



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2007-0107813  
(43) 공개일자 2007년11월07일

- (51) Int. Cl.  
C23C 16/40(2006.01) C23C 16/44(2006.01)  
H01L 21/316(2006.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7024096(분할)  
(22) 출원일자 2007년10월19일  
심사청구일자 2007년10월19일
- (62) 원출원 특허 10-2003-7004494  
원출원일자 2003년03월28일  
심사청구일자 2006년09월19일  
번역문제출일자 2007년10월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2001/030507  
국제출원일자 2001년09월28일
- (87) 국제공개번호 WO 2002/27063  
국제공개일자 2002년04월04일
- (30) 우선권주장  
60/236,283 2000년09월28일 미국(US)  
60/253,917 2000년11월29일 미국(US)
- (71) 출원인  
더 프레지던트 앤드 펠로우즈 오브 하바드 칼리지  
미합중국, 메사추세츠 02139, 캠프리지, 퀸시스트리트17
- (72) 발명자  
고돈, 로이, 지이.  
미합중국, 메사추세츠 02138, 케임브리지, 하이랜드 스트리트 22  
베커, 질  
미합중국, 메사추세츠 02139, 케임브리지, 코타지 스트리트 7  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
김학제, 문혜정

전체 청구항 수 : 총 3 항

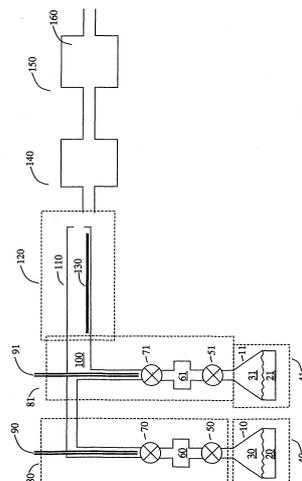
**(54) 산화물, 규산염 및 인산염의 증기를 이용한 석출**

**(57) 요약**

금속 규산염 또는 인산염들은, 알콕시 실라놀 또는 알킬 포스페이트의 증기와 반응성 있는 금속 아마이드, 알킬 또는 알콕사이드와의 반응에 의해 가열된 기질상에 석출되어 진다. 예를 들면, 트리스(tert-부톡시)실라놀의 증기와 테트라키스(에틸메틸아미도)하프늄의 증기가 반응하여 300℃로 가열된 표면위에서 하프늄규산염을 석출시킨다. 생성된 막은 반응기 전체를 통해 매우 균일한 화학양론을 갖는다. 이와 유사하게, 디이소프로필 포스페이트의 증기는 리튬비스(에틸메틸아미도)아마이드의 증기와 반응하여 250℃로 가열된 표면위에서 리튬인산염을 석출시킨다.

증기 펄스들을 교대로 공급함으로써, 매우 균일한 두께 분포와 탁월한 단계적 피막을 갖는 상기와 합성물이 생산된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**하우스만, 테니스**

미합중국, 메사츄세츠 02478, 벨몬트 스프링 스트리트 47

**수우, 세이기**

미합중국, 메사츄세츠 02478, 벨몬트, 챌닝로드 61

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

금속 산화물은 형성하는 방법으로서:

가열된 표면을, 교대로, 디알킬아미도(dialkylamido), 디실릴아미도(disilylamido) 및 (알킬)(실릴)아미도 모이 어티들[(alkyl)(silyl)amido moieties]로 이루어진 군으로부터 선택되는 아미도 그룹을 구비한 하나 이상의 금속 아마이드 증기에 노출시키고 이어서 물 또는 알코올의 증기에 노출시키는 것을 포함하는 방법.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 알코올은 아렌 수화물인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 하나 이상의 금속 아마이드는 표 1로부터 선택된 것을 특징으로 하는 방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술분야

- <1> 본 발명은 화학 증기 석출(CVD), 원자층 석출(ALD)과 같은 박막 석출 과정에서 사용되는 신규한 시약에 관한 것이다. 이 시약들은 금속 산화물, 규산염, 금속 인산화물, 이산화 규소라고 흔히 부르는 금속 및/또는 산소와 함께, 규소 및/또는 인산을 포함하는 물질의 석출에 사용되어 질 수 있다.

#### 배경기술

- <2> 화학 증기 석출(CVD)은 증기 상태의 반응물로부터 도료나 분말과 같은 고체 물질을 형성하는 널리 사용되는 과정이다. CVD과정의 종합적인 개관은 최근에 CVD of Nonmetals, W.S.Rees, Jr., Editor, VCH Publisher, Weinheim, Germany, 1996년; CVD of Compound of semiconductors, A.C.Jones and P.O'Brien, VHC, 1996년; 및 The Chemistry of Metal CVD, T.Kodas and M.hampden-Smith, Editors, VCH, 1994년에 주어저 있다.
- <3> CVD과정에서 반응물 증기 또는 증기 혼합물은 박막이 석출될 기질의 가열된 표면과 접촉하게 된다. CVD의 형태와 관련하여, 두 반응물 증기들이 교대로 가열된 표면에 노출된다. 이러한 형태의 CVD는 종종 원자층 석출(ALD)이라고 불린다. 적당한 반응물로서, ALD는 혼합 증기를 이용한 CVD에 비하여 향상된 단계적 피복률과 두께의 균일성을 제공한다. ALD의 개관에 관하여는, Miko Ritala의 *Applied Surface Science*, 112권, 223-230페이지(1997년)에 나타난다.
- <4> 금속 규산염의 피막들은 많은 응용예와 잠재적 응용예를 갖는다. 예를 들면, 지르코늄, 하프늄, 이트륨, 란타의 규산염들은 실리콘 반도체 기술에서 게이트 절연체로서의 이산화규소의 대체물로서의 가능성이 고려되고 있다. A.Kingon 등의 *Nature*, (406권, 1032-1038페이지, (2000년))에서 그 예를 볼 수 있다: *Science*(288권, 319-321페이지(2000년))에서, Ritala 등은 지르코늄 규산염을 포함한 금속 규산염을 생산하기 위한 금속 염화물과 규소 알콕사이드의 연쇄적인 ALD반응의 이용에 관한 보고를 하였다. 그러나 이러한 방법은 막에 염소 잔여물을 남기고 이것은 막의 질(property)을 떨어뜨릴 뿐 아니라 기질이나 이후의 피막의 점착성에도 좋지 않다. 전구체에서 염소는 금속 기질 또는 석출에 이용되는 기구들을 부식시킬 수 있다. 따라서 금속 규산물이나 금속 산화물의 CVD 또는 ALD를 위한 무염소 전구체(chlorine-free precursor)를 가지는 것은 유용하다.
- <5> 이산화 규소의 ALD는 Klaus 등의 미국 특허 6,090,442(2000년)에 의해 이루어져 왔으나 그 석출 속도는 매우 느리고, 기질 온도가 상온에 가까운 값으로 제한 되었다.
- <6> 리튬 인산염은 최근 리튬 이온 반도체나 리튬 배터리로 관심의 대상이 되고 있는 재료이다. 현재 리튬 인산염의 CVD나 ALD의 과정에 대하여는 알려진 바가 없다.

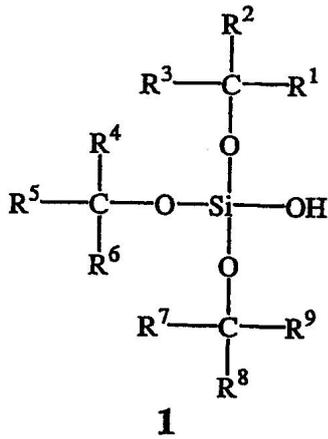
#### 발명의 내용

**해결 하고자하는 과제**

- <7> 본 발명의 중요한 특징은 금속 규산염, 인산염 또는 산화물의 CVD나 ALD에 적용되는 반응성을 갖는 휘발성 화학 전구체를 포함한 것이다.
- <8> 상기 화학적 전구체의 이점은 이들이 염소를 포함하지 않기 때문에, 금속 규산염, 인산염, 산화물의 CVD 또는 ALD의 과정에서 염소 잔여물을 남기지 않는다는 것이다.
- <9> 본 발명과 관련한 특징은 규소 기질과 석출된 금속 규산염 사이의 예리한 경계면을 형성하는 조건하에서의 금속 규산염의 석출이다.
- <10> 상기 공정의 장점은 가열된 기질의 표면으로 운반되기 이전에 모든 반응물이 균질하게 혼합될 수 있는 CVD공정에 의한 금속 규산염이나 인산염의 석출을 가능하게 한다는 점이다.
- <11> 상기 방법의 추가적 장점은 반응물의 농도 또는 반응기내에서의 기질 위치와 같은 조건의 임의의 범위에 걸쳐, 규소에 대한 상대적으로 고정된 금속의 비율로 금속 규산염이나 인산염을 증착하는 것이다.
- <12> 본 발명의 다른 이점은 좁은 구멍, 트렌치(trench), 또는 다른 구조물을 가진 등각의 코팅을 할 수 있다는 것이다. 이 능력은 통상 우수한 단계적 피복(step coverage)으로 알려져 있다.
- <13> 본 발명의 또다른 특징은 리튬 인산염을 포함하는 물질의 제조를 할 수 있다는 것이다.
- <14> 본 발명의 장점은 반응물이 안정하고 비교적 덜 위험하다는 것이다.
- <15> 본 발명의 또다른 특징은 금속 산화물 또는 금속 산화물의 혼합물을 위한 화학 증기석출 또는 원자층 석출 과정을 포함한다.
- <16> 본 발명의 그밖의 특징은 이산화 규소의 화학 증기 석출 또는 원자층 석출과정을 포함한다.
- <17> 본 발명의 특이한 점의 하나는 마이크로 전자 장치에서의 게이트 절연체나 트렌치 축전기로서 유용한 높은 유전 상수를 갖는 지르코늄, 하프늄, 이트륨 및/또는 란타늄의 산화물 또는 규산염의 석출 과정을 포함한다는 것이다.
- <18> 본 발명의 다른 특징은 평면 도파관(waveguide), 멀티플렉서(multiplexer)/디멀티플렉서(dimultiplexer), 광학 간섭 여광기에서처럼 유용한 광학 활성을 갖는 이산화 규소나 금속 규산염을 석출하는 과정을 포함하는 것이다.
- <19> 본 발명의 그 밖의 특징은 전지 또는 전자 장치(electronic device)의 격리자(seperator)로 사용되는 리튬의 빠른 확산을 가능하게 하는 리튬 인산염의 석출방법을 포함한다는 것이다.
- <20> 본 발명의 다른 특징이자 장점은 본 발명을 읽는 이 분야의 당업자에게 명백하다는 점이다.

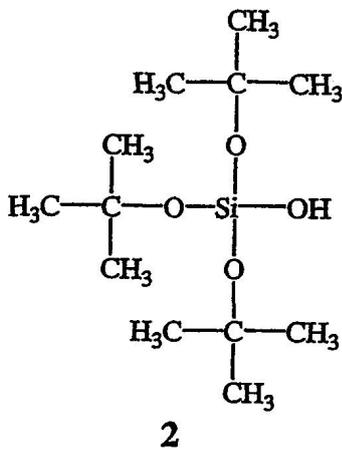
**과제 해결수단**

- <21> 본 발명의 한 측면에서 알콕시실라놀(alkoxysilanol)의 증기는 금속 또는 메탈로이드의 알킬아마이드 또는 알킬 또는 사이클로 펜타디에닐과 같은 적당히 반응성 있는 금속 또는 메탈로이드 화합물의 증기와 반응한다. 이 반응은 막을 형성하는 방식으로 진행될 수 있다.
- <22> 적어도 몇몇의 구현예에서, 트리스(알콕시)실라놀 화합물은 하기 식을 갖는데, 이 때 R<sup>n</sup>은 수소, 알킬기, 플루오르 알킬기 또는 바람직하게는 화합물의 휘발성을 높이기 위해 선택된 다른 원자 또는 기들로 치환된 알킬기이며, R<sup>n</sup>은 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>9</sup>중의 어느 하나이다. 각각의 R<sup>n</sup>은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.



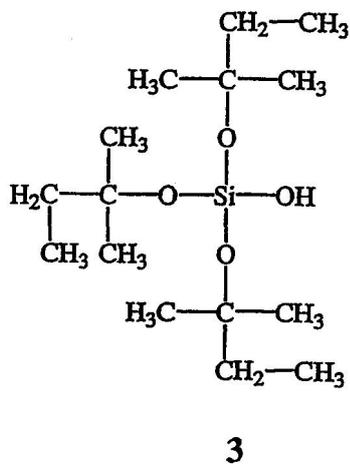
<23>

<24> 적어도 몇몇의 구현예에서 메틸기는 위에서 주어진 화학식1의 R<sup>n</sup> 각각으로부터 선택될 경우, 보다 바람직한 화합물인 트리스(*tert*-부톡시)실라놀(화학식2)을 얻을 수 있으며, 보다 간단하게 <sup>t</sup>(BuO)<sub>3</sub>SiOH로 쓰여질 수 있다.



<25>

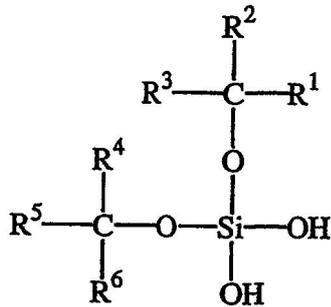
<26> 본 발명의 다른 화합물은 트리스(*tert*-아밀옥시)실라놀(화학식3)이라고도 알려진, 트리스(*tert*-펜틸옥시)실라놀인데 보다 간단히 <sup>t</sup>(AmO)<sub>3</sub>SiOH로 쓸 수 있다.



<27>

<28> 어떤 구현예에서 트리스(알콕시)실라놀 화합물보다 덜 안정함에도 불구하고, 적어도 본 발명의 몇몇의 구현예에서는 <sup>t</sup>(BuO)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>와 같은 디(알콕시)실라나이드 이 사용될 수 있다. 일반적으로 화학식4를 갖는 디(알콕시)실라나이드는 본 발명에서 사용될 것인데, R<sup>n</sup>은 수소, 알킬기, 플루오르 알킬기 또는 바람직하게는 화합물의 휘발성

과 안정성을 높이기 위해 선택된 다른 원자들 또는 기로 치환된 알킬기이며,  $R^n$ 은  $R^1$  내지  $R^6$ 중의 어느 하나이다.  $R^n$ 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.



