



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년09월26일
 (11) 등록번호 10-1068013
 (24) 등록일자 2011년09월20일

(51) Int. Cl.
C01B 33/20 (2006.01) *C01G 30/00* (2006.01)
C01G 17/00 (2006.01) *C01B 19/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-0006706
 (22) 출원일자 2009년01월28일
 심사청구일자 2009년01월28일
 (65) 공개번호 10-2009-0082873
 (43) 공개일자 2009년07월31일
 (30) 우선권주장
 12/355,325 2009년01월16일 미국(US)
 61/023,989 2008년01월28일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2007133837 A1
 WO2002065508 A1*
 US20060049447 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드
 미합중국 펜실베니아주 18195-1501 알렌타운시 해
 밀턴 블라바야드 7201
 (72) 발명자
 시아오, 만차오
 미국 92130 캘리포니아 샌디에고 카발로스 플레이
 스 5534
 (74) 대리인
 남상선

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이성렬

(54) ALD/CVD 공정에서 GST 막을 위한 안티몬 전구체

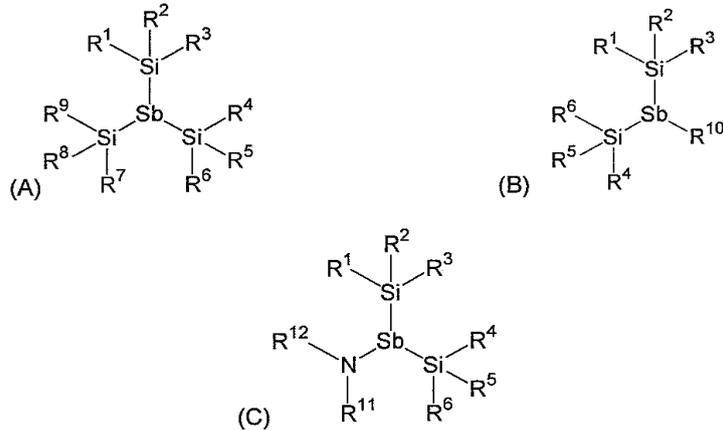
(57) 요약

본 발명은 원자층 증착 및 화학적 기상 증착으로 이루어진 군으로부터 선택된 방법을 이용하여 게르마늄-안티몬-텔루르 합금 막을 제조하는 방법으로서, 합금 막을 위한 안티몬의 공급원으로서 실릴안티몬 전구체가 이용된다. 신규한 실릴안티몬 화합물이 또한 기술되어 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

원자층 증착 및 화학적 기상 증착으로 이루어진 균으로부터 선택된 방법을 이용하여 게르마늄-안티몬-텔루르(germanium-antimony-tellurium) 합금 막을 제조하는 방법으로서, 상기 합금 막을 위한 안티몬의 공급원으로서 실릴안티몬(silylantimony) 전구체를 사용하며, 상기 실릴안티몬 전구체가 하기 화학식으로 이루어진 균으로부터 선택되는 합금 막 제조 방법:



상기 식에서, R²⁻¹⁰은 개별적으로 수소 원자, 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형(chain), 분지형(branched) 또는 환형(cyclic)의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기이며; R¹은 개별적으로 2개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기이며; R¹¹ 및 R¹²는 개별적으로 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

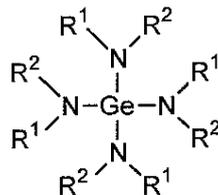
삭제

청구항 4

제 1항에 있어서, 실릴안티몬 전구체가 트리(트리메틸실릴)안티몬인 합금 막 제조 방법.

청구항 5

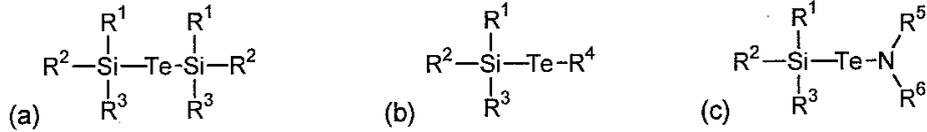
제 1항에 있어서, 게르마늄의 공급원으로서 하기 화학식을 갖는 아미노게르만을 사용하는 합금 막 제조 방법:



상기 식에서, R¹ 및 R²는 개별적으로 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기이다.

