(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0149719
(43) 공개일자 2023년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/04 (2006.01) *C23C 16/06* (2006.01)
C23C 16/24 (2006.01) *C23C 16/40* (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01) *C23C 16/455* (2006.01)
C23C 16/46 (2006.01) *H01L 21/02* (2006.01)
H01L 21/285 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/04 (2013.01)
C23C 16/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0034369
(22) 출원일자 2023년03월16일
심사청구일자 2023년03월16일
(30) 우선권주장
1020220047877 2022년04월19일 대한민국(KR)

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)
(72) 발명자
이한보람
인천광역시 연수구 아카데미로 119, 인천대학교 공과대학 8호관 B동 463호(송도동)
조하 숨말
인천광역시 연수구 아카데미로 119, 인천대학교 공과대학 8호관 A동 371호(송도동)
(74) 대리인
특허법인이룸리온

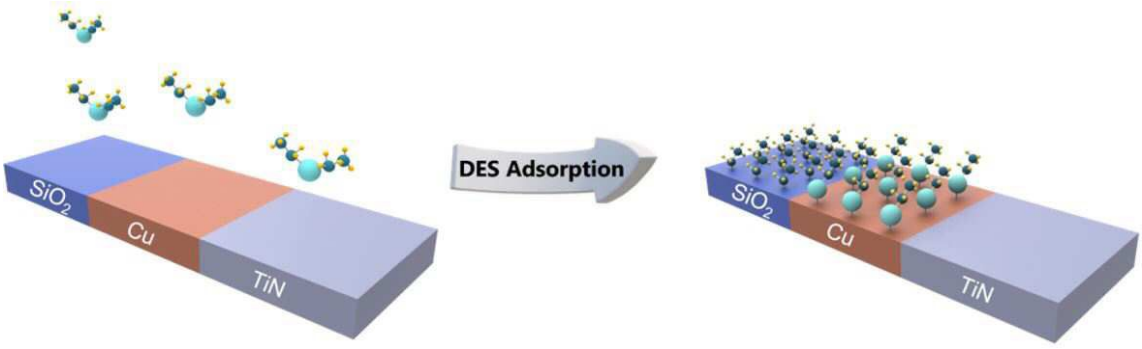
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법 및 박막이 선택적으로 형성된 기판**

(57) 요 약

본 발명은 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법 및 박막이 선택적으로 형성된 기판에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 유기티올 저분자 억제제를 사용하여, 구리(Cu)와 같은 금속을 포함하는 기판, 이산화규소(SiO_2)를 포함하는 기판 및 질화티타늄(TiN)과 같은 질화물을 포함하는 기판의 표면에 상이한 두께를 갖는 박막을 형성시키는, 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법 및 박막이 선택적으로 형성된 기판에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 16/24 (2013.01)
C23C 16/405 (2013.01)
C23C 16/4408 (2013.01)
C23C 16/45534 (2013.01)
C23C 16/45553 (2013.01)
C23C 16/463 (2013.01)
H01L 21/02181 (2013.01)
H01L 21/02299 (2013.01)
H01L 21/28562 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속을 포함하는 제1기판, 이산화규소(SiO_2)를 포함하는 제2기판 및 질화물을 포함하는 제3기판이 병렬로 나열되어 일체화된 기판을 준비하는 제1단계;

상기 기판을 유기티올 저분자 억제제에 노출시키는 제2단계; 및

영역-선택적 원자층 증착법(AS-ALD)을 이용하여, 상기 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 기판의 표면에 박막을 형성시키는 제3단계; 를 포함하고,

상기 제1기판의 표면에 형성된 박막의 두께, 제2기판의 표면에 형성된 박막의 두께 및 제3기판의 표면에 형성된 박막의 두께가 상이한 것을 특징으로 하는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속은 구리(Cu), 코발트(Co), 루테늄(Ru), 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W)으로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

상기 질화물은 질화티타늄, 질화몰리브덴, 질화텅스텐 및 질화규소로 이루어지는 군으로부터 선택되며,

상기 박막은 금속, 금속 산화물 및 규소 유전물질로 이루어지는 군으로부터 선택되는 박막인 것을 특징으로 하는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속은 구리(Cu)이고,

상기 질화물은 질화티타늄(TiN)이며,

상기 박막은 산화하프늄(HfO_2) 박막인 것을 특징으로 하는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

하기 조건 (1)을 만족하는 것을 특징으로 하는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법.

(1) $A < B < C$

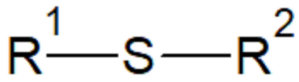
상기 조건 (1)에 있어서, A는 제1기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타내고, B는 제2기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타내며, C는 제3기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타낸다.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기티올 저분자 억제제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C1 ~ C12의 선형 알킬기, C3 ~ C12의 분지형 알킬기 또는 C6 ~ C12의 아릴기이다.