4

<29>

<30> 적어도 몇몇의 구현예에서 화학식1의  $R^1$  또는 화학식4의  $R^1$ - $R^6$ 은 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필로 구성된 그룹에서 선택된 것일 것이다.

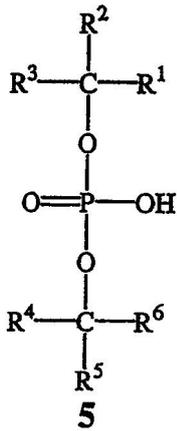
<31> 앞서 말한 화합물에서, 일반적 구조의  $R^1$  내지  $R^9$ 의 알킬기 또는 화학식4의  $R^1$  내지  $R^6$ 은 아틸, 알케닐, 알킬닐기와 같은 어느 정도의 불포화도를 갖는 탄화수소로 이해될 수 있다.

<32> 어떤 구현예에서 금속 화합물은 실라놀의 약산성의 프로톤(slightly acidic proton)과 쉽게 반응하는 것들을 포함한다. 이들 산성 프로톤은 실라놀의 산소에 직접 결합된 것이다. 이러한 산성 프로톤과 일반적으로 결합하는 금속 화합물은 대부분의 금속 알킬과 다른 유기금속 화합물, 금속 알킬아마이드, 임의의 금속 알콕사이드류를 포함한다. 어떤 특정 화합물의 반응성은 그것을 알콕시실라놀과 섞고, 그 혼합물을 핵자기 공명 진단 장치(NMR)로 분석함으로써 쉽게 확인할 수 있다. 본 발명의 발명자들은 물과 반응하는 것으로 알려진 화합물이 일반적으로 알콕시실라놀과도 반응하는 것을 발견하였다.

<33> 또한 본 발명자들은 석출된 금속 규산염의 화학양론을 조절할 수 있음을 알아냈다. 규소/금속 비율은 실라놀의 일부 또는 모두를 물이나 알코올로 대체함으로써 감소될 수 있다. 역으로, 규소/금속 비율은 금속 공급원의 전부 또는 일부를 실리콘 아마이드나 실릴렌과 같은 적절한 활성이 있는 화합물로 대체함으로써 증가시킬 수 있다. 이러한 방법들을 통해 석출된 물질의 구조를 순수한 금속에서부터 순수한 이산화 규소까지 원하는 어떠한 규소/산소 비율로 선택할 수 있다. 화학양론은 석출 과정에 따라 변할 수 있다. 예를 들면, 규소 반도체 장치를 위한 게이트 절연체의 석출에서는, 계면의 전기적 특성을 향상시키기 위해 규소가 풍부한 층을 규소 표면에 근접시켜 석출하고, 이어서 높은 유전 상수를 갖는 금속이 풍부한 층을 석출한다.

<34> 발명의 다른 측면에서는 비스(알킬)포스페이트의 증기가 금속 알킬 아마이드, 금속 알킬, 금속 사이클로 펜타디에나이드 또는 금속 알콕사이드와 같은 반응성 있는 금속 화합물의 증기와 반응하여, 금속 인산염을 형성한다. 이 반응은 막을 형성하는 방식으로 진행될 수 있다.

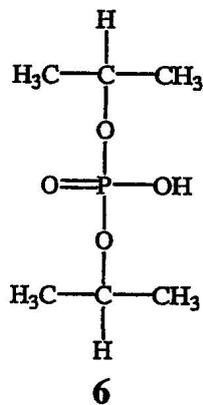
<35> 본 발명의 최소한 몇몇의 구현예에서, 인을 포함한 전구체들은 비스(알킬)포스페이트를 포함하며, 여기서  $R^n$ 은 수소, 알킬기, 플루오르 알킬기 또는 다른 원자들 또는 기로 치환된 알킬기이며,  $R^n$ 은  $R^1$  내지  $R^6$ 중의 어느 하나이다. 각각의  $R^n$ 은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.



<36>

<37>

하나 이상의 구현예에서, 인 전구체는 화학식6으로 나타내어 지는 디이소프로필 포스페이트이다.



<38>

<39>

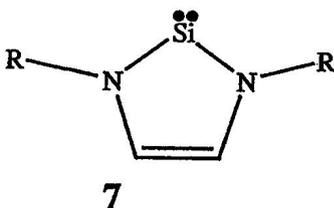
금속 인산염의 화학량론을 조절하는 것 또한 가능하다. 인/금속 비율은 비스(알킬)포스페이트의 일부 또는 전부를 물 또는 알코올로 치환함으로써 감소시킬 수 있다. 역으로, 인/금속 비율은 적절한 인의 공급원으로 금속의 공급원의 일부 또는 전부를 치환함으로써 증가시킬 수 있다. 이러한 방법을 통해, 석출된 물질의 조성은 순수한 금속 산화물에서 인 산화물 또는 임의의 원하는 인/금속 비율을 갖는 것으로 다양하게 만들어 낼 수 있다.

<40>

어떤 구현예에서는 일반적 구조5의 R¹-R⁶ 기는 수소, 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소프로필기로 구성된 그룹에서 선택될 수 있다. 전술한 화합물에 있어 화학식1의 알킬기 R¹-R⁹ 또는 화학식4의 R¹-R⁶는, 예를 들어 아릴, 알케닐, 또는 알킬닐기 정도의 불포화도를 갖는 탄화수소일 것이다.

<41>

본 발명의 다른 측면에서, 규소를 포함한 재료의 제조 방법에는 기질을 알콕시실라놀, 알콕실란디올 및 실릴렌(silylene)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 증기에 노출시키는 과정을 포함한다. 최소한 어떤 구현예에서, 실릴렌은 하기 구조이며, R은 알킬기 또는 *tert*-부틸이다.



<42>

<43>

본 발명의 한 측면에서, 인을 포함하는 재료의 제조 방법은 기질을 비스포스페이트, 인(III)산화물 및 백인(white phosphorus)으로 구성된 군에서 선택된 하나 또는 그 이상의 증기에 노출시키는 과정을 포함한다.

<44>

본 발명의 다른 측면에서, 벤젠 수화물, 나프탈렌 수화물, 또는 치환된 벤젠 수화물, 치환된 나프탈렌 수화물과 같은 아렌 수화물로 구성된 군으로부터 선택된 1이상의 증기에 기질을 노출시키는 것을 포함하는 산소-포함 재

료의 제조에 본 방법은 제공될 수 있다.

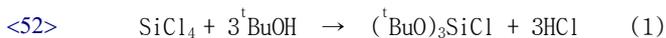
- <45> 본 발명의 다른 측면에서 금속 산화물을 형성하는 과정은 교대로 가열된 표면을 1이상의 금속 아마이드에 노출시킨 후 물이나 알코올의 증기에 노출시키는 단계를 포함한다.
- <46> 최소한 어떤 구현예에서, 알코올은 아렌 수화물이고, 또는 어떤 구현예에서는 표 1로부터 금속 아마이드 또는 아마이드는 선택될 수 있다.
- <47> 본 발명의 다른 측면에서 산소 및 1이상의 금속을 포함하는 재료를 형성하는 방법은 하나 또는 그 이상의 유기 금속 화합물의 증기와 아렌 수화물의 증기에 교대로 표면을 노출시키는 단계를 포함한다.
- <48> 최소한 한 구현예에서, 유기금속 화합물은 표 2에서 선택되어 진다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

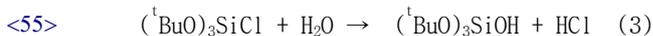
<49> 1. 금속 규산염과 이산화 규소

<50> 본 발명은 금속과 규소의 함량이 변화하는 금속 규산염을 제조하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 알콕실라놀 또는 알콕실란디올의 증기와, 1이상의 금속 또는 메탈로이드 화합물과의 반응을 수반한다. 화합물은 기질 위에서, 분말 또는 막으로 형성될 수 있고, 임의의 구현예에서는 가열된 기질상에 형성될 수 있다. 그 화합물은 기질상에서 석출되기 이전에 알콕실라놀 또는 알콕실란디올의 증기와 금속 또는 메탈로이드 화합물을 혼합함으로써 기질위에 형성될 수 있다. 최소한 한 구현예에서는 기질은 알콕실라놀이나 알콕실란디올 증기와 하나 이상의 금속이나 메탈로이드 화합물 증기에 교대로 노출되어 진다.

<51> 실라놀과 실란디올 반응물은 상업적으로 사용가능한, 종래 또는 과거의 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 규소 전구체, 트리스(*tert*-부톡시)실라놀은 Aldrich Chemical Company(Milwaukee,WI)와 Gelest, Inc.(Tullytown,PA)로부터 사용가능하다. 트리스(*tert*-부톡시)실라놀은 이하의 두 반응 중 어느 것에 의해 만들어 질 수 있다.



<54> 트리스(*tert*-부톡시)클로로실란은 이어서, 다음 반응에 의해 가수분해되어진다.



<56> Backer 등의, *Rec.Trav.Chim.*, 61권, 500페이지(1942년)에서 볼 수 있다. 이 화합물은 상온에서 고체이고 약66℃에서 녹는다. 약 10<sup>-4</sup>토르(Torr)의 낮은 압력에서는 상온에서 승화하고, 200토르(Torr)압력에서는 약104℃에서 증류될 수 있다. 메시틸렌(mesitylene) 또는 테트라데칸(tetradecane)과 같은 유기 용매에서 매우 잘 용해되고, 그 증기는 순간적인 기화(flash vaporization)에 의해 용이하게 형성될 수 있다.

<57> 다른 트리스(*tert*-알콕시)실라놀은 *tert*-부탄올 대신, *tert*-펜틸 알코올(*tert*-아밀 알코올로도 알려짐)과 같은 다른 3차 알코올을 사용하여, 비슷한 반응 과정에 의해 제조될 수 있을 것이다. 트리스(*tert*-아밀옥시)실라놀,

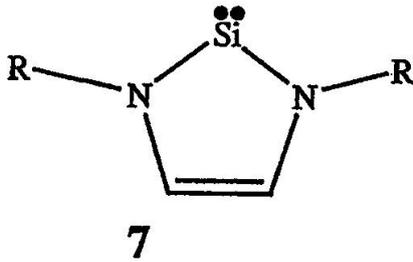
<58> (<sup>t</sup>AmO)<sub>3</sub>SiOH은 상온에서 액체이며 그 액체의 순간적인 기화에 의해 용이하게 증기를 얻을 수 있다. 상기 증기는 96℃에서 약 2토르의 증기압을 갖는다. Aldrich

<59> \*Chemical사로부터 상업적으로 이용가능하다.

<60> 실라놀과 실란디올은 금속 공급원(metal source)과 반응하여 금속 규산염을 수득할 수 있다. 이 금속 공급원(metal source)은 하나 이상의 금속을 포함할 수 있고, 결과물인 금속 규산염은 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다. 최소한 어떤 구현예에서 금속 화합물은 실라놀의 약산성 프로톤과 쉽게 반응할 수 있는 것들을 포함한다. 이들 산성 프로톤은 실라놀의 산소에 직접 연결된 것들이다. 산성 프로톤과 반응하는 일반적인 금속 화합물은 대부분의 금속 알킬과 다른 유기 화합물, 금속 알킬아마이드, 임의의 금속 알콕사이드를 포함한다. 모든 특정 화합물의 반응성은 그것을 알콕시실라놀과 섞고 그 혼합물을 핵자기 공명 진단 장치로 분석함으로써 쉽게 증명될 수 있다. 본 발명자들은 물과 반응하는 것으로 알려진 화합물이 알콕시실라놀과도 일반적으로 반응함을 알아내었다.

<61> 상기 반응은 증기 상태에서 진행되고, CVD나 ALD기술을 사용하여 이루어 질 수 있다. 이하에서 보다 자세히 논의되어지는 바와 같이, ALD는 석출 과정의 조절을 제공하고, 넓은 범위의 조건과 다양한 반응물 활성을 갖는 경우의 사용에도 적합하다.

<62> 규소/금속 비율은 일부 또는 전부의 금속 전구체를 적합한 활성을 갖는 규소 화합물로 치환함으로써 증가시킬 수 있다. 사염화규소(SiCl<sub>4</sub>)와 같은 규소염화물은, 규소 함량은 증가시키기 위해 사용될 수 있으나, 결과물 안에 불순물로 염소를 남길 수 있고, 그 반응은 소망하는 것보다 느리다. 테트라이소 시아나토실란(tetraiscyanatosilane), 테트라키스(디메틸아미도)실란, 트리스(디메틸아미도)실란과 같은 실리콘 아마이드는 할로겐 오염을 피할 수 있다. 그러나 이들의 석출 속도는 바람직한 경우보다 느리다. 실릴렌(silylene)은 보다 빠르게 반응한다.



<63>

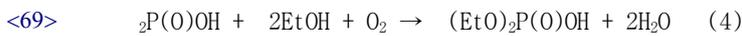
<64> 예를 들면, 상기식에서 R은 알킬기이고, 최소한 어떤 구현예에서는 *tert*-부틸인, 열적으로 안정한 실릴렌7 은 규소/금속의 비율을 증가시키기 위해 금속원의 일부 또는 전체를 대신하여 빠른 반응의 규소원으로 사용될 수 있다.

<65> 적어도 어떤 구현예에서는 순수한 이산화 규소가 만들어 질 수 있다. ALD시스템에서 실릴렌이 표면과 반응한 뒤에 충분히 산화되도록 하기 위해 실레인 펄스는 산소 기체 펄스의 뒤를 따르도록 한다. 순수한 이산화 규소는 실릴렌과 산소의 펄스 시퀀스의 반복에 의해 빠르게 석출되어 진다.