청구항 6

제 1항에 있어서, 텔루르의 공급원으로서 하기 화학식을 갖는 실릴텔루르를 사용하는 합금 막 제조 방법:



상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, 및 R⁶는 개별적으로 수소, 또는 이중 결합을 지니거나 지니지 않는 선형, 분지형 또는 환형 형태의 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 알킬기, 또는 방향족 기이다.

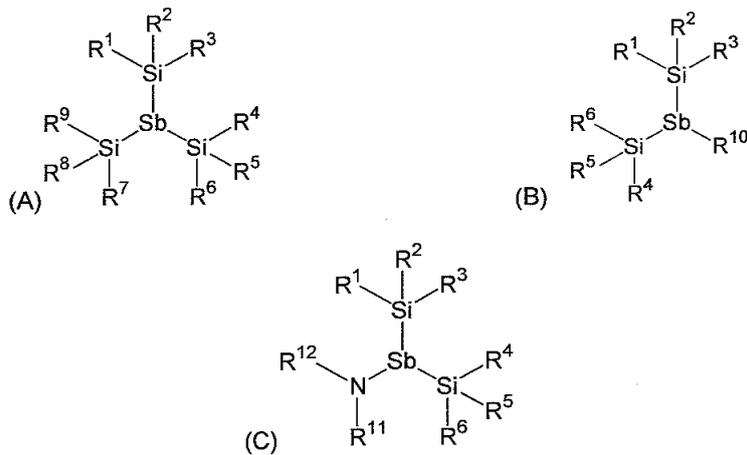
청구항 7

제 1항에 있어서, 실릴안티몬 전구체의 증착 이후에 화학식 ROH [여기서, R은 선형, 분지형 또는 환형의 1개 내지 10개의 탄소 원자를 지닌 알킬기, 또는 방향족기 임]를 갖는 알코올과 접촉시키는 합금 막 제조 방법.

청구항 8

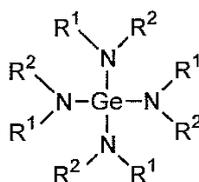
원자층 증착 및 화학적 기상 증착으로 이루어진 균으로부터 선택된 방법을 이용하여 게르마늄-안티몬-텔루르 합금 막을 제조하는 방법으로서,

상기 합금 막을 위한 안티몬의 공급원으로서 실릴안티몬 전구체를 사용하고, 상기 실릴안티몬 전구체가 하기 화학식으로 이루어진 균으로부터 선택되며:



[여기서, R²⁻¹⁰은 개별적으로 수소 원자, 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기이며; R¹은 개별적으로 2개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기이며; R¹¹ 및 R¹²는 개별적으로 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기임];

게르마늄 전구체가 하기 화학식을 갖는 아미노게르만(aminogermane)이며:



[여기서, R¹ 및 R²는 개별적으로 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기임];

이다. 이러한 방열은 GST 물질을 접지 플러그(contact plug)로 제한함으로써 크게 감소될 수 있으며, 이는 작동을 위해 필요로 하는 리셋 전류를 감소시킬 것이다. 기판 상에 GST 플러그를 형성시키기 위하여, 높은 등각성 및 화학적 조성 균일성을 갖는 막의 제조에 원자층 증착 (ALD) 공정이 사용된다.

[0005] 관련 종래 기술은 하기 문헌들을 포함한다:

[0006] sang-Wook Kim, S. Sujith, Bun Yeoul Lee, Chem. Commun., 2006, pp 4811-4813.

[0007] Stephan Schulz, Martin Nieger, J. Organometallic Chem., 570, 1998, pp 275-278..

[0008] Byung Joon Choi, et al. Chem Mater. 2007, 19, pp 4387-4389; Byung Joon Choi, et al. J. Electrochem. Soc., 154, pp H318-H324 (2007);

[0009] Ranyoung Kim, Hogi Kim, Soongil Yoon, Applied Phys. Letters, 89, pp 102-107 (2006).

[0010] Junghyun Lee, Sangjoon Choi, Changsoo Lee, Yoonho Kang, Daeil Kim, Applied Surface Science, 253 (2007) pp 3969-3976.

[0011] G. Becker, H. Freudenblum, O. Mundt, M. reti, M. Sachs, Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, vol. 3, H.H. Karsch, New York, 1996, p. 193.