청구항 6

제1항에 있어서, 제2단계는

상기 기판을 건조한 후, 내부 온도가 300 ~ 500℃이고, 진공 최저 압력(vacuum base pressure) 조건을 가지는 챔버(chamber) 내부에 투입하여 1 ~ 20분동안 유지하는 제2-1단계;

상기 챔버를 퍼지(purge)시키고, 챔버 내부 온도를 200 ~ 500℃로 유지한 상태에서, 챔버 내에 유기티올 저분자 억제제를 투입하여, 기판을 유기티올 저분자 억제제에 1 ~ 100초 동안 노출시키는 제2-2단계; 및

상기 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 기판을 15 ~ 35℃의 온도로 냉각시키는 제2-3단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 제2단계에서

유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 제1기판의 표면은 90° ~ 100° 의 물 접촉각을 가지고,

유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 제2기판의 표면은 70° ~ 80° 의 물 접촉각을 가지는 것을 특징으로 하는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 챔버에 투입된 유기티올 저분자 억제제는 열 해리(thermal dissociation)되어, 알킬설파닐(alkylsulfanyl) 및 알킬(alkyl)로 각각 분리되고,

상기 알킬설파닐(alkylsulfanyl)은 제1기판의 표면에 흡착되고, 상기 알킬(alkyl)은 제2기판의 표면에 흡착되는 것을 특징으로 하는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 알킬설파닐(alkylsulfanyl)은 에틸설파닐(ethylsulfanyl)이고,

상기 알킬(alkyl)은 에틸(ethyl)인 것을 특징으로 하는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 제3단계는

유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 기판을 챔버(chamber) 내부에 투입하고, 200 ~ 350℃로 가열시키는 제3-1단계; 및

상기 챔버 내에 박막 증착용 전구체를 투입하여, 1 ~ 10초 동안 노출시킨 다음, 50 ~ 70초 동안 퍼지(purge)하고, 상대 반응물을 챔버에 투입하여 1 ~ 5초 동안 노출시킨 다음, 50 ~ 70초 동안 퍼지하는 주기(cycle)로 영역-선택적 원자층 증착법을 수행하는 제3-2단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 박막 증착용 전구체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 5로 표시되는 화합물 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법.

[화학식 2]

$(L_1)_nM(NR^3R^4)_{4-n}$

상기 화학식 2에 있어서, L_1은 시클로펜타디에닐 및 C1 ~ C12의 알킬 치환된 시클로펜타디에닐로 이루어지는 군으로부터 선택되는 리간드이고, M은 티타늄, 하프늄 및 지르코늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속이며, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 C1 ~ C12의 선형 알킬기 또는 C3 ~ C12의 분지형 알킬기이고, n은 0, 1 또는 2이며,

[화학식 3]

$R^5_mM(OR^6)_{3-m}$

상기 화학식 3에 있어서, M은 알루미늄, 하프늄 및 지르코늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속이고, R^5 및 R^6는 각각 독립적으로 C1 ~ C12의 선형 알킬기 또는 C3 ~ C12의 분지형 알킬기이며, m은 1 내지 3이고,

[화학식 4]

$(L_2)_pMR^7(OR^8)_{3-p}$

상기 화학식 4에 있어서, L_2는 시클로펜타디에닐 및 C1 ~ C12의 알킬 치환된 시클로펜타디에닐로 이루어지는 군으로부터 선택되는 리간드이고, M은 티타늄, 하프늄 및 지르코늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속이며, R^7 및 R^8은 각각 독립적으로 C1 ~ C12의 선형 알킬기 또는 C3 ~ C12의 분지형 알킬기이며, p는 1 또는 2이고,

[화학식 5]

$(R^9N)_qM(NR^{10}R^{11})_{4-q}$

상기 화학식 5에 있어서, M은 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 몰리브덴 및 텅스텐으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속이고, R^9, R^{10} 및 R^{11}는 각각 독립적으로 C1 ~ C12의 선형 알킬기 또는 C3 ~ C12의 분지형 알킬기이며, q는 1 또는 2 이다.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 테트라키스(디메틸아미노)하프늄(TDMAH), 테트라키스(디에틸아미노)하프늄(TDEAH), 테트라키스(에틸메틸 아미노)하프늄(TEMAH), 시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($CpHf(NMe_2)_3$), 메틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄 ($(MeCp)Hf(NMe_2)_3$), 에틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($(EtCp)Hf(NMe_2)_3$), (n-프로필시클로펜타디에닐)트리스(디메틸아미노)하프늄($(n-PrCp)Hf(NMe_2)_3$), 시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($CpHf(NMeEt)_3$), 메틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($(MeCp)Hf(NMeEt)_3$), 에틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($(EtCp)Hf(NMeEt)_3$), 시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($CpHf(NEt_2)_3$), 메틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($(MeCp)Hf(NEt_2)_3$), 에틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($(EtCp)Hf(NEt_2)_3$), 비스(시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($Cp_2Hf(NMe_2)_2$),
비스(메틸시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($(MeCp)_2Hf(NMe_2)_2$), 비스(에틸시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($(EtCp)_2Hf(NMe_2)_2$), 비스(시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($Cp_2Hf(NMeEt)_2$), 비스(메틸시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($(MeCp)_2Hf(NMeEt)_2$), 비스(에틸시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($(EtCp)_2Hf(NMeEt)_2$), 비스(시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($Cp_2Hf(NEt_2)_2$), 비스(메틸시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($(MeCp)_2Hf(NEt_2)_3$), 비스(에틸시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($(EtCp)_2Hf(NEt_2)_2$) 또는 (n-프로필시클로펜타디에닐)트리스(디메틸아미노)지르코늄($(n-PrCp)Zr(NMe_2)_3$)이고,