<66> 2. 금속 인산염과 인 산화물

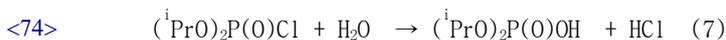
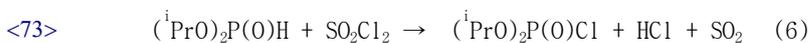
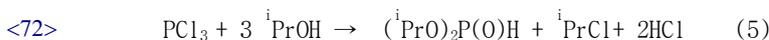
<67> 본 발명은 금속과 인의 비율이 다양한 금속 인산염을 제조하는 방법을 제공한다. 이 방법은 1이상의 금속 또는 메탈로이드 화합물의 증기와 비스(알킬)포스페이트의 반응을 포함한다. 그 화합물은 기질상에 분말 또는 막을 형성할 수도 있고, 어떤 구현예에서는 가열된 기질위에 형성할 수 있다. 그 화합물은 기질상에 석출되기에 앞서, 비스(알킬)포스페이트의 증기와 금속 또는 메탈로이드 화합물이 혼합됨으로써 기질 위에 형성될 수 있다. 적어도 어떤 구현예에서는 기질은 비스(알킬)포스페이트 증기와 하나 이상의 금속 또는 메탈로이드 화합물에 교대로 노출되어 진다.

<68> 비스(알킬)포스페이트 반응물은 상업적으로 사용가능하며 종래 또는 알려진 기술을 이용하여 제조될 수 있다. 인 전구체, 디에틸 포스페이트는 Fishier Scientific(Pittsburgh,PA)와 Pfaltz and Bauer(Waterbury,CT)를 포함한 많은 화학 회사로부터 상업적으로 사용가능하다. 디에틸 포스페이트는 염화구리(copper chloride)를 촉매로 하여 에탄올에서 포스포닉산을 공기중 산화시킴으로써 제조될 수 있다.



<70> Y.Okamoto, T.Kusano와 S.Takamuku의 *Phosphorous, Sulfur and Silicon*, 55권, 195-200페이지 (1991년)에 나타난다.

<71> 디이소프로필 포스페이트를 얻기 위한 연쇄반응이 나타나는데, 이소프로판올의 적절한 치환을 통해 다른 전구체 화합물을 얻는데 사용되어질 수 있다.



- <75> McIvor 등의 *Canadian J. Chemistry*, 34권, 1825, 1827페이지에 나타난다
- <76> 디이소프로필 포스페이트는 다음 두 반응에 의해 첫번째 형성되는 칼륨염을 이용하여 제조될 수 있다.
- <77>  $Cl_3 + 3 \text{}^i\text{PrOH} \rightarrow (\text{}^i\text{PrO})_2\text{P(O)H} + \text{}^i\text{PrCl} + 2\text{HCl}$  (8)
- <78>  $2(\text{}^i\text{PrO})_2\text{P(O)H} + \text{KMnO}_4 + \text{KHCO}_3 \rightarrow 2(\text{}^i\text{PrO})_2\text{P(O)OK} + \text{MnO}_2$  (9)
- <79> A.Zwierak 과 M.Kluba의, *Tetrahedron*, 27권, 3136-3170 페이지에 나타난다.
- <80> 다음 두 반응을 통해 나트륨염 유사체를 만들 수 있다.
- <81>  $\text{POCl}_3 + 3\text{}^i\text{PrOH} \rightarrow (\text{}^i\text{PrO})_3\text{P=O} + 3\text{HCl}$  (10)
- <82>  $(\text{}^i\text{PrO})_3\text{P=O} + \text{NaOH} \rightarrow (\text{}^i\text{PrO})_2\text{P(O)ONa} + \text{}^i\text{PrOH}$  (11)
- <83> 디이소프로필 포스페이트의 전구체는 염산과의 반응을 통해 알칼리염으로부터 자유로워 질 수 있다.
- <84>  $(\text{}^i\text{PrO})_2\text{P(O)OM} + \text{NaOH} \rightarrow (\text{}^i\text{PrO})_2\text{P(O)OH} + \text{MCl}$ , M=Na,K (12)
- <85> 상기 비스(알킬)포스페이트는 광범위한 범위의 금속 화합물과 반응하여 금속 인산염을 형성한다. 산성 인산 프로톤과 일반적으로 반응하는 금속 화합물은 대부분의 금속 알킬기 및 다른 유기금속 화합물, 금속 알킬아마이드 및 일부 금속 알콕사이드를 포함한다. 특정 화합물의 반응성은 비스(알킬)포스페이트와 그것을 혼합하고 그 혼합물은 핵자기 진동 공명 진단 장치로 분석함으로써 증명될 수 있다.
- <86> 상기 반응은 증기 상태에서 진행될 수 있으며, CVD 또는 ALD기술을 이용할 수 있을 것이다. 하기 상세히 논의할 바와 같이 ALD는 석출과정을 조절할 수 있고 광범위한 반응 조건과 다양한 반응성을 갖는 반응물에 사용될 수 있다.
- <87> 인/금속 비율은 적절한 반응성을 갖는 인화합물로 금속 전구체의 일부 또는 전부를 대체함으로써 증가될 수 있다. 포스포러스 트리클로라이드(PCl<sub>3</sub>), 포스포러스 펜타클로라이드(PCl<sub>5</sub>), 포스포러스 옥시클로라이드(POCl<sub>3</sub>)와 같은 인염화물이 사용될 수 있으나 일부 할로젠 불순물이 막에 포함될 수 있다. 헥사메틸 포스포러스 트리아마이드((Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>P), 헥사메틸 포스포리미딕 트리아마이드((Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>P=NH), 헥사메틸 포스포아마이드((Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PO)와 같은 포스포러스 알킬아마이드는 할로젠 오염을 피할 수 있으나 반응 속도가 느릴 수 있다. 일반적으로 백인 또는 인(III)산화물의 도스(dose)는 충분히 산화된 막의 형성을 위해 산소 펄스가 뒤따르게 된다. ALD에 의해 만들어진 인/금속 비율은 인 도스를 물이나 알코올의 도스로 대체함으로써 감소되어 질 수 있다.
- <88> 3.금속 아마이드,금속 알킬 및 금속 알콕사이드
- <89> 적어도 어떤 구현예에서 금속 또는 메탈로이드 아마이드 화합물은 본 발명의 실시예에 있어서 유용하다. 상업적 출처 및/또는 그들의 합성에 관한 참고문헌뿐만 아니라 몇몇의 예들이 표 1에 주어지 있다. 표 1에 언급된 메탈로이드은 붕소, 규소, 비소이다.

<90>

[표 1] 휘발성 금속 또는 메탈로이드 아마이드

화합물	녹는점 °C	증기압 °C/Torr	참고문헌/ 상업적 출처
Al(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	188		Wannagat, J. Organomet. Chem. <b>33</b> , 1 (1971)
Al <sub>2</sub> (NEt <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	액체		Barry & Gordon, 2000
Al <sub>2</sub> (NEtMe) <sub>6</sub>	액체	100/0.25	Barry & Gordon, 2000
Al(N <sup>t</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	56-59		Brothers, Organometallics <b>13</b> , 2792 (1994)
Al <sub>2</sub> (NMe <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	88-89	90/0.1	Ruff, JACS <b>83</b> , 2835 (1961)
Al(N(Et)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> )(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	액체	65-70/0.3	Barry, Gordon & Wagner, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. <b>606</b> , 83-89 (2000)
As(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-53	55/10	Cowley, JACS <b>95</b> , 6505 (1973)
As(N(Me)(SiMe <sub>3</sub> )) <sub>3</sub>	11-13	67-70/0.1	Birkofer & Ritter, Chem. Ber. <b>93</b> , 424 (1960)
B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-10	39/10	Abel et al., J. Chem. Soc. <b>1964</b> , 5584
B(NEt <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>		95/11	Abel & Armitage J. Organomet. Chem. <b>5</b> , 326 (1966)
Ba(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	>150		Westerhauser, Inorg. Chem. <b>30</b> , 96 (1991)
Be(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	88-90	175/760	Anderson, JACS <b>74</b> , 1421 (1952)
Be(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-5, 액체	110/3	Clark & Haaland, Chem. Commun., <b>1969</b> , 912
Be(TMPD) <sub>2</sub>	-10, 액체	106/0.001	Noeth & Schlosser, Inorg. Chem. <b>22</b> , 2700 (1983)
Bi(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	90		Lappert, J. Chem. Soc., Dalton, <b>2428</b> (1980)
Bi(N(Me)(SiMe <sub>3</sub> )) <sub>3</sub>		90-92/0.1	Birkofer & Ritter, Chem. Ber. <b>93</b> , 424 (1960)
Ca(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	>120		Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Comm., <b>1141</b> (1990)
Cd(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	액체		Burger, Wannagat, J. Organomet. Chem. <b>3</b> , 11(1965)
Cd(N <sup>t</sup> BuSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			Fisher & Alyea, Polyhedron <b>3</b> , 509 (1984)
Cd(TMPD) <sub>2</sub>			Fisher & Alyea, Polyhedron <b>3</b> , 509 (1984)
Ce(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>		95-100/10 <sup>-4</sup>	Bradley, J. Chem. Soc., Dalton <b>1973</b> , 1021
Ce(N <sup>t</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>			Angew. Chem., Int. Ed. Engl. <b>36</b> , 2480(1997)
Co(N(SiBuMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	액체	146/0.085	Broomhall-Dillard & Gordon, 1999
Co(N(SiEtMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	액체	106/0.05	Broomhall-Dillard & Gordon, 1999
Co(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	>70	50-70/0.01	Chisholm, CVD <b>1</b> , 49 (1995)
Co(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	86-88		Power, JACS <b>11</b> , 8044 (1989)
Co(N(SiPrMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	액체	106/0.05	Broomhall-Dillard & Gordon, 1999
Cr(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	120	80/0.005	Bradley, J. Chem. Soc., Dalton <b>1972</b> , 1580
Cr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	액체	40-60/10 <sup>-3</sup>	Bradley, Proc. Chem. Soc., London <b>1963</b> , 305

<91>

$\text{Cr}(\text{N}^t\text{Pr}_2)_3$			Bradley & Chisholm, Chem. Comm. 1968, 495
$\text{Cr}(\text{NMe}_2)_4$			Bradley, J. Chem. Soc. A, 1971, 1433
$\text{Cu}_4(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_4$	>180(d.)	160/0.1	Chisholm, CVD 1, 49 (1995)
$\text{Er}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	150-180		Wolczanski, Inorg. Chem. 31, 1311 (1992)
$\text{Eu}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	160-162	$82-84/10^{-4}$	Bradley, Chem. Comm. 1972, 349
$\text{Fe}(\text{N}(\text{SiBuMe}_2)_2)_2$	액체	130/0.2	Broomhall-Dillard & Gordon, 1999
$\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$	5, 액체	80-90/0.01	Chisholm, CVD 1, 49 (1995)
$\text{Fe}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	>80	80/0.005	Bradley, J. Chem. Soc., Dalton 1972, 1580
$\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3$	91	125/0.01	Chemat Catalog, Northridge, CA
$\text{Ga}(\text{NEt}_2)_3$			Chemat Catalog, Northridge, CA
$\text{Ga}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	187		Wannagat, J. Organomet. Chem. 33, 1 (1971)
$\text{Ga}(\text{N}^t\text{BuSiMe}_3)_3$	174-176		Cowley, Inorg. Chem. 33, 3251 (1994)
$\text{Ga}(\text{TMPD})_3$	130-132		Cowley, Inorg. Chem. 33, 3251 (1994)
$\text{Ga}(\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{NMe}_2)_2$	액체	48-55/0.18	Barry, Gordon & Wagner, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 606, 83-89 (2000)
$\text{Gd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	160-163	$80-83/10^{-4}$	Bradley, Chem. Comm. 1972, 349
$\text{Ge}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$	33	60/0.04	Chisholm, CVD 1, 49 (1995)
$\text{Ge}(\text{NEt}_2)_4$	>109	109/2	Chemat Catalog, Northridge, CA
$\text{Ge}(\text{NMe}_2)_4$	14, 액체	203/760	Abel, J. Chem. Soc. 1961, 4933; Chemat
$\text{Ge}(\text{N}^t\text{Bu}_2)_2$	2, 액체		Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Com. 13, 621 (1980)
$\text{Ge}(\text{N}^t\text{BuSiMe}_3)_2$	22	50/0.04	Lappert, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 2004
$\text{Ge}(\text{TMPD})_2$	60-62	70/0.02	Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Com. 13, 621 (1980)
$\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$	액체	100/0.84	Bradley, J. Chem. Soc. A, 1969, 980
$\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$	액체	83/0.05	Becker & Gordon, 2000; Aldrich
$\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$	30	70/0.73	Bradley, J. Chem. Soc. A, 1969, 980
$\text{Hg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$	액체		Earborn, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1051 (1968)
$\text{Ho}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	161-164	$80-85/10^{-4}$	Bradley, J. Chem. Soc., Dalton 1973, 1021
$\text{In}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	168		Wannagat, J. Organomet. Chem. 33, 1 (1971)
$\text{In}(\text{TMPD})_3$			Frey et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 622, 1060 (1996)
$\text{KN}(\text{SiHexMe}_2)_2$	액체		Broomhall-Dillard, Mater. Res. Soc. 606, 139 (2000)
$\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$		$90-100/10^{-3}$	Fieser & Fieser 4,407
$\text{La}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	145-149	$100/10^{-4}$	Bradley, J. Chem. Soc., Dalton 1973, 1021
$\text{La}(\text{N}^t\text{BuSiMe}_3)_3$	146-147	$90-95/10^{-4}$	Becker, Suh & Gordon, 2000
$\text{La}(\text{N}^t\text{Pr}_2)_3$			Aspinall, J. Chem. Soc., Dalton 1993, 993
$\text{La}(\text{TMPD})_3$	137-139	$100/10^{-4}$	Suh & Gordon, 2000
$\text{LiN}(\text{SiEtMe}_2)_2$	액체	123/0.2	Broomhall-Dillard, Mater. Res. Soc. 606, 139 (2000)
$\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$	71-72	115/1	Inorg. Synth. 8, 19 (1966)
$\text{Li}(\text{TMPD})$			Kopka, J. Org. Chem. 52, 448 (1987)
$\text{Lu}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	167-170	$75-80/10^{-4}$	Bradley, Chem. Comm. 1972, 349
$\text{Mg}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$	123		Andersen, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982, 887