[0012] Sladek, A., Schmidbaur, H., Chem. Ber. 1995, 128, pp 565-567.

[0013] 미국특허출원:

[0014] US 2006/0049447 A1

[0015] US 2006/0039192 A1;

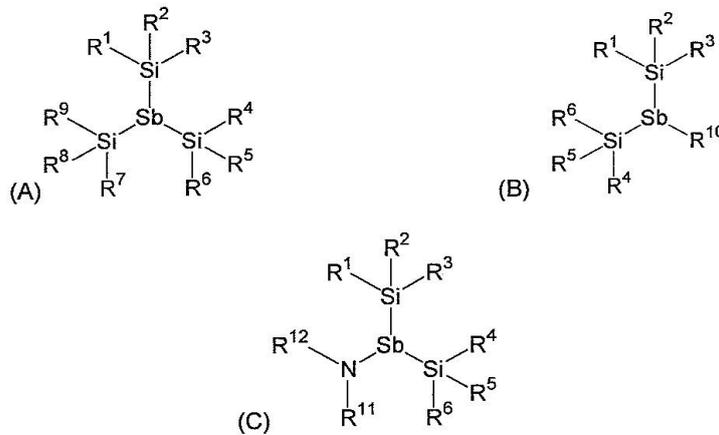
[0016] US 2006/0072370 A1; 및

[0017] US 2006/0172083 A1.

발명의 내용

[0018] 본 발명의 개요

[0019] 본 발명은 원자층 증착 및 화학적 기상 증착으로 이루어진 군으로부터 선택된 방법을 이용하여 게르마늄-안티몬-텔루르(germanium-antimony-tellurium) 합금 막을 제조하는 방법으로서, 합금 막을 위한 안티몬의 공급원으로서 실릴안티몬(silylantimony) 전구체가 사용된다. 바람직하게는, 본 발명은 원자층 증착 및 화학적 기상 증착으로 이루어진 군으로부터 선택된 방법을 이용하여 게르마늄-안티몬-텔루르 합금 막을 제조하는 방법으로서, 합금 막을 위한 안티몬의 공급원으로서 실릴안티몬 전구체가 사용되며, 실릴안티몬 전구체는 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택되며:

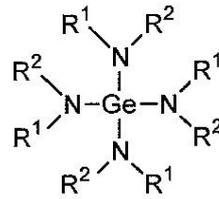


[0020]

[0021] [여기서, R²⁻¹⁰은 개별적으로 수소 원자, 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기이며; R¹은 개별적으로 수소 원자, 2개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또

는 환형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기이며; R¹¹ 및 R¹²는 개별적으로 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기임];

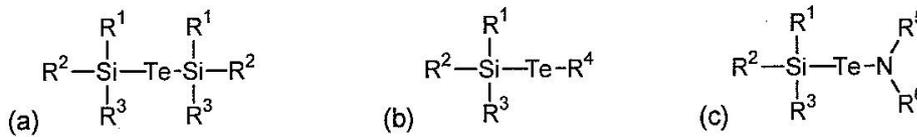
[0022] 게르마늄 전구체는 하기 화학식을 갖는 아미노게르만(aminogermane)이며:



[0023]

[0024] [여기서, R¹ 및 R²는 개별적으로 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기임];

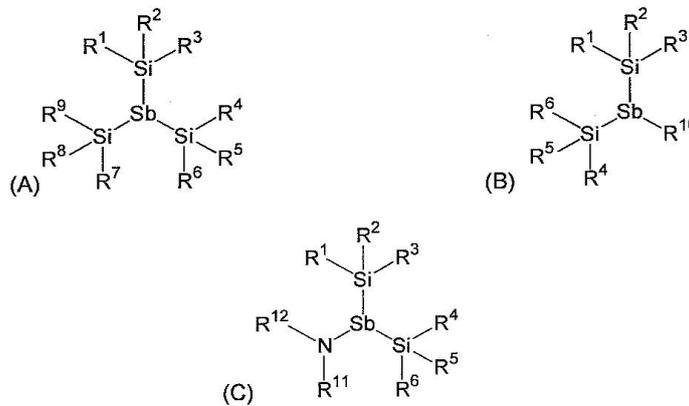
[0025] 텔루르 전구체는 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된 디실릴텔루르(disilyltellurium), 실릴알킬텔루르(silylalkyltellurium), 또는 실릴아미노텔루르(silylaminotellurium)이다:



[0026]

[0027] [여기서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, 및 R⁶는 개별적으로 수소, 또는 이중 결합을 지니거나 지니지 않는 선형, 분지형 또는 환형 형태의 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 알킬기, 또는 방향족 기임].

