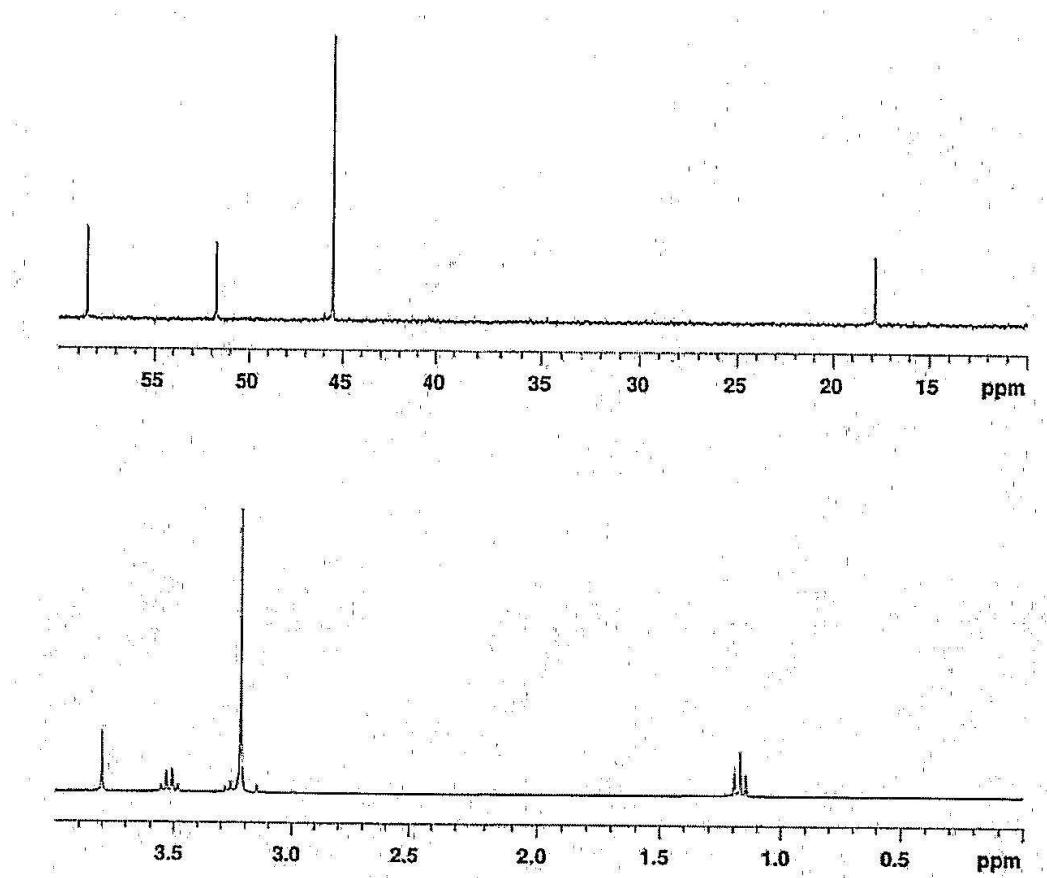
도면2



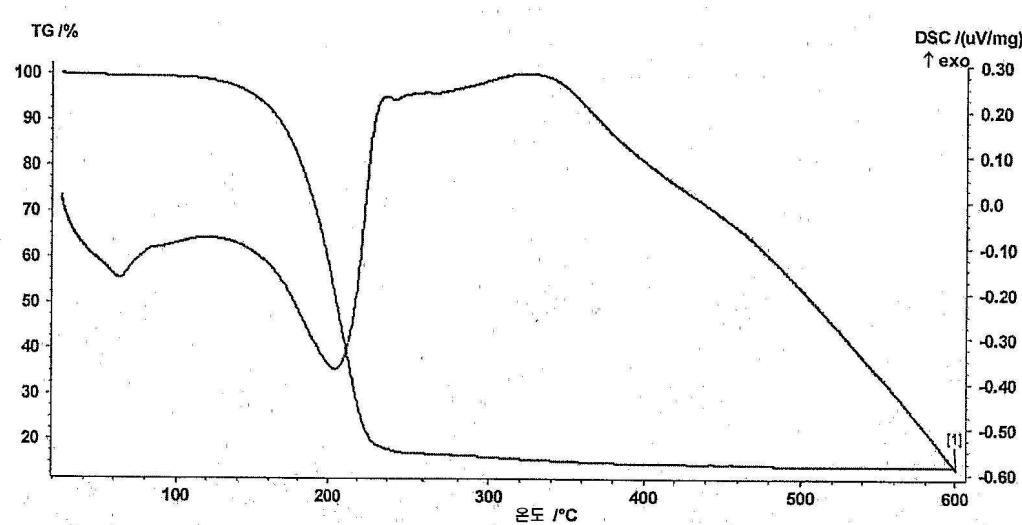
도면3