$Mg(TMPD)_2$			Eaton, JACS <b>111</b> , 8016 (1989)
$Mn(N(SiBuMe_2)_2)_2$	액체	143/0.06	Broomhall-Dillard & Gordon, 1999
$Mn(N(SiMe_3)_2)_2$	55-60	112-120/0.2	Bradley, Trans. Met. Chem. <b>3</b> , 253 (1978)
$Mn(N(SiMe_3)_2)_3$	108-110		Power, JACS <b>11</b> , 8044 (1989)
$Mo(N^tBuSiMe_3)_3$			Laplaza, Cummins, JACS <b>118</b> , 8623 (1996)
$Mo_2(NEt_2)_6$			Chisholm, JACS <b>98</b> , 4469 (1976)
$Mo_2(NMe_2)_6$	고체	100/10 <sup>-4</sup>	Chisholm, JACS <b>98</b> , 4469 (1976)
$Mo(NEt_2)_4$	액체	80-110/10 <sup>-4</sup>	Bradley & Chisholm, J. Chem. Soc. A <b>1971</b> , 2741
$Mo(NMe_2)_4$	고체	40-70/0.1	Bradley & Chisholm, J. Chem. Soc. A <b>1971</b> , 2741
$NaN(Si^iBuMe_2)_2$	액체	189/0.08	Broomhall-Dillard, Mater. Res. Soc. <b>606</b> , 139 (2000)
$NaN(SiMe_3)_2$	171-175	170/2	Chem. Ber. <b>94</b> , 1540 (1961)
$Nb(N(SiMe_3)_2)_3$	고체		Broomhall-Dillard & Gordon, 1998
$Nb(NEt_2)_4$	액체		Bradley & Thomas, Can. J. Chem. <b>40</b> , 449 (1962)
$Nb(NEt_2)_5$	>120	120/0.1	Bradley & Thomas, Can. J. Chem. <b>40</b> , 449 (1962)
$Nb(NMe_2)_5$	>100	100/0.1	Bradley & Thomas, Can. J. Chem. <b>40</b> , 449 (1962)
$Nd(N(SiMe_3)_2)_3$	161-164	85-90/10 <sup>-4</sup>	Bradley, J. Chem. Soc., Dalton <b>1973</b> , 1021
$Nd(N^tPr_2)_3$			Bradley, Inorg. Nucl. Chem. Lett. <b>12</b> , 735 (1976)
$Ni(N(SiMe_3)_2)_2$	액체	80/0.2	Burger & Wannagat, Mh. Chem. <b>95</b> , 1099 (1964)
$Pb(N(SiMe_3)_2)_2$	39	60/0.04	Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Com. <b>16</b> , 776 (1980)
$Pb(N^tBuSiMe_3)_2$	22	50/0.04	Lappert, J. Chem. Soc., Dalton Trans. <b>1977</b> , 2004
$Pr(N(SiMe_3)_2)_3$	155-158	88-90/10 <sup>-4</sup>	Bradley, Chem. Comm. <b>1972</b> , 349
$Sb(NMe_2)_3$	액체	50/0.5	Cowley, JACS <b>95</b> , 6506 (1973)
$Sb(N(Me)(SiMe_3))_3$	9-11	78-79/0.1	Birkofer & Ritter, Chem. Ber. <b>93</b> , 424 (1960)
$Sc(N(SiMe_3)_2)_3$	172-174		Bradley, J. Chem. Soc., Dalton <b>1972</b> , 1580
$SiH_2(NMe_2)_2$	-104	93/760	Anderson et al., J. Chem. Soc. Dalton <b>12</b> , 3061 (1987)
$SiH(NMe_2)_3$	-90	62/45	Gelest, Pfaltz & Bauer, Strem Catalogs
$Si(NMe_2)_4$	1-2	196/760	Gordon, Hoffman & Riaz, Chem. Mater. <b>2</b> , 480 (1990)
$Si(NHMe)_4$	37	45/0.05	Schmisbaur, Inorg. Chem. <b>37</b> , 510 (1998)
$Si(NHn-Pr)_4$	액체	75/0.05	Schmisbaur, Inorg. Chem. <b>37</b> , 510 (1998)
$Si(NEt_2)_4$	3-4	74/19	Abel et al., J. Chem. Soc. <b>1965</b> , 62; Chemat
$Si(NCO)_4$	25-26	40/1	Forbes & Anderson, JACS <b>62</b> , 761 (1940); Gelest, Petrarch, Showa-Denko
$Si(NCO)_4$	25-26	40/1	Forbes & Anderson, JACS <b>62</b> , 761 (1940); Gelest, Petrarch, Showa-Denko
$Sm(N(SiMe_3)_2)_3$	155-158	83-84/10 <sup>-4</sup>	Bradley, Chem. Comm. <b>1972</b> , 349
$Sn(N(SiMe_3)_2)_2$	38	84/0.04	Chisholm, CVD <b>1</b> , 49 (1995)

$\text{Sn}(\text{NEt}_2)_4$	액체	90/0.05	Jones & Lappert, J. Chem. Soc. <b>1965</b> , 1944
$\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$	액체	51/0.15	Jones & Lappert, J. Chem. Soc. <b>1965</b> , 1944
$\text{Sn}(\text{N}^t\text{Bu}_2)_2$	47		Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Com. <b>13</b> , 621 (1980)
$\text{Sn}(\text{N}^t\text{Bu}_2)_3$			Hudson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. <b>1976</b> , 2369
$\text{Sn}(\text{N}^t\text{BuSiMe}_3)_2$	19, 액체	50/0.04	Lappert, J. Chem. Soc., Dalton Trans. <b>1977</b> , 2004
$\text{Sn}(\text{N}^t\text{BuSiMe}_3)_3$			Hudson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. <b>1976</b> , 2369
$\text{Sn}(\text{TMPD})_2$			Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Com. <b>16</b> , 776 (1980)
$\text{Sr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$	164		Westerhauser, Inorg. Chem. <b>30</b> , 96 (1991)
$\text{Ta}(\text{NEt}_2)_4$		120/0.1	Bradley & Thomas, Can. J. Chem. <b>40</b> , 1355 (1962)
$\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$	>180	100/0.1	Bradley & Thomas, Can. J. Chem. <b>40</b> , 1355 (1962); Strem
$\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NEt}_2)_3$	액체	90/0.1	Inorgtech
$\text{Ta}(\text{NEt})(\text{NEt}_2)_3$	액체	120/0.1	Becke-Goehring & Wunsch, Chem. Ber. <b>93</b> , 326 (1960)
$\text{Tb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	162-165	$78-82/10^{-4}$	Wolczanski, Inorg. Chem. <b>31</b> , 1311 (1992)
$\text{Th}(\text{NEt}_2)_4$		$40-50/10^{-4}$	Reynolds & Edelstein, Inorg. Chem. <b>16</b> , 2822 (1977)
$\text{Th}(\text{NPr}_2)_4$	액체	$60-70/10^{-4}$	Reynolds & Edelstein, Inorg. Chem. <b>16</b> , 2822 (1977)
$\text{Ti}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	고체		Bradley, J. Chem. Soc., Dalton <b>1972</b> , 1580
$\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$	액체	112/0.1	Bradley & Thomas, J. Chem. Soc. <b>1960</b> , 3857
$\text{Ti}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_3$			Kruse, Inorg. Chem. <b>9</b> , 2615 (1970)
$\text{Ti}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_4$	82-85	110/0.001	Froneman, P, S, Si, Relat. Elem. <b>47</b> , 273 (1990)
$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$	액체	50/0.05	Bradley & Thomas, J. Chem. Soc. <b>1960</b> , 3857
$\text{Ti}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$			Allman, J. Organomet. Chem. <b>162</b> , 283 (1978)
$\text{U}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	137-140	$80-100/10^{-3}$	Andersen, Inorg. Chem. <b>18</b> , 1507 (1979)
$\text{U}(\text{NEt}_2)_4$		115-125/0.06	Jones, JACS <b>78</b> , 4285 (1956)
$\text{U}(\text{NPr}_2)_4$	액체	$40-50/10^{-4}$	Reynolds & Edelstein, Inorg. Chem. <b>16</b> , 2822 (1977)
$\text{V}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	>95	95/0.005	Bradley, J. Chem. Soc., Dalton <b>1972</b> , 1580
$\text{V}(\text{NEt}_2)_4$	액체	90/0.001	Bradley, Chem. Commun. <b>1964</b> , 1064
$\text{V}(\text{NMe}_2)_4$	고체	50/0.001	Bradley, J. Chem. Soc. A, <b>1969</b> , 2330
$\text{V}(\text{O})(\text{NMe}_2)_3$	40	40/0.001	Davidson, Harris & Lappert, JCS Dalton <b>1976</b> , 2268
$\text{W}_2(\text{NEt}_2)_6$	고체	$140-170/10^{-4}$	Chisholm, JACS <b>97</b> , 5626 (1975); <b>98</b> , 4477 (1976)
$\text{W}_2(\text{NMeEt})_6$	고체	$100-130/10^{-4}$	Burger & Wannagat, Monatsh. <b>95</b> , 1099 (1964)
$\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6$	고체	$100-120/10^{-4}$	Burger & Wannagat, Monatsh. <b>95</b> , 1099 (1964)
$\text{W}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NH}^t\text{Bu})_2$	89-90	$60-65/10^{-4}$	Nugent & Harlow, Inorg. Chem. <b>19</b> , 777 (1980)

$W(N^tBu)_2(NEtMe)_2$	액체	87/0.1	Suh & Gordon, 2000
$W(N^tBu)_2(NMe_2)_2$	액체	75/0.1	Suh & Gordon, 2000
$Y(N(SiMe_3)_2)_3$	180-184	$100/10^{-4}$	Bradley, J. Chem. Soc., Dalton 1973, 1021; Alfa
$Y(N^tPr)_3$			Bradley, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 12, 735(1976)
$Y(N^tBuSiMe_3)_3$	158-160	$90-95/10^{-4}$	Suh & Gordon, 2000
$Y(TMPD)_3$	177-179	$100/10^{-4}$	Suh & Gordon, 2000
$Yb(N(SiMe_3)_2)_3$	162-165		Bradley, J. Chem. Soc., Dalton 1973, 1021
$Yb(N^tPr)_3$			Bradley, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 12, 735 (1976)
$Zn(N(SiMe_3)_2)_2$	액체	120/0.1	Inorg. Chem. 23, 1972 (1984)
$Zn(N^tBu)_2$			Schumann, Z. Anorg. Allg. Chem. 623, 1881 (1997)
$Zn(TMPD)_2$			Schumann, Z. Anorg. Allg. Chem. 623, 1881 (1997)
$Zr(NEt_2)_4$	액체	112/0.1	Bradley & Thomas, J. Chem. Soc. 1960, 3857
$Zr(NEtMe)_4$	액체	82/0.05	Becker & Gordon, 2000
$Zr(N^tPr)_4$	>120	120/0.001	Bradley, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 155 (1975)
$Zr(NMe_2)_4$	70	65-80/0.1	Bradley & Thomas, J. Chem. Soc. 1960, 3857

<94>

<95>

표 1에서 TMPD는 2,2,6,6-테트라 메틸 피페리다이드(tetramethylpiperidide)를 의미한다. 그 이상의 예들은 1980년에 Ellis Horwood Ltd, a division of John Wiley & Son에서 발간한 M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger 및

<96>

R. C. Srivastava의 Metal and Metalloid Amides에서 발견된다.

<97>

적어도 몇몇의 예에서 금속 알킬은 본 발명의 실시예에 매우 필요하다. 상업적 출처나 합성에 관한 참고문헌 뿐만 아니라 어떤 예들이 표 2에 주어지고 있다.

<98> [표 2] 휘발성의 유기금속 화합물

화합물	녹는점 °C	증기압 °C/Torr	출처
AlMe <sub>3</sub>	15.4	20/8	Strem
Ba(n-PrMe <sub>4</sub> Cp) <sub>2</sub>	액체		Strem
Ba(Pr <sub>4</sub> Cp) <sub>2</sub>	149-150	90/0.01	J. Am. Chem. Soc. 113, 4843-4851 (1991)
Ba(Me <sub>5</sub> Cp) <sub>2</sub>	265-268	140/0.01	J. Organomet. Chem. 325, 31-37 (1987)
BeEt <sub>2</sub>	12, 액체	110/15	Strem
BiMe <sub>3</sub>	액체	110/760	Pfaltz & Bauer, Organometallics
Ca(Pr <sub>4</sub> Cp) <sub>2</sub>	196-200	190/0.01	J. Am. Chem. Soc. 113, 4843-4851 (1991)
Ca(Me <sub>5</sub> Cp) <sub>2</sub>	207-210	90/0.01	J. Organomet. Chem. 325, 31-37 (1987)
CdMe <sub>2</sub>	-4.5	105.5/760	Strem
CeCp <sub>3</sub>	452	230/0.01	Strem
Ce(PrCp) <sub>3</sub>			Strem
Ce(Me <sub>4</sub> Cp) <sub>3</sub>	고체		Aldrich
CoCp <sub>2</sub>	176-180		Aldrich, Strem
CoCp(CO) <sub>2</sub>	액체	37-38.5/2	Strem
Co(CO) <sub>3</sub> NO	액체	50/760	Strem
CrCp <sub>2</sub>	168-170		Aldrich, Strem
Cr(Me <sub>5</sub> Cp) <sub>2</sub>	200		Strem
Cr(PrCp) <sub>2</sub>	고체		Strem
Cr(EtBz) <sub>2</sub>	액체	140-160/1	Strem
CuCpPEt <sub>3</sub>	고체	60/0.01	Strem
Er(Cp) <sub>3</sub>	285	200/0.01	Strem
Er(PrCp) <sub>3</sub>	63-65	222/10	Aldrich, Alfa, Strem
Er(BuCp) <sub>3</sub>	액체	240/0.1	Aldrich, Alfa (pyrophoric)
Bu(Me <sub>4</sub> Cp) <sub>3</sub>	고체		Aldrich
FeCp(Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> Cp)	액체	91-92/0.5	Strem
FeCp(BuCp)	액체	80/0.15	Strem
GaMe <sub>3</sub>	-15, 액체	55.7/760	Strem
GdCp <sub>3</sub>	295		Aldrich, Alfa, Strem
Gd(PrCp) <sub>3</sub>	액체	200/0.01	Erbil, U.S. Patent 4,882,206 (1989)
InCp <sub>3</sub>	고체	50/0.01	Strem
In(Me <sub>5</sub> Cp) <sub>3</sub>			Strem
InMe <sub>3</sub>	88		Strem
Ir(MeCp)(1,5-COD)			Strem
La(PrCp) <sub>3</sub>	액체	180-195/0.01	Strem; Erbil, U.S. Patent 4,882,206 (1989)
LaCp <sub>3</sub>	295 dec.	218/0.1	Aldrich, Alfa, Strem
LaCp <sub>3</sub> (NCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	162		Inorganica Chim. Acta 100, 183-199 (1985)
La(Me <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cp) <sub>3</sub>	75	160/0.001	J. Organomet. Chem. 462, 163-174 (1993)
Mg(PrCp) <sub>2</sub>	액체		Strem
Mg(EtCp) <sub>2</sub>	액체		Aldrich, Strem
MgCp <sub>2</sub>	180	160/0.1	Aldrich, Strem
MnCp <sub>2</sub>	175		Aldrich, Strem
Mn(EtCp) <sub>2</sub>	액체		Aldrich (pyrophoric)
Mn(Me <sub>5</sub> Cp) <sub>2</sub>	292		Strem
Mo(EtBz) <sub>2</sub>	액체		Strem