[0028] 본 발명은 또한 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된 구조를 갖는 물질의 조성물이다:



[0029]

[0030] 상기 식에서, R²⁻¹⁰은 개별적으로 수소 원자, 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기이며; R¹은 개별적으로 수소 원자, 2개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기이며; R¹¹ 및 R¹²는 개별적으로 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기이며; 구조 (A)에서, R¹⁻⁹ 중 하나가 페닐인 경우, 페닐을 갖는 규소 상에서 R¹⁻⁹ 중 나머지는 둘 모두 메틸이 아니며; 구조 (A)에서 R¹⁻⁹ 중 어느 하나가 C¹⁻³ 또는 페닐인 경우, R¹⁻⁹ 모두가 동일하지 않을 수 있다.

[0031]

발명의 상세한 설명

[0032] 본 발명은 ALD 공정에서 안티몬 층을 형성시키는 안티몬 전구체의 부류에 관한 것이다. 안티몬 층은 ALD 사이클에서 최종 증착된 게르마늄 및 텔루르 층들과 반응하여 PRAM 디바이스에 적합한 GST 3원 물질 막을 형성시킨다.

[0033] PRAM 디바이스에서의 GST 물질은 대개 180°C 내지 300°C의 온도 범위에서 증착된다. 200°C에서 증착된 막은 가

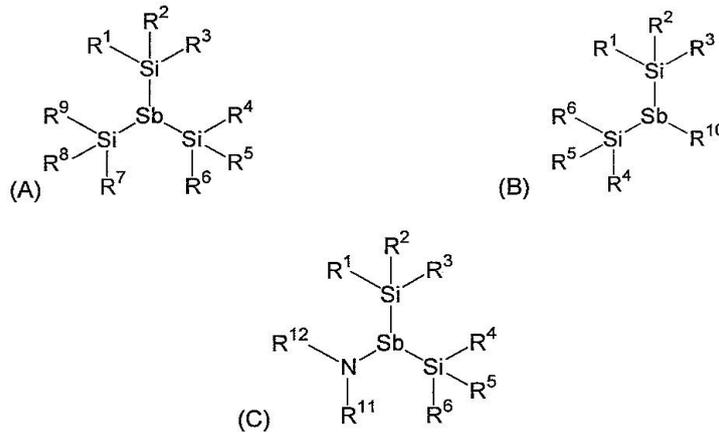
장 우수한 화학적 및 구조적 성질을 갖는 것으로 밝혀졌다. ALD 공정은 높은 화학적 반응성 및 반응 선택성을 갖는 전구체를 요구한다. 현재 존재하는 전구체, 예를 들어 디알킬텔루르, 트리알킬안티몬, 및 알킬게르만은 ALD 사이클에서 사용되는 제공된 증착 조건에서 요구되는 반응성을 나타내지 않는다. 종종, 증착을 향상시키기 위해 플라즈마가 이용된다.

[0034] 본 발명은 ALD 전구체로서 실릴안티몬 화합물을 제공하며, 이는 알코올 또는 물과 반응하여 안티몬 층을 형성시킨다. 테트라아미노게르마늄 및 유기텔루르 전구체로부터 게르마늄 및 텔루르의 최종 증착과 함께, GST 막은 높은 등각성(conformality)을 갖는 기판 상에 증착될 수 있다.

[0035] 본 발명은 ALD 공정에서 안티몬 층을 형성시키는 안티몬 전구체의 부류에 관한 것이다. 안티몬 층은 다수의 ALD 사이클에서 최종 증착된 게르마늄 및 텔루르 층들과 반응하여 PRAM 디바이스용으로 적합한 GST 3원 물질을 형성시킨다. 본 발명은 높은 반응성 및 열적 안정성을 갖는 여러 실릴 안티몬 전구체, 및 다른 화학물질과 함께 GST 막을 증착시키기 위해 ALD 공정에서 사용되는 화학을 기술한다.