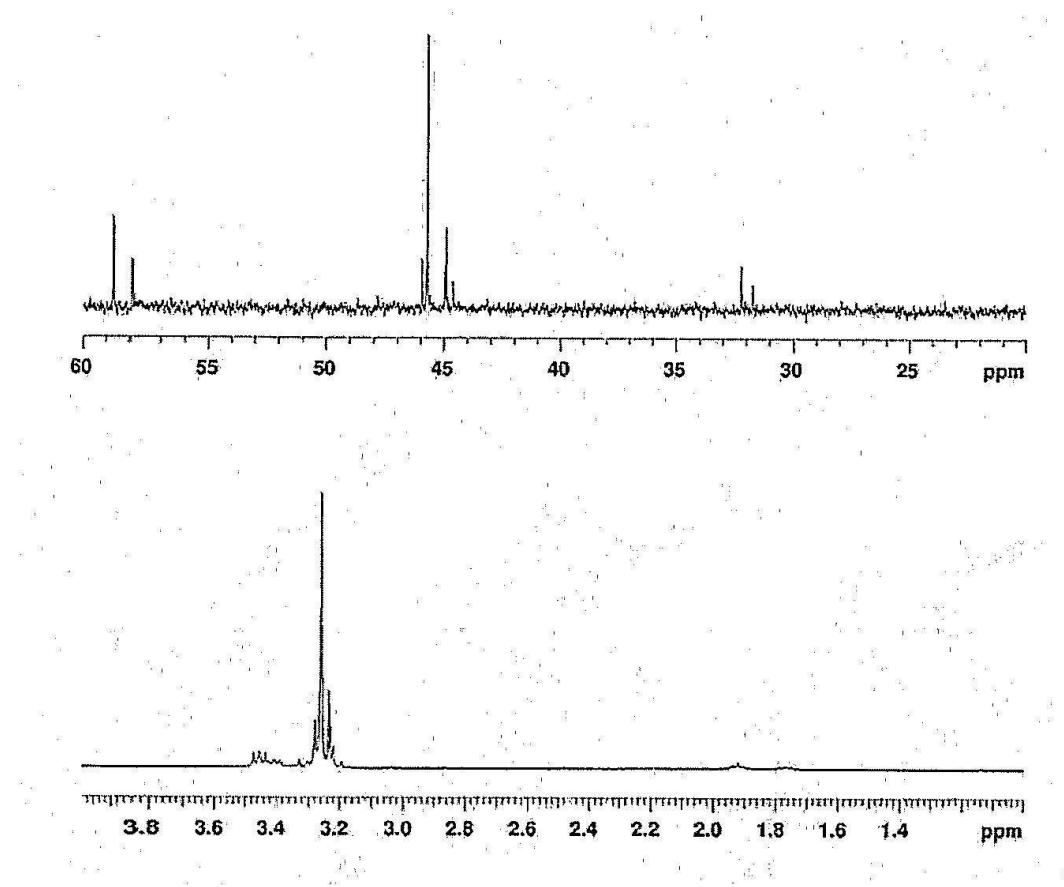
도면4



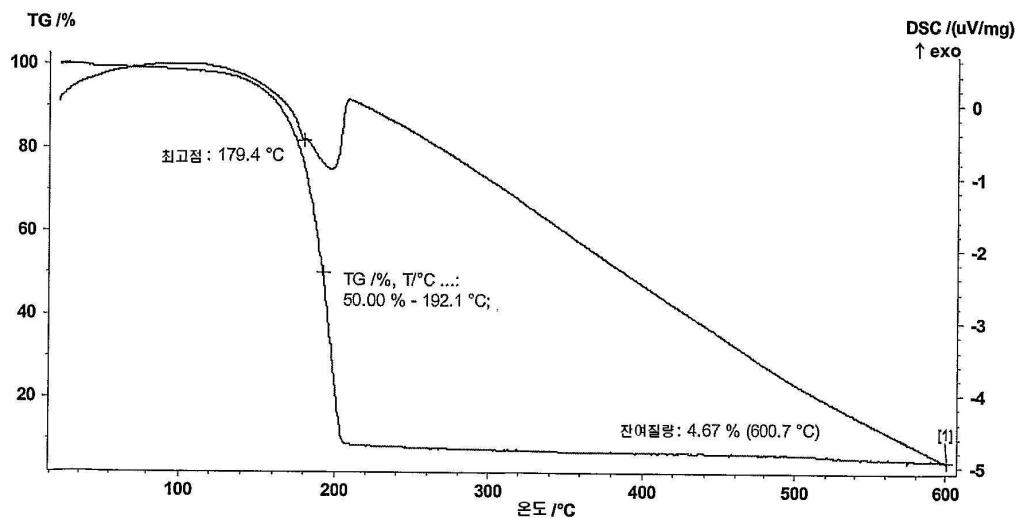
도면5



도면6



도면7



도면8