<99>

NdCp <sub>3</sub>	417	220/0.01	Aldrich, Alfa, Strem
Nd(PrCp) <sub>3</sub>	고체		Aldrich, Alfa, Strem
Ni(PF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	액체	70.7/760	Strem
PrCp <sub>3</sub>	427	220/0.01	Aldrich, Alfa, Strem
Pr(PrCp) <sub>3</sub>	50-54		Aldrich, Alfa, Strem
SbEt <sub>3</sub>		156/760	Strem
ScCp <sub>3</sub>	240	200/0.05	Aldrich, Strem
SmCp <sub>3</sub>	356	220/0.01	Strem
Sm(PrCp) <sub>3</sub>			Zh. Neorg. Khim. 27, 2231-4 (1982)
Sr(Pr <sub>4</sub> Cp) <sub>2</sub>	151-153		Chem. Rev. 93, 1023-1-36 (1993)
Sr(Me <sub>5</sub> Cp) <sub>2</sub>	216-218		J. Organomet. Chem. 325, 31-37 (1987)
Tb(PrCp) <sub>3</sub>	고체		Aldrich, Strem
TmCp <sub>3</sub>	고체		Strem
Tm(PrCp) <sub>3</sub>			MRS Symp. Proc. 301, 3-13 (1993)
TiCp	고체	75/0.1	Strem
VCp <sub>2</sub>	165-167	200/0.1	Aldrich, Strem
V(EtCp) <sub>2</sub>	액체		Aldrich
W(PrCp) <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	액체	122-125/0.1	Aldrich, Strem
YCp <sub>3</sub>	296	200/2	Alfa, Strem
Y(MeCp) <sub>3</sub>			Strem
Y(PrCp) <sub>3</sub>			Strem
Y(BuCp) <sub>3</sub>	액체		Aldrich, Alfa, Strem
YbCp <sub>3</sub>	277	150(vac.)	Strem
Yb(PrCp) <sub>3</sub>	47		Zh. Neorg. Khim. 27, 2231-4 (1982)
ZnEt <sub>2</sub>	-28, 액체	124/760	Aldrich, Strem
ZnMe <sub>2</sub>	-42, 액체	46/760	Aldrich, Strem
ZrCp <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	170		Aldrich, Strem
Zr(BuCp) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>			Strem

<100>

<101>

표 2에서 Cp는 사이클로 펜타디엔의 약자이고, Me<sub>5</sub>Cp는 펜타메틸 사이클로 펜타디엔을 의미하며, <sup>i</sup>PrCp은 이소프로필 사이클로 펜타디엔, <sup>i</sup>PrMe<sub>4</sub>Cp은 이소프로필 테트라메틸 사이클로 펜타디엔을 의미하고, <sup>i</sup>Pr<sub>4</sub>Cp은 테트라이소프로필 사이클로 펜타디엔을 의미하며, EtCp는 에틸 사이클로 펜타디엔을, PrCp는 프로필 사이클로 펜타디엔을, <sup>i</sup>PrCp는 이소프로필 사이클로 펜타디엔을 의미하고, BuCp은 부틸사이클로 펜타디엔을, Bz는 벤젠나이드를, EtBz은 에틸벤젠나이드의 이성질체와 1,5-사이클로 옥타디엔(1,5-COD)의 혼합물을 의미한다.

<102>

적어도 어떤 구현예에서 금속 또는 메탈로이드 알콕사이드는 본 발명의 시행에 사용될 수 있다. 상업적 출처와 합성의 참고 문헌뿐 아니라 적당한 화합물은 표 3에 주어져 있다.

<103>

[표 3] 금속 또는 메탈로이드 알콕사이드

화합물	녹는점	증기압	출처
	°C	°C/Torr	
Al <sub>2</sub> Et <sub>3</sub> (O-sec-Bu) <sub>3</sub>	액체	190/0.1	Strem
B(OMe) <sub>3</sub>	-29, liquid	68.7/760	Aldrich, Rohm and Haas, Strem
Hf(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	liquid	90/5	Strem
Nb(OEt) <sub>5</sub>	6, 액체	156/0.05	Aldrich, Chemat, Strem
Ta(OEt) <sub>5</sub>	21	146/0.15	Aldrich, Chemat, Strem
Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	20	58/1	Aldrich, Chemat, DuPont, Strem
Y(OCMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	액체	80/0.001	Herrmann, Inorg. Chem. 36, 3545-3552(1997)
Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	액체	81/3, 90/5	Aldrich, Strem

<104>

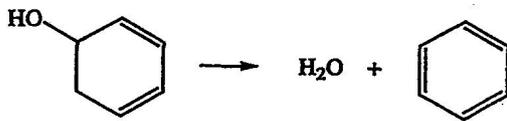
<105>

금속염화물 역시 본 발명의 실시에서 사용될 수 있으나, 이들은 일부 할라이드 불순물을 막안에 남기고 기질이 나 기구의 부식을 유발하는 단점을 갖고 있다. 4. 물이나 알코올과의 반응

<106> 적어도 어떤 구현예에서, 금속이 풍부한 규산염과 인산염을 석출해내기 위해 실라놀이나 인산염의 일부를 물로 대체한다. CVD반응기에서 수증기는 기질의 막보다는 증기 입구의 금속 전구체들과 매우 빠르게 반응하는 경향이 있다. ALD반응기에서는 그러한 이른(premature)반응이 일어나지 않는데 이는 반응물이 반응기 안에 있고, 입구에서의 반응이 저지되며, 반응이 기질 표면상에서 한정되어 일어나기 때문이다. 그러나 물은 표면에 강하게 흡수되는 경향이 있어서, 반응물들의 펄스 사이에서 반응기의 불순물을 제거하는데 시간이 많이 걸릴 수 있다.

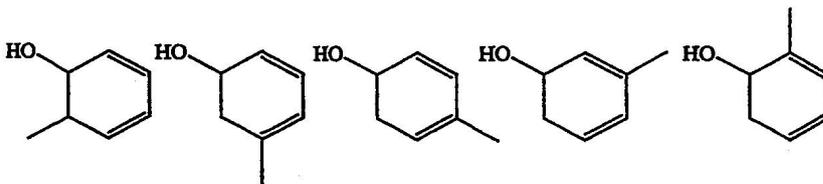
<107> 이소프로판올과 tert-부탄올과 같은 알코올은 물이 갖는 이런 문제점을 감소시키는데, 알코올과 금속의 반응이 보다 느리고, 보다 휘발성 있는 알코올이 ALD반응기로부터 보다 빠르게 펌핑될 수 있기 때문이다. 이소프로판올과 tert-부탄올과 같은 알코올은 특별히 열적으로 불안정한(thermally liable) 금속 화합물이 포함되는 반응에 특히 적합하다. 경우에 따라, 알킬 알코올을 분해하여 막으로부터 그 탄소 함량을 제거하기 위하여 기질의 온도를 높인다. 열적으로 불안정한 (thermally liable) 금속 화합물은 보다 높은 기질 온도에서 자가 분해를 할 수 있어서 자기 제한(self-limiting) ALD반응은 일어날 수 없다.

<108> 아렌 수화물은 일반적인 알킬 알코올보다 낮은 온도에서 분해되는 알코올의 일종으로서 열적으로 불안정한 금속 화합물이라도 자가 분해를 피할 수 있는 충분히 낮은 온도에서 탄소가 없는 금속 산화물을 만드는데 사용될 수 있다. 예를 들면 벤젠 수화물은 벤젠 부산물의 방향족의 안정성 때문에 쉽게 물과 벤젠으로 분해된다.



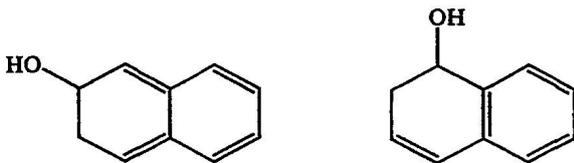
<109> (13)

<110> 유용한 다른 아렌 수화물의 예는 다양한 톨루엔 수화물의 이성질체와 같은 알킬 치환 벤젠 수화물들이다.



<111>

<112> 다른 유용한 알코올은 하기의 두개의 나프탈렌 수화물 및 메틸 나프탈렌 수화물과 같은 알킬 치환 나프탈렌 수화물을 포함한다:



<113>

<114> 따라서 아렌 알코올은 완화된(moderate) 석출 환경에서 금속 화합물의 반응에 사용될 수 있을 것이다. 특히, 여기 기술된 규소와 인산 전구체와 결합되어 사용될 때, 금속 산화물의 형성 또는 금속 규산염 또는 금속 인산염의 형성에 사용될 수 있다.

<115> 적어도 본 발명의 어떤 구현예에서, 금속 아마이드와 물의 반응에서 금속 산화물이 획득된다. 적합한 금속 아마이드는 표 1에 기술된 모든 것을 포함한다. 따라서 예를 들자면, 하프늄 산화물은 수증기와 테트라키스(디메틸아미도)하프늄을 사용한 ALD에 의해 제조되었다. 이 ALD반응은 대단히 효율적이고 반응기안으로 운반되는 거의 모든 전구체가 기질위와 반응기의 노출된 벽면에 막으로 석출된다. 또한 반응은 매우 빠르고, 50랭귀워어 (Langmuirs)미만의 증기 유출(1Langmuir는1초에 10<sup>-6</sup>토르의 부분압으로 전구체가 표면으로 운반되는 유출을 의미한다.)에서 완결된다. 반응의 부산물은 디메틸아민 증기를 구성하는 것으로 밝혀졌는데, 이것은 석출된 하프늄 산화물 막을 부식시키지 않는다. 매우 놀랍게도, 테트라키스 하프늄 전구체의 사용은 하프늄 산화물의 매우 균일한 막의 ALD와 매우 높은 종횡비 (aspect ratio(over40))를 갖는 구멍에서조차 성공했다. 하프늄 산화물, HfCl<sub>4</sub> 및 Hf(O-tert-Bu)<sub>4</sub>의 ALD의 선행기술에서 흔히 사용된 반응물들은 그렇게 높은 종횡비를 갖는 구멍에서 HfO<sub>2</sub>의 균일한 석출을 성공시키지 못해왔다.