[0036] 본 발명은 ALD 전구체로서 실릴안티몬 화합물을 제공하며, 이는 알코올 또는 물과 반응하여 안티몬 원자층을 형성시킨다. 테트라아미노게르마늄 및 텔루르 전구체로부터 게르마늄 및 텔루르의 최종 증착과 함께, GST 막은 높은 등각성을 갖는 기판 상에 증착될 수 있다.

[0037] 안티몬 전구체는 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된 트리실릴안티몬, 디실릴알킬안티몬, 디실릴안티몬, 또는 디실릴아미노안티몬을 함유할 수 있다:

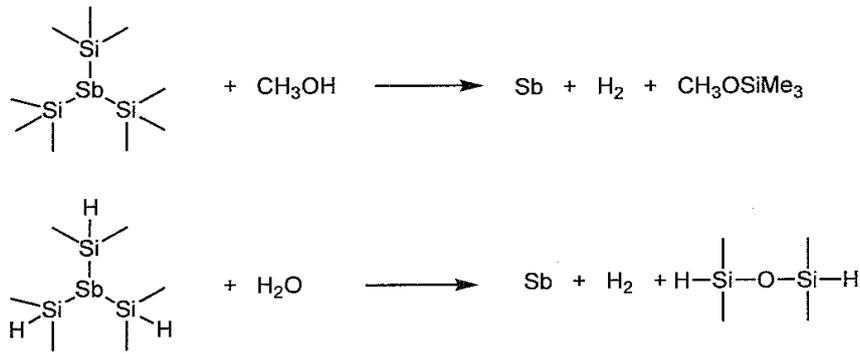


[0038]

[0039] 상기 식에서, R²⁻¹⁰은 개별적으로 수소 원자, 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기이며; R¹은 개별적으로 수소 원자, 2개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기이며; R¹¹ 및 R¹²는 개별적으로 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기이다.

[0040] 바람직하게는, 구조 (A)에서, R¹⁻⁹ 중 하나가 방향족인 경우, 방향족을 갖는 구조 상의 R¹⁻⁹ 중 나머지는 둘 모두 메틸이 아니다.

[0041] 실릴안티몬 화합물은 알코올 또는 물과 반응성이 매우 크다. 반응은 저온에서 원소 안티몬을 형성시킨다:

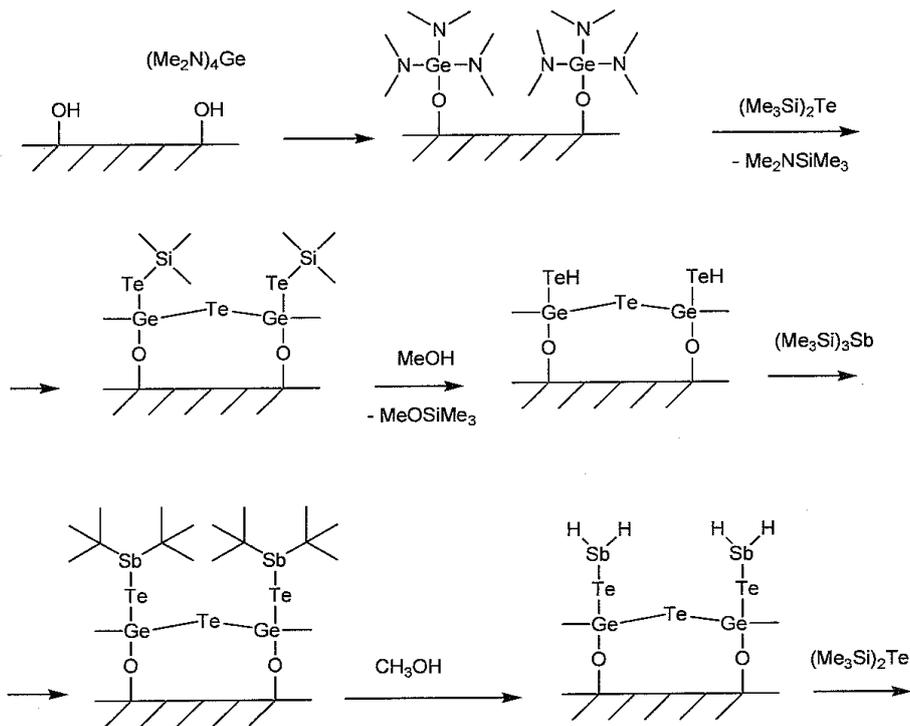


[0042]

[0043] 이러한 반응들은 실온 내지 300°C의 온도 범위에서 일어날 수 있다.