5. 반응물의 증발과 생성물의 석출

- <116> 액체 전구체의 증기는 기포기에서의 가열, 박막 증발기를 포함한 전통적인 방법에 의해 형성될 수도 있고, 약 100℃에서 25℃로 예열된 운반 기체에 분무되는 방법으로 형성될 수도 있을 것이다. 고체 전구체는 데칸, 도데칸, 테트라데칸, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 에테르, 에스테르, 케톤, 염소화된 탄화수소와 같은 탄화수소를 포함하는 유기 용매에 용해되어 질 수 있다. 액체 전구체의 용액은 일반적으로 순수한 용액보다 낮은 점성을 갖기 때문에 어떠한 경우 순수한 액체보다는 용액으로 분무하거나 증발시키는 것이 보다 바람직할 수 있다. 액체나 용액은 또한 박막 증발기나 가열된 부분(heated zone)에 직접 주입함으로써 증발될 수 있다. 박막 증발기는 Artisan Industries(Waltham, Massachusetts)에 의해 만들어진 것이다.
- <117> 액체의 직접적 증발을 위한 상업적 장치는 MKS Instruments(안도버, 메사추세츠), ATM I, Inc.(덴버리, 코네티컷), Novellus Systems, Inc(새너제이, 캘리포니아), COVA Technologies(콜로라도 스프링스, 씨오)에서 만든 것이다. 초음파 분무기는 Sonotek Corporation(밀톤, 뉴욕)와 Cetac Technologies(오마하, 네브라스카)에 의해 만들어진 것이다.
- <118> 본 발명의 규소 전구체는 표 1에 나타난 금속 또는 메탈로이드 아마이드와 반응하여 금속 규산염이나 메탈로이드 규산염을 형성할 수도 있다. 본 발명의 규소 전구체는 표 2에 나타난 유기금속 화합물과 반응하여 금속 규산염을 형성할 수도 있다. 예를 들면 트리스(*tert*-부톡시)실라놀은 트리스(*tert*-부틸(트리메틸실릴)아미도)이 트립(표 1)과 반응하여 이트립규산염을 형성한다(실시예5,6). 또한, 트리스(*tert*-부톡시)실라놀은 트리스(*tert*-부틸(트리메틸실릴)아미도)란탄과 반응하여 란타늄 규산염을 형성한다(실시예7,8). 금속 산화물은 적합한 금속과 물의 반응을 통해서도 얻어진다. 트리스(비스(트리메틸실릴)아미도)란탄은 수증기와 반응하여 보다 란타늄이 풍부한 규산염을 형성한다(실시예21). 란타늄 산화물은 트리스(2,2,6,6,-테트라메틸 피페리디도)란타늄과 같은 규소가 없는 전구체로부터 석출될 수도 있다(실시예22).
- <119> 본 발명의 인산염 전구체는 표에 나온 것과 같은 적절한 활성이 있는 금속 화합물과 반응하여 금속 인산염을 형성한다. 예를 들면 디이소프로필 포스페이트는 리튬비스(에틸디메틸실릴)아마이드(표 1)와 반응하여 실시예 9,10에서 보여지는 것처럼 리튬이온 전도체인 리튬이온 인산염막을 석출하는 과정에 제공된다.
- <120> 본 발명의 과정은 화학 증기 석출(CVD)기술 분야에서 잘 알려진 기본적인 장치안에서 진행될 수 있다. CVD기구는 반응물의 증기가 물질이 석출되는 가열된 기질과 접촉하도록 한다. CVD 과정은 보통의 대기압, 또는 낮은 압력을 포함한 다양한 압력에서 진행될 수 있다. 공업용 대기압 CVD용광로는 Watkins-Johnson Company(스콧밸리, 캘리포니아), BTU International(노스 빌러리카, 메사추세츠) Sierratherm(왓슨빌, 캘리포니아)에 의해 미국에서 만들어 졌다. 플로트 생산 라인(float production line)에서의 유리 코팅을 위한 공업용 대기압 CVD기구는 Pilkington North America(톨레도, 오하이오), PPG Industries(피츠버그, 펜실베이니아), AFG Industries(킹스포트, 테네시)에 의해 미국에서 제작된다. 저기압 CVD기구는 Applied Materials(산타클라라, 캘리포니아), Spire Corporation(베드포드, 메사추세츠), Materials Research Corporation(길버트, 아리조나), Novellus Systems, Inc(새너제이, 캘리포니아), Genus(씨니베일, 캘리포니아), Mattson Technology(프리먼트, 씨에이), Emcore Corporation(씨머셋, 뉴저지), NZ Applied Technologies(워빈, 메사추세츠), COVA Technologies(콜로라도 스프링스, 씨오), CVC Corporation(프리몬트, 캘리포니아)에 의해 제작된다.
- <121> 원자층 석출(ALD)에 적용되는 기구는 Genus(씨니베일, 캘리포니아), ASM Microchemistry(에스푸, 핀란드)로부터 사용가능하다.
- <122> 본 발명의 방법은 또한 원자층(ALD)을 이용하여 수행될 수 있다. ALD는 측정된 양의 제1 반응물 성분의 층석출을 위해 기질을 포함하고 있는 석출기(chamber)에 유입시킨다. 제1 반응물의 박막은 기질위에 석출되어 진다. 소정의 시간이 지난 후, 측정된 양의 제2 반응물 성분이 석출기에 유입되는데, 그곳에서 이미 석출된 제1 반응물 성분의 층위에 석출되고 그 층과 상호작용한다. 제1, 제2 반응물 성분의 교호층을 석출기에 도입하고, 기질상에서 석출되어 조절된 구성과 두께의 층을 형성한다. 석출의 교대는 수초에서 수분이 걸릴 수 있는데, 막 유입된 성분이 기질위에서 충분히 반응하고 기질위의 빈 공간(headspace)로부터 과량의 증기가 제거되기에 적합한 시간이 제공될 수 있도록 채택된 것이다. 표면 반응은 자기 제한적이므로 예상 가능한 조합의 재생 가능한 층이 석출된다는 것이 결정되었다. 두 반응물 성분 이상의 사용은 본 발명의 범위안에 있다.
- <123> 최소한 본 발명의 어떤 구현예에서, 자동 연료 주입기(Ford model CM-
- <124> 4722F13Z-9F593-A)는 전구체 용액의 펄스를 질소 운반 기체로 전달하기 위해 사용된다. 용액은 약50 밀리세컨즈 동안 밸브가 열릴때마다 운반되어 진다.
- <125> 본 발명의 다른 구현예에서, 가스 크로마토그래피로 시료를 주입하는데 통상 사용되는 6-포트 샘플링 밸브

(Valco model EP4C6WEPH, Valco Instrument, Houston, TX)는 적당한 운반 기체로 용액의 펄스를 전달하는데 사용되어 질 것이다. 밸브가 열릴 때마다 용액은 튜브안으로 흐르는데, 그 안에서 용액은 튜브 밖을 흐르는 뜨거운 기름으로부터 나온 열에 의해 증발되어 진다. 운반 기체는 증기를 튜브로부터 ALD반응 튜브로 이동시킨다,

<126> 최소한 어떤 구현예에서 층은 도 1에 도시된 기구를 사용한 ALD에 의해 석출되어 진다. 어떤 구현예에 따르면 측정된 양의 반응물 증기30은 한 쌍의 공기 작용에 의한 칸막이 밸브 50과 70에 의해 가열된 석출기110에 유입되어 진다(Titan II 모델은 Parker-Hannifin, Richmond CA에 의해 제작). 밸브는 부피V를 갖는 반응기60에 연결되어 있는데, 이 조합은 통제된 온도 $T_2$ 를 갖는 오븐80안에 위치한다. 전구체 저장고10 안에서의 반응물의 증기압은 이를 둘러싸고 있는 오븐40에 의해 결정된 온도 $T_1$ 에서 고체나 액체 반응물20의 평형 증기압 $P_{eq}$ 와 동일하다. 온도 $T_1$ 은 전구체 압력 $P_{eq}$ 가 석출기의 압력 $P_{dep}$ 보다 높아질 수 있도록 충분히 높게 선택되어야 한다. 온도 $T_2$ 는 온도 $T_1$ 보다 높게 선택되어지기 때문에 밸브50, 70 또는 반응기 60안에서 오로지 증기만 존재하고 응결된 상은 존재하지 않는다. 기체 상태의 반응물의 경우, 전구체 기체 실린더10내의 압력으로부터 압력을 감소시키는 압력 조절기에 의해 그 압력이 결정된다.

<127> 유사한 조정이 석출기110으로 유입되는 각각의 반응물 전구체에 제공된다. 따라서 전구체 저장고 11은 주변 오븐에 의해 유지된 온도 $T_1$ 에서 증기압31을 갖는 고체 또는 액체 반응물21을 담고 있다. 밸브 51과 71은 측정된 부피V를 갖는 반응기61에 연결되어 있고 이 조합은 온도 $T_1$ 인 오븐81안에 존재한다.

<128> 운반 기체는 석출기로 들어가는 반응물의 흐름을 가속화하고, 반응 부산물이나 반응하지 않은 증기를 제거하기 위해 통제된 속도로 주입구90으로 흐른다. 가열로(furnace)120에 의해 가열되고 하나 또는 그 이상의 기질130을 담고 있는 석출기110에 들어갈 때, 운반 기체의 전구체 농도를 보다 균일하게 하기 위해서 고정 교반기가 반응기로 들어가는 튜브100에 연결되어 있다. 반응 부산물과 반응하지 않은 증기들은 진공 펌프150를 통과하기 전에 트랩140에 의해 제거되어 진다. 운반 기체는 배출기160으로 나간다.

<129> 작동 과정에 있어서, 밸브70은 열리고 그 결과 반응기60의 내부 압력이 석출기110의 내부압력과 근접할 정도로 감소된다. 전구체 저장고10에서 반응기60으로 전구체 증기가 이동하도록 하기 위해 밸브70은 닫히고 밸브50은 열린다. 그리고 나서 밸브50이 닫히고 반응기60의 부피V는 압력 $P_{eq}$ 에서 전구체 증기를 포함하게 된다. 끝으로, 밸브70이 열리면서 반응기60에 포함된 거의 모든 전구체 증기가 석출기로 들어간게 한다. 이러한 사이클에 의해 운반된 전구체의 몰수, n은 증기가 이상 기체 법칙을 따른다고 가정할 때 예측할 수 있다:

<130> 
$$n=(P_{eq}- P_{dep})(V/RT_1) \quad (14)$$

<131> 상기 R은 기체 상수이다. 이 공식은 또한 튜브90으로부터 나온 운반기체가 짧은 시간동안 전구체 증기를 방출하는 밸브70을 통해 반응기60으로 들어가지는 않는다는 것을 가정한다. 만약 전구체 증기를 포함한 운반 기체의 혼합이 밸브70이 열려 있는 동안 일어나면 보다 많은 양의 전구체 증기가 운반될 것이고, 만약 모든 반응기 60의 잔여 전구체 증기가 운반기체로 옮겨 간다면 최대값이 될 것이다.

<132> 
$$n=(P_{eq})(V/RT_1) \quad (15)$$

<133> 상대적으로 높은 증기압을 갖는 전구체에 대해서는( $R_1 > P_{dep}$ ), 전구체 양에 대한 두 측정치의 차이가 없다.

<134> 요구되는 전구체20의 양이 반응기로 전달되기 전까지, 필요하다면 전구체20의 운반 사이클은 반복되어 진다. 보통, ALD 과정에서 이 사이클에 의해 전달되는 전구체20의 양은 표면 반응을 완결("포화"라고도 함)시킬 만큼 충분히 많이 선택되어 진다.

<135> 제2 전구체21로부터 나온 다음 단계의 증기31은, 제1 전구체20을 위한 기구들과 유사하게 순서 매겨진 요소들을 갖는 비슷한 기구에 의해 측정되고 운반될 것이다.

<136>  $P_{dep}$ 보다 낮은  $P_{eq}$ 를 갖는 전구체의 경우, 이 방법으로는 어떤 전구체도 석출기로 운반할 수 없을 것이다. 온도  $T_1$ 을 올림으로써 증기압은 증가될 수 있으나 고온의 경우 전구체의 열분해를 일으킬 수 있다. 낮은 증기압을 갖고 열에 민감한 전구체의 경우, 증기는 도 3에 나타난 기구를 이용하여 운반 되어질 것이다. 반응기220은 먼저 압력 조절기로부터 튜브240과 밸브220을 통해 운반된 운반 기체로 채워진다. 이후에 밸브220은 닫히고 밸브210이 열리면서, 운반 기체는 전구체 저장고220의 압력이  $P_{tot}$ 가 되도록 충전시킨다. 그러면 저장고10의 증기 공간

30(vapor space)의 전구체의 몰분율은  $P_{eq}/P_{tot}$ 이다. 만약  $P_{tot}$ 가 석출기의 압력  $P_{dep}$ 보다 큰 압력으로 고정된다면 한번에 운반되는 몰수는 다음 방정식에 의해 예측된다.

$$n = (P_{eq}/P_{tot})(P_{tot} - P_{dep})(V/RT_1) \quad (16)$$

<138> 상기 V는 반응기10의 증기 공간 30의 부피이다. 이 양은 밸브230을 여는 것으로써 운반된다. 만약 튜브90에서 나온 기체가 밸브230이 열려 있는 시간 동안 증기 공간 30으로 들어간다면 이 예측치보다 많은 양이 운반될 수가 있을 것이다. 부피V를 충분히 확장함으로써 표면 반응을 충분히 일어날 수 있도록 하는 양의 전구체가 운반될 수 있을 것이다. 만약 증기압  $P_{eq}$ 가 너무 낮아서 주어진 공간V가 비현실적으로 크다면 다른 반응물이 운반되기 이전에 공간V로부터 추가적인 양이 운반될 수도 있을 것이다.

<139> 비슷한 기구가 본 시스템의 각각의 전구체 반응물에도 적용된다. 따라서 반응기221은 먼저 압력 조절기로부터 튜브241과 밸브201을 통해 전달된 운반 기체에 의해 채워진다. 그런 다음 밸브201은 닫히고 밸브211이 열리면서 운반 기체가 전구체 저장고11의 압력이  $P_{tot}$ 가 되도록 채운다. 밸브231을 여는 것으로써 이 양이 운반된다. 튜브91로부터 나온 운반 기체는 측정된 양의 석출기로의 운반을 촉진한다. 일반적으로 등온의 석출기에서 물질은 기질과 반응기 내부의 벽 등, 전구체 증기에 노출된 모든 표면에서 석출된다. 따라서 기질과 노출된 반응기 벽면의 단위면적당 사용되는 전구체의 몰양을 조사하는 것이 적합하다.

<140> 여기에 나타난 액체나 용액은 분사 코팅, 스핀 코팅, 혼합 금속 산화물의 줄-겔 형성과 같은 다른 종류의 석출 과정에서도 금속을 포함하는 전구체로 사용되어 질 수 있을 것이다. 이러한 전구체의 높은 용해도와 혼화성은 필요한 용액 형성에 있어 한 장점이 된다.

<141> 이들 예에 포함된 아마이드는 미국 수송부(USDT)에서 발표한 방법에 따르면 불연성인 것으로 나타난다. 불연성의 다공성 고체위에 약 5밀리리터의 물질을 떨어뜨리고 자발적인 연소 반응이 일어나는지를 관찰하는 실험이 필요하다. 와트만 No.3거름 종이에 5밀리리터의 액체나 용액을 떨어뜨리고 어떤 불꽃이나 숯같은 것이 발생하는지를 관찰하는 실험도 포함된다.

<142> 일반적으로 전구체는 주위 공기중의 습기와 반응하므로 순수한 질소 기체와 같은 불활성의 건조한 기체 속에 보관되어야 한다.

<143> [실시예]

<144> 본 발명은, 청구 범위에 기술된 범위를 제한하지 않고 단지 설명을 위한 목적으로 첨부된 이하의 예들을 참고하여 이해될 수 있을 것이다.

<145> 실시예1: 지르코늄 규산염의 CVD

<146> 메시틸렌에 트리소(*tert*-부틸)실라놀(1%w)을 혼합한 용액이 질소 기체가 0.4L/min으로 통과하는 1/16"O.D. 지점을 향해 6ml/hour로 펌핑된다. 그 결과물인 흰 연기가 250℃로 가열된 튜브로 흐른다. 메시틸렌에 테트라키스(에틸메틸아미도)지르코늄(1%w)을 혼합한 용액이 질소 기체가 0.4L/min으로 통과하는 1/16"O.D. 지점으로 12ml/hour 속도로 펌핑된다. 그 결과물인 흰 연기가 위와 같은 튜브로 흐른다. 기체압력은 액체 질소 트랩 옆에 위치한 유리관 배출구에 연결된 진공 펌프를 이용하여 5토르(Torr)로 유지시킨다. 튜브안의 규소 기질과 유리질의 탄소는, 튜브 길이에 따라 두께가 다양한 지르코늄 규산염의 막으로 코팅되어 진다. 러더포드 후광 산란 분광기(Rutherford backscattering spectroscopy)에 의한 막 분석은 유리질 탄소에  $ZrSi_2O_6$  막이 석출되었음을 보여 준다. 막에서 탄소와 질소성분은 검출되지 않는다. 규소 위에 석출된 막의 굴절율은 타원편광반사법에 의하면 약 1.6이 되는 것으로 나타난다. 실시예2:

지르코늄 규산염의 ALD

<147> 전구체가 연속적인 대신에 5초 간격의 변형된 펄스로 주입되는 것을 제외하고는 실시예1이 반복되어 진다. 비슷한 구성의 막( $ZrSi_2O_6$ )이 가열된 전체 길이를 따라 균일한 두께로 석출된다. 그 두께는 한 사이클당 약 0.3nm이다.