[0044] ALD 공정에서, 안티몬 전구체, 알코올, 게르마늄 및 텔루르 전구체, 예를 들어, (Me₂N)₄Ge 및 (Me₃Si)₂Te [여기서, "Me"는 메틸임]는 증기 드로우(vapor draw) 또는 직접 액체 주입 (DLI)에 의한 순환 방식으로 증착 챔버에 도입된다. 증착 온도는 바람직하게는 100°C 내지 400°C이다.

[0045] ALD 반응은 하기 반응식에 의해 설명될 수 있다:



[0046]

[0047] 단계 1. 테트라키스(디메틸아미노)게르만이 도입되고, 기판 표면 상에 아미노게르만의 분자층을 형성시킨다.

[0048] 단계 2. 헥사메틸디실릴텔루르는 아미노게르만 층과 반응하여 디메틸아미노트리메틸실란의 제거와 함께 Te-Ge 결합을 형성시킨다. 실릴 치환기를 갖는 Te 층이 형성된다.

[0049] 단계 3. 메탄올은 텔루르 층 상에 나머지 실릴기와 반응하여 Te-H 결합 및 퍼징으로 제거되는 휘발성 부산물, 메톡시트리메틸실란을 형성시킨다.

[0050] 단계 4. 트리스(트리메틸실릴)안티몬이 도입되고 텔루르 층의 상부에 안티몬 층을 형성시킨다.

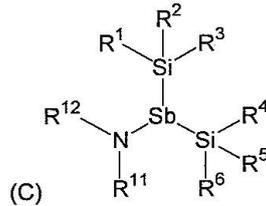
[0051] 단계 5. 메탄올은 안티몬 층 상에 나머지 실릴기와 반응하여 Sb-H 결합 및 퍼징에 의해 제거되는 휘발성 부산물, 메톡시트리메틸실란을 형성시킨다.

[0052] 단계 6. 헥사메틸디실릴텔루르가 다시 도입되고 텔루르 층을 형성시킨다.

[0053] 단계 7. 메탄올은 다시 도입되어 텔루르 상에 실릴기를 제거한다.

[0054] ALD 사이클은 이후, 요망되는 막 두께가 달성될 때까지 가능한한 여러번 완전하게 반복된다. 다음 사이클은 다시 단계 1로 개시한다.

[0055] 이러한 공정에서 사용되는 실릴안티몬 화합물은 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된다:

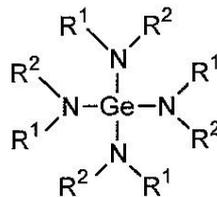


[0056]

[0057] 상기 식에서, R²⁻¹⁰은 개별적으로 수소 원자, 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기이며; R¹은 개별적으로 수소 원자, 2개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기이며; R¹¹ 및 R¹²는 개별적으로 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기 또는 알케닐기, 또는 방향족 기이다.

[0058] 바람직하게는, 구조 (A)에서, R¹⁻⁹ 중 하나가 방향족인 경우, 방향족을 갖는 규소 상의 R¹⁻⁹ 중 나머지는 둘 모두 메틸이 아니며; 구조 (A)에서 R¹⁻⁹ 중 어느 하나가 C¹⁻³ 또는 페닐인 경우, R¹⁻⁹ 모두가 동일하지 않을 수 있다.

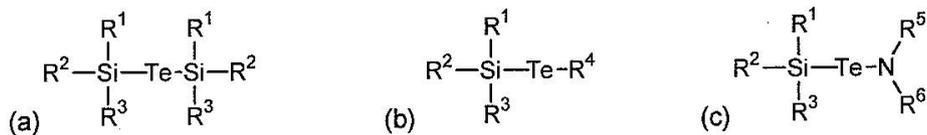
[0059] 이러한 공정에서 사용되는 아미노게르만은 하기 화학식을 갖는다:



[0060]

[0061] 상기 식에서, R¹ 및 R²는 개별적으로 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 사슬형, 분지형 또는 환형의 알킬기이다.