<148> 실시예3: 하프늄 규산염의 CVD

<149> 테트라키스(에틸메틸아미도)지르코늄 대신에 테트라키스(에틸메틸아미도)하프늄이 사용되는 것을 제외하고는 실시예1이 반복된다. 막은  $HfSi_2O_6$ 에 근접하는 구조인 것으로 밝혀졌다. 막에서 어떤 탄소나 질소는 검출되지 않

는다. 규소위에 석출된 막의 굴절율은 타원편광 반사법에 의하면 약1.6이 되는 것으로 나타난다.

<150> 실시예4: 하프늄 규산염의 ARD

<151> 전구체가 연속적인 대신에 5초 간격의 변형된 펄스로 주입되는 것을 제외하고는 실시예3이 반복되어 진다. 비슷한 구성의 막( $\text{HfSi}_2\text{O}_6$ )이 가열된 전체 길이를 따라 균일한 두께로 석출된다. 그 두께는 한 사이클당 약 0.3nm이다.

<152> 실시예5: 이트륨 규산염의 CVD

<153> 테트라키스(에틸메틸아미도)지르코늄 대신에 트리스(*tert*-부틸(트리메틸실릴)아미도)이트륨이 사용되는 것을 제외하고는 실시예1이 반복된다. 막은  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 에 근접하는 구조인 것으로 밝혀졌다. 막에서 어떤 탄소나 질소는 검출되지 않는다. 규소 위에 석출된 막의 굴절율은 타원편광 반사법에 의하면 약1.6이 되는 것으로 나타난다.

<154> 실시예6: 이트륨 규산염의 ARD

<155> 전구체가 연속적인 대신에 5초 간격의 변형된 펄스로 주입되는 것을 제외하고는 실시예5가 반복되어 진다. 한 구성의 막( $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ )이 가열된 전체 길이를 따라 균일한 두께로 석출된다. 두께는 한 사이클당 약 0.3nm이다.

<156> 실시예7: 란탄늄 규산염의 CVD

<157> 테트라키스(에틸메틸아미도)지르코늄 대신에 트리스(비스(트리메틸실릴)아미도)란탄늄이 사용되는 것을 제외하고는 실시예1이 반복된다. 약 0.9의 La:Si비율을 갖는 막이 기질 온도 250℃에서 유리질의 탄소 기질위에 형성된다. 막에서 어떤 탄소나 질소성분은 검출되지 않는다.

<158> 실시예8: 란탄늄 규산염의 ARD

<159> 전구체가 연속적인 대신에 5초 간격의 변형된 펄스로 주입되는 것을 제외하고는 실시예7이 반복되어 진다. 비슷한 구성의 막이 가열된 전체 길이를 따라 균일한 두께로 석출된다.

<160> 실시예9: 리튬 인산염의 CVD

<161> 액체 리튬비스(에틸디메틸실릴)아마이드(1%w)이 메시틸렌과 혼합되어 진다. 그 결과물인 용액은, 질소 기체가 250℃로 가열된 관로의 석출 위치를 향해 0.30L/min속도로 흐르는 지점으로 12ml/hour로 펌핑됨으로써 분무되어 진다. 동시에 1%의 디소프로필 포스페이트의 메시틸렌 용액은 같은 관로(tube furnace)로 0.30 L/min속도로 흐르는 다른 질소 운반 기체로 분무된다. 기체 압력은 액체 질소 트랩 옆에 위치한 유리관 배출구에 연결된 진공 펌프를 이용하여 5토르(Torr)로 유지시킨다. 튜브 안 뿐만 아니라 유리 튜브 바닥의 규소 기질 위에도 박막이 석출된다. 그 두께 분석표는 관로(tube furnace)로 들어가는 기체의 입구 근처에서 최고점을 나타낸다. X-ray광전자 분광기를 이용한 분석에 의하면 막은 리튬, 인산 및 산소를 포함한다.

<162> 실시예10: 리튬 인산염의 ALD

<163> 전구체가 연속적인 대신에 5초 간격의 변형된 펄스로 주입되는 것을 제외하고는 실시예9가 반복되어 진다. 석출 지역 전체를 통해 거의 일정한 두께라는 것을 제외하면 비슷한 리튬 인산염 막이 석출된다.

<164> 비교예1: 트리스(*tert*-부톡시)실라놀만을 이용한 제한 석출

<165> 단지 규소 전구체만을 사용하고 지르코늄을 사용하지 않는다는 것을 제외하고는 실시예1이 반복된다. 어떤 막도 석출되지 않는다.

<166> 비교예2: 테트라키스(에틸메틸아미도)지르코늄만을 이용한 제한 석출

<167> 단지 지르코늄 전구체만을 사용하고 규소 전구체를 사용하지 않는다는 것을 제외하면 실시예1이 반복된다. 어떤 막도 석출되지 않는다.

<168> 비교예3: 테트라키스(에틸메틸아미도)하프늄만을 이용한 제한 석출

<169> 단지 하프늄 전구체만을 사용하고 규소 전구체를 사용하지 않는다는 것을 제외하면 실시예3이 반복된다. 어떤 막도 석출되지 않는다.

<170> 비교예4: 트리스(*tert*-부틸(트리메틸실릴)아미도)이트륨만을 이용한 제한 석출

<171> 단지 이트륨 전구체만을 사용하고 규소 전구체를 사용하지 않는다는 것을 제외하면 실시예5가 반복된다. 어떤

막도 석출되지 않는다.

<172> 비교예5: 트리스(비스(트리메틸실릴)아미도)란탄늄만을 이용한 제한 석출

<173> 단지 란탄늄 전구체만을 사용하고 규소 전구체를 사용하지 않는다는 것을 제외하면 실시예7이 반복된다. 어떤 막도 석출되지 않는다.

<174> 비교예6: 디소프로필포스페이트만을 이용한 제한 석출

<175> 단지 인산 전구체만을 사용하고 리튬 전구체를 사용하지 않는다는 것을 제외하면 실시예9가 반복된다. 어떤 막도 석출되지 않는다.

<176> 비교예7: 리튬비스(에틸메틸실릴)아마이드만을 이용한 제한 석출

<177> \*단지 리튬 전구체만을 사용하고 인산 전구체를 사용하지 않는다는 것을 제외하면 실시예9가 반복된다. 어떤 막도 석출되지 않는다.

<178> 실시예11: 금속규산염과 인산염의 ALD형성

<179> 전구체 용액의 펄스를 질소 운반 기체로 운반하는 자동 연료 주입기(Ford model F13Z-9F593-A)를 사용하여 실시예2, 4, 6, 8, 10의 ALD를 반복한다. 약 50ms동안 밸브가 열릴 때마다 0.05m의 용액이 운반되어 진다. 비슷한 결과들이 얻어진다.

<180> 테트라에탄 용액의 펄스를 질소기체로 운반하기 위해, 보통 기체 크로마토그래피에서 시료를 주입하는데 사용되는 6-port 샘플링 밸브를 사용하여 예2, 4, 6, 8, 10의 ALD를 반복한다. 50 $\mu$ l의 부피를 갖는 외부시료 루프들이 사용되었다. 밸브가 열릴때마다, 튜브 밖을 흐르는 뜨거운 기름으로부터 나온 열에 의해 용액이 증발되는 곳인 1/16"O.D., 0.040"I.D. 니켈 튜브에, 약 50 $\mu$ l의 용액이 흘러 들어간다. 질소 운반 기체는 증기를 작은 튜브로부터 ALD반응 튜브로 이동시킨다. 비슷한 결과들이 얻어진다.

<181> 다른 일련의 예에서는, ALD실험을 위해 상온에서 액체인 전구체들의 펄스가, 작은(0.5 $\mu$ l) 내부 샘플링 루프 (Valco model EH2CI4WE.5PH, Valco

Instruments, Houston, TX))를 갖는 4-port 샘플링 밸브를 사용하여 예2,4,6,8,10와 유사하게 운반되어 진다. 밸브가 열릴때마다, 튜브 밖을 흐르는 뜨거운 기름으로부터 나온 열에 의해 용액이 증발되는 곳인 1/16"O.D., 0.040"I.D. 니켈 튜브에, 약 50 $\mu$ l의 용액이 흘러 들어간다. 질소 운반 기체는 증기를 작은 튜브로부터 ALD반응 튜브로 이동시킨다. 비슷한 결과들이 얻어진다.

<183> 실시예12: 하프늄 산화물의 ALD

<184> 도 1의 기구를 이용하여 하프늄 산화물 층이 석출된다.  $0.5 \times 10^{-9}$  moles/cm<sup>2</sup>의 테트라키스(디메틸아미도)하프늄 증기와  $4 \times 10^{-9}$  moles/cm<sup>2</sup>의 수증기가 250 $^{\circ}$ C의 석출기로 5초마다 교대로 주입되어 진다. 또한 석출기에는 0.15 토르의 압력이 유지되도록, 충분한 질소 기체가 연속적으로 흐르도록 한다. 석출기는 기체가 흐르는 방향에 대해 수직으로 2.3cm<sup>2</sup>의 단면적을 갖는다. 석출기의 배출구는 약 0.012초만에 석출기의 부피와 동일한 부피를 펌핑해낼 수 있는 충분한 용량의 진공 펌프에 연결되어 있다.

<185> 이러한 반응 환경의 결과, 투명하고 절연성의 하프늄 산화물 막이 석출기와 그 내부 벽에 있는 기질위에 석출되어 진다. 그 구조는 유리질의 탄소 기질위의 막에 대한 러더포드 후방산란 분광기(RBS)의 분석에 의해 HfO<sub>2</sub>인 것으로 결정되었다. 어떠한 탄소와 질소 성분도 검출되지 않는다. 타원편광 반사 방법에 의하면 그 두께는 0.1nm/cycle이고 굴절률은 2.03이다. RBS결과와 타원편광 반사 방법의 결과를 조합하면 약 9의 밀도가 얻어진다. 두께는 모든 석출 영역 전체에 대해 오차 범위 1%이내에서 일정하다. small-angle X-ray반사계수 측정은 두께를 확인시켜 주었고, 밀도를 9.23g/cm<sup>2</sup>으로 알려 주었다. 또한 X-ray반사계수는 막이 매우 부드러워서 43nm의 두께의 막에 대해 0.4nm의 조면도를 갖는다는 것을 보여준다. 전자 현미경의 스캐닝은 150 $^{\circ}$ C에서 생성된 막이 250 $^{\circ}$ C의 경우보다 부드러움을 알 수 있다.

<186> 더 많은 양의 반응물로 실시예12를 반복하면, 막의 두께는 증가하지 않고, 그 함량만 변한다. 이러한 결과는 표면 반응이 자기 제한적(self-limiting)을 의미한다. 이 결론은 석출기110 안에 석영 결정 마이크로 밸런스를 넣음으로써 확인되는데, 반응물의 양이 증가할 때, 초기에는 석출된 양이 증가하다가 나중에는 그 상승이 멈춘다는 것이다. 이러한 자기 제한적인 표면 반응의 결과에 따르면 직경에 대한 길이의 비가 50인 구멍안에서도

균일한 막이 형성될 수 있다. 이러한 구멍안의 두께의 균일성은, 구멍이 없는 평평한 표면에서 포화 반응이 일어나는데 필요한 최소한의 양의 10배까지 반응물의 양을 증가시킴으로써, 증진시킬 수 있다. 진공 펌프의 용량을 감소시키는 것 또한 석출기를 통과하는 증기의 선형계수를 감소시킴으로써 단계적인 피복률을 증진시킬 수 있고, 그것 때문에 증기가 구멍에까지 확산하는데 걸리는 시간, 즉, 유량(flux)이 증가한다. 도 3은 하프늄 산화물로 코팅된 구멍들의 현미경 사진을 스캐닝한 것이데, 고도로 균일한 두께를 보여준다. 하프늄 산화물층은, 규소안의 어두운 배경으로 나타나는 좁은 수직의 구멍 각각에 대해, 밝은 테두리를 이루고 있다. 현미경 사진의 꼭대기에는, 하프늄 산화물의 석출에 앞서 구멍이 부식되기 시작하는 부분인 규소의 윗면(upper surface)이 나타난다.

<187> 기질 온도 100°C- 300°C의 범위에서 실시예12를 반복하면 비슷한 결과가 나온다. 300°C 이상의 온도에서 테트라키스(디메틸아미도)하프늄의 양을 증가시킴에 따라 두께가 증가한다. 이것은 표면 반응이, 300°C 이상의 온도에서 테트라키스(디메틸아미도)하프늄의 열분해때문에, 자기 제한이 아니라는 것을 보여 준다.

<188> 실시예13: 지르코늄 산화물의 ALD

<189> 테트라키스(디메틸아미도)하프늄 대신에 테트라키스(디메틸아미도)지르코늄을 이용하여 실시예12를 반복한다. 비슷한 성질을 갖는 지르코늄 산화물의 막이 석출된다.

<190> 실시예14: 하프늄 산화물의 ALD

<191> 수증기 대신에 *tert*-부탄올 증기를 이용하여 실시예12를 반복한다. 비슷한 성질을 갖는 하프늄 산화물의 막이 석출된다.

<192> 실시예15: 탄탈륨 산화물의 ALD

<193> 테트라키스(디메틸아미도)하프늄 증기 대신에 에틸아미도트리스(디에틸아미도)탄탈륨 증기를 이용하여 실시예12를 반복한다. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 투명한 막이 석출된다. 이들은 굴절률 2.2를 갖고, 한 사이클마다 약 0.06의 두께를 갖는다.