[0062] 텔루르 전구체는 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된 디실릴텔루르, 실릴알킬텔루르, 또는 실릴아미노텔루르를 함유할 수 있다:



[0063]

[0064] 상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, 및 R⁶는 개별적으로 수소, 또는 이중 결합을 지니거나 지니지 않는 선형, 분지형 또는 환형 형태의 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 알킬기, 또는 방향족 기이다.

[0065] 이러한 공정에서 사용되는 알코올은 하기 화학식을 갖는다:

[0066]



[0067] 상기 식에서, R은 선형, 분지형 또는 환형의 1개 내지 10개의 탄소를 지닌 알킬기이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0068]

실시예 1. 트리스(트리메틸실릴)안티몬의 합성

[0069]

1.22g (0.01 mol)의 200 메시 안티몬 분말, 0.72 g (0.03 mol)의 리튬 하이드라이드(lithium hydride), 및 40 ml의 테트라히드로푸란 (THF)을 100 ml 플라스크에 배치시켰다. 교반하면서, 혼합물을 4시간 동안 환류시켰다. 안티몬을 구성하는 검정색 분말이 모두 사라지고, 흐린 색의 침전물이 형성되었다. 이후, 혼합물을 -20℃로 냉각시키고; 3.3 g (0.03 mol)의 트리메틸클로로실란을 첨가하였다. 혼합물을 실온으로 가온시켰다. 4시간 동안 교반한 후에, 혼합물을 불활성 대기하에서 여과하였다. 증류하여 용매를 제거하였다. 진공 증류하여 트리스(트리메틸실릴)안티몬을 정제하였다.

[0070]

실시예 2. 트리스(디메틸실릴)안티몬의 합성

[0071]

1.22g (0.01 mol)의 200 메시 안티몬 분말, 0.72 g (0.03 mol)의 리튬 하이드라이드, 및 40 ml의 테트라히드로푸란 (THF)을 100 ml 플라스크에 배치시켰다. 교반하면서, 혼합물을 4시간 동안 환류시켰다. 안티몬을 구성하는 검정색 분말이 모두 사라지고, 흐린 색의 침전물이 형성되었다. 이후, 혼합물을 -20℃로 냉각시키고; 2.83 g (0.03 mol)의 디메틸클로로실란을 첨가하였다. 혼합물을 실온으로 가온시켰다. 4시간 동안 교반한 후에, 혼합물을 불활성 대기하에서 여과하였다. 증류하여 용매를 제거하였다. 진공 증류하여 트리스(디메틸실릴)안티몬을 정제하였다.

[0072]

실시예 3. 트리스(디메틸실릴)안티몬의 합성

[0073]

3.65 g (0.03 mol)의 200 메시 안티몬 분말, 2.07 g (0.09 mol)의 나트륨, 1.15g (0.009 mol)의 나프탈렌, 및 50 ml의 THF를 100 ml 플라스크에 배치시켰다. 혼합물을 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 안티몬을 구성하는 검정색 분말 및 나트륨이 모두 사라지고, 흐린 색의 침전물이 형성되었다. 이후, 혼합물을 -20℃로 냉각시키고; 8.51 g (0.09 mol)의 디메틸클로로실란을 첨가하였다. 혼합물을 실온으로 가온시켰다. 4시간 동안 교반한 후에, 혼합물을 불활성 대기하에서 여과하였다. 증류하여 용매를 제거하였다. 진공 증류하여 트리스(디메틸실릴)안티몬을 정제하였다.

[0074]

실시예 4. 안티몬 막의 형성

[0075]

0.05 g의 트리스(디메틸실릴)안티몬을 질소로 충전되고 고무 막개(rubber septem)가 끼워진 100 ml 파이렉스(pyrex) 유리 플라스크의 바닥에 배치시켰다. 0.1 g의 메탄올을 시린지로 서서히 첨가하였다. 반짝이는 검정색 막이 플라스크의 유리벽 내측에 증착되기 시작하였다. 수분 후에, 플라스크 내부 전체가 진한 회색/검정색 안티몬 막으로 코팅되었다.