<194> 실시예16: 알루미늄 인산염의 ALD

<195>  $3 \times 10^{-9}$  moles/cm<sup>2</sup> 양의 트리메틸알루미늄 증기와 디소프로필포스페이트를 기질 온도 400°C에서 교대로 이용하여 ALD를 실시한다. 구조식 Al<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub>을 갖는 투명한 알루미늄 포스페이트 막이 사이클마다 0.1nm의 속도로 석출된다. 이들은 약 1.5의 굴절율을 갖는다.

<196> 실시예17: 알루미늄 규산염의 ALD

<197> 기질 온도 300°C에서  $3 \times 10^{-9}$  moles/cm<sup>2</sup> 양의 트리메틸알루미늄 증기와  $1.2 \times 10^{-8}$  moles/cm<sup>2</sup> 양의 트리스(*tert*-butoxy)실라놀 증기를 교대로 이용하여 ALD를 실시한다. 구조식 Al<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>19</sub>을 갖는 투명한 알루미늄 규산염 막이 사이클마다 1nm의 놀랄만큼 빠른 속도로 석출된다. 이들은 약 1.48의 굴절율을 갖는다. 막의 표면은 매우 매끄럽다; 원자 현미경은 150nm의 알루미늄 규산염 두께에 대해 0.8nm이하의 제곱 평균 조면도를 갖는다는 사실을 보여 준다. 규소 기질상의 2μm 두께의 막에서 장력은 약 0.2giga-Pascal로 측정되었다. 단일 결정 규소위에서 석출된 막은 보다 작은 장력인 0.03giga-Pascal을 나타내었다. 6미크론 두께의 막은 장력때문에 금(crack)과 갈라짐(delamination)을 보였다.

<198> 이러한 장력은 플라즈마 처리에 의해 감소되거나 제거되거나 혹은 압축력으로 전환될 수 조차 있다. 박막층(5-10nm)이 석출된 후에 석출을 일시적으로 중단시키고, 방사성 플라즈마(O<sub>2</sub>+argon과 같은 저압의 기체)를 처리하고, 플라즈마 파워(power)를 중단한 후, 석출을 재개한다. 석출과 플라즈마 처리라는 사이클의 반복을 통해 특별한 용도에 필요한 요구사항, 특히 두꺼운 막을 필요로 하는 경우, 이에 필요한 장력이나 압축력을 갖는 두꺼운 층을 만들어낼 수 있다.

<199> 실시예18: 알루미늄 규산염의 ALD

<200> 기질 온도 200°C에서  $3 \times 10^{-9}$  moles/cm<sup>2</sup> 양의 트리메틸알루미늄 증기와  $3 \times 10^{-8}$  moles/cm<sup>2</sup> 양의 트리스(*tert*-부톡시)실라놀 증기를 교대로 이용하여 ALD를 실시한다. 구조식 Al<sub>2</sub>Si<sub>16</sub>O<sub>35</sub>을 갖는 투명한 알루미늄 규산염 막이 사이클마다 2nm의 놀랄만큼 빠른 속도로 석출된다. 이들은 약 1.47의 굴절율을 갖는다.

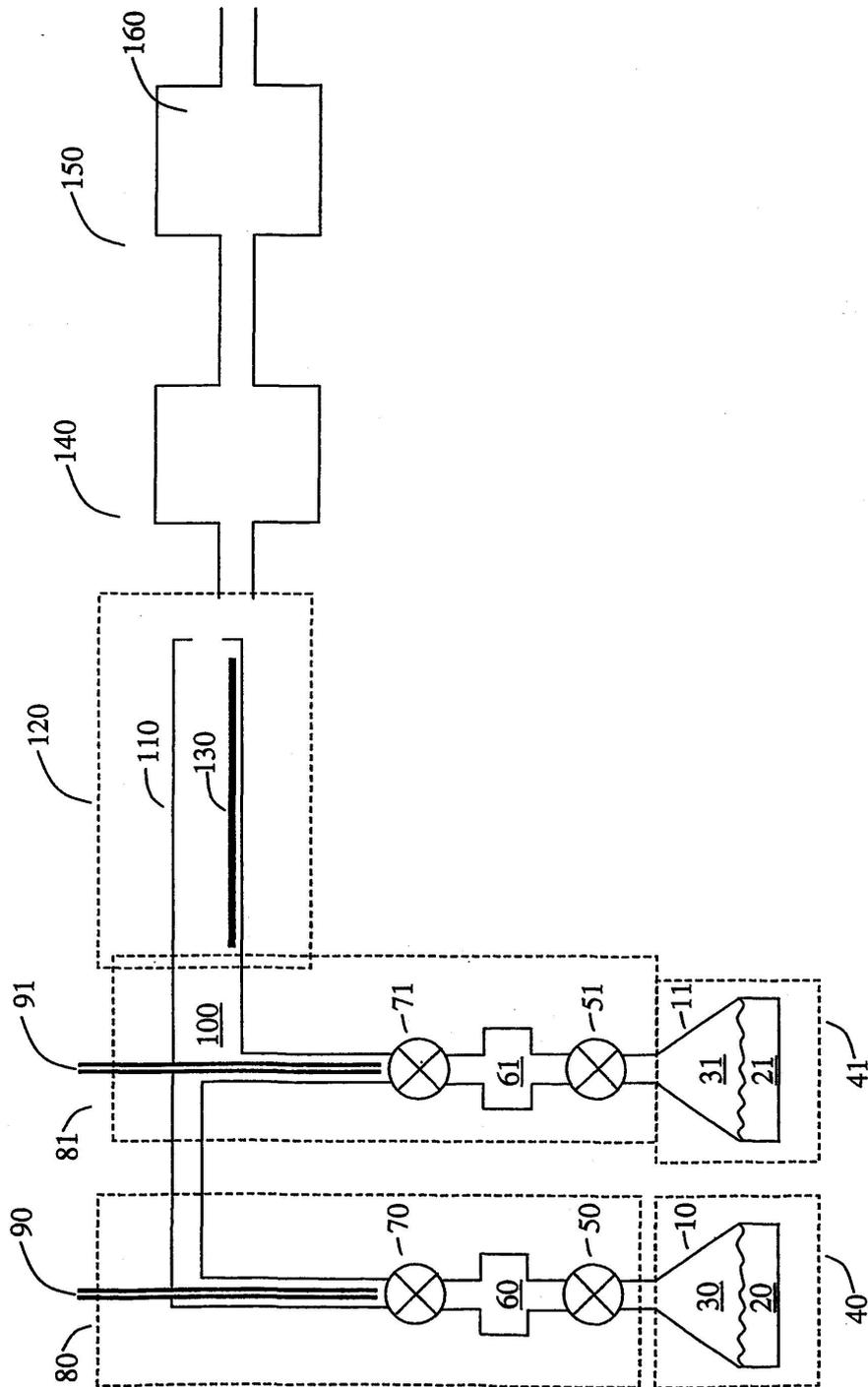
- <201> 실시예19: 알루미늄 규산염의 ALD
- <202> 기질 온도 250℃에서  $3 \times 10^{-9}$  moles/cm<sup>2</sup>양의 트리스(디메틸아미노)알루미늄 증기와  $3 \times 10^{-8}$  moles/cm<sup>2</sup>양의 트리스(*tert*-부톡시)실라놀 증기를 교대로 이용하여 ALD를 실시한다. 이 알루미늄 규산염 막은 0.1nm/cycle로 형성되고, 약 1.46의 굴절율을 갖는다.
- <203> 실시예20: 알루미늄 규산염의 ALD
- <204> 트리스(*tert*-부톡시)실라놀 증기 대신에 트리스(*tert*-펜틸옥시)실라놀 증기를 사용하여 실시예19를 반복한다. 유사한 결과물이 얻어진다.
- <205> 실시예21: 알루미늄 규산염의 ALD
- <206> 트리스(디메틸아미노)알루미늄 증기와 트리스(*tert*-부톡시)실라놀 증기 사이에 수증기를 사용하여 실시예19를 반복한다. 기체가 흐르는 방향을 따라 0.1nm/cycle의 매우 균일한 두께를 갖는 비슷한 막이 얻어진다.
- <207> 실시예22: 란탄늄 규산염의 ALD
- <208> 상기한 바와 같이 도2의 기구를 이용하여 테트라키스(디메틸아미도)하프늄 증기 대신에 트리스(비스(트리메틸실릴)아미도)란탄늄 증기를 사용하여 실시예12를 반복한다. 기질 온도250℃에서 La:Si비가 약2인 투명한 산화물 막이 기질위에 형성된다. 이 막에서는 어떠한 탄소나 질소 성분도 검출되지 않는다. 굴절율은 1.7이고, 두께는 0.1nm/cycle이다.
- <209> 실시예23: 란탄늄 산화물의 ALD
- <210> 도 2의 기구를 사용한 트리스(2, 2, 6, 6-테트라메틸피페리디도)란탄늄과 수증기에 교대로 ALD를 시행하면 란탄늄 산화물 막이 형성된다.
- <211> 실시예24: 이산화 규소의 ALD
- <212> 테트라이소 시아나토실렌 증기와 트리스(*tert*-butoxy)실라놀 증기를 교대로 사용하여 ALD를 시행하여 이산화 규소 막을 형성한다. 이러한 반응성이 작은 전구체를 위하여 보다 큰 노출 속도(fluxes of exposure(>10<sup>7</sup> Langmuirs))가 요구된다.
- <213> 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자는 더이상의 일련의 실험없이도, 여기에 특별히 기술된 본 발명의 특정 구현예와 등가의 것을 이용할 수 있음을 인식하거나 확인할 수 있을 것이다. 즉, 그러한 등가의 것도 이하의 청구항의 범주에 포함되어 지는 것이다.

**도면의 간단한 설명**

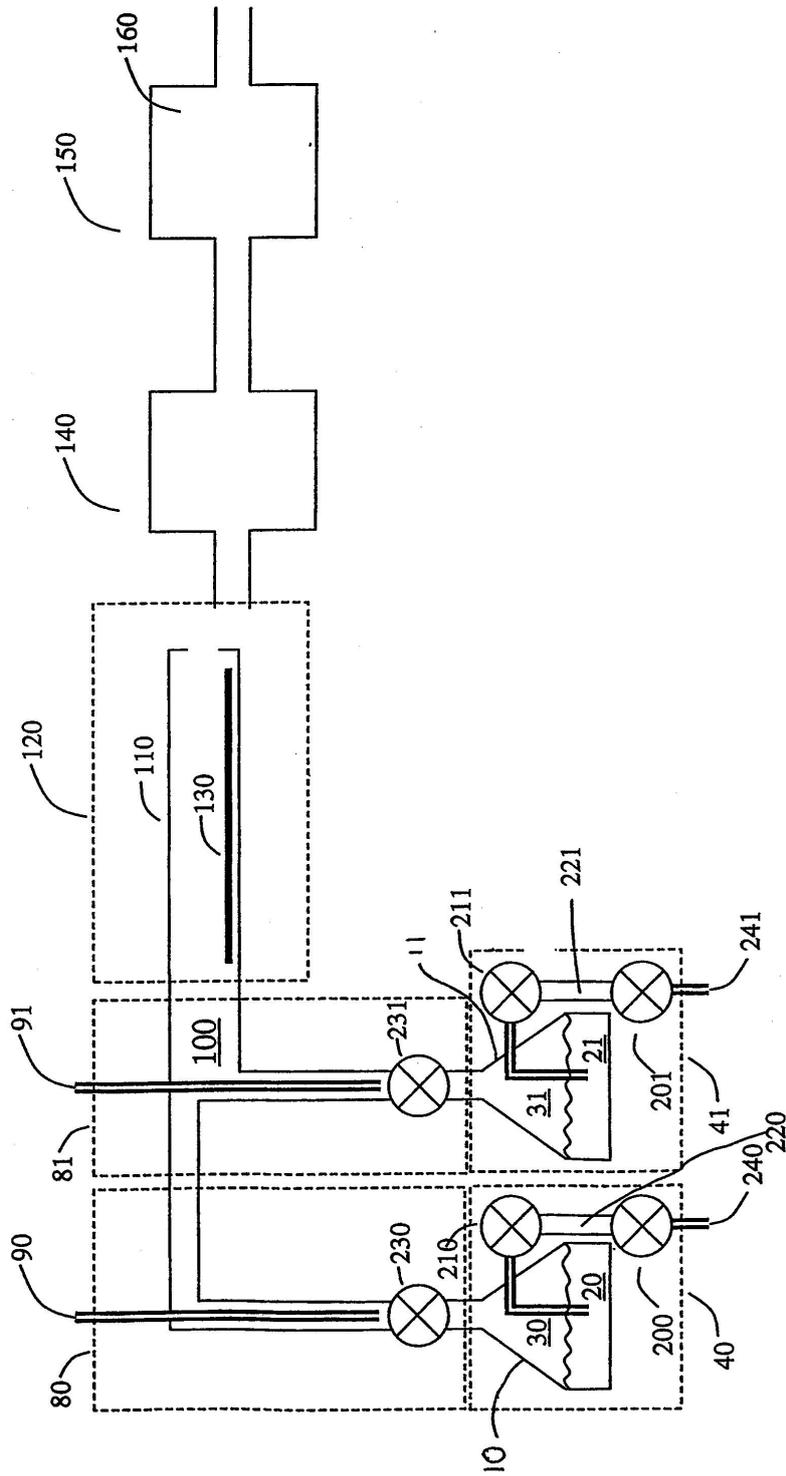
- <214> 본 발명의 다양한 목적, 특징, 이점들은, 이하의 도면들과의 연관성을 고려하면, 발명의 상세한 설명에 의해 보다 잘 이해될 수 있다. 도면들은 단지 설명을 위한 것이므로 본 발명에 대해 어떠한 제한도 가하지 않는다.
- <215> 도 1은 본 발명의 적어도 한 구현예의 수행에 사용되는 원자층 석출 기구의 횡단도이다.
- <216> 도 2는 본 발명의 적어도 한 구현예의 수행에 사용되는 원자층 석출 기구의 횡단도이다.
- <217> 도 3은 본 발명의 한 구현예를 사용하여 하프늄으로 균일하게 코팅한 실리콘 회로판(silicon wafer)의 구멍들의 전자 현미경 사진을 스캐닝한 횡단도이다.

도면

도면1



도면2



도면3