상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 디메틸알루미늄 이소프로폭시드 또는 디에틸알루미늄 이소프로폭시드이며,

상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 $CpHfMe(OMe)_2$, $CpZrMe(OMe)_2$, $(MeCp)HfMe(OMe)_2$, $(MeCp)ZrMe(OMe)_2$, $(EtCp)HfMe(OMe)_2$ 또는 (EtCp)ZrMe(OMe)이고,

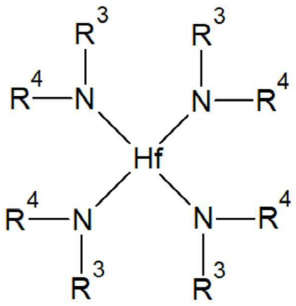
상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 tert-부틸이미노트리(디에틸아미노)탄탈륨(TBTDET), tert-부틸이미노 트리(디메틸아미노)탄탈륨(TBTDMT), tert-부틸이미노트리(에틸메틸아미노)탄탈륨(TBTEMT), 에틸이미노트리(디에틸아미노)탄탈륨(EITDET), 에틸이미노트리(디메틸아미노)탄탈륨(EITDMT), 에틸이미노트리(에틸 메틸아미노)탄탈륨(EITEMT), tert-아밀이미노트리(디메틸아미노)탄탈륨(TAIMAT), tert-아밀이미노트리(디에틸아미노)탄탈륨, 펜타키스(디메틸아미노)탄탈륨, tert-아밀이미노트리(에틸메틸아미노)탄탈륨, 비스(tert-부틸이미노)비스(디메틸아미노)텅스텐(BTBMW), 비스(tert-부틸이미노)비스(디에틸아미노)텅스텐 또는 비스(tert-부틸이미노)비스(에틸 메틸아미노)텅스텐인 것을 특징으로 하는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 박막 증착용 전구체는 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법.

[화학식 2-1]



상기 화학식 2-1에 있어서, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로, C1 ~ C12의 선형 알킬기 또는 C3 ~ C12의 분지형 알킬기이다.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 상대 반응물은 탈이온수(deionized water) 및 과산화수소(H_2O_2) 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 영역-선택적 원자층 증착법의 주기는 2 ~ 100회로 수행하는 것을 특징으로 하는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 상기 영역-선택적 원자층 증착법은

주기 당 제1기판 표면에 0.3 ~ 0.8Å의 두께로 박막이 형성되고,

주기 당 제2기판 표면에 0.8 ~ 1.5Å의 두께로 박막이 형성되며,

주기 당 제3기판 표면에 1.5 ~ 2.5Å의 두께로 박막이 형성되는 것을 특징으로 하는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법.

청구항 17

금속을 포함하는 제1기판, 이산화규소(SiO_2)를 포함하는 제2기판 및 질화물을 포함하는 제3기판이 병렬로 나열되어 일체화된 기판; 및

상기 기판의 표면에 형성된 박막; 을 포함하고,

상기 제1기판의 표면에는 알킬설파닐(alkylsulfanyl)이 흡착되어 있고, 상기 제2기판의 표면에는 알킬(alkyl)이 흡착되어 있으며,

상기 제1기판의 표면에 형성된 박막의 두께, 제2기판의 표면에 형성된 박막의 두께 및 제3기판의 표면에 형성된 박막의 두께는 상이한 것을 특징으로 하는 박막이 선택적으로 형성된 기판.

청구항 18

제17항에 있어서,

하기 조건 (1)을 만족하는 것을 특징으로 하는 박막이 선택적으로 형성된 기판.

(1) A < B < C

상기 조건 (1)에 있어서, A는 제1기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타내고, B는 제2기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타내며, C는 제3기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타낸다.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 알킬설파닐(alkylsulfanyl)은 에틸설파닐(ethylsulfanyl)이고,

상기 알킬(alkyl)은 에틸(ethyl)인 것을 특징으로 하는 박막이 선택적으로 형성된 기판.

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 제1 기판의 금속은 구리(Cu)이고,

상기 제3 기판의 질화물은 질화티타늄(TiN)이며,

상기 박막은 산화하프늄(HfO_2) 박막인 것을 특징으로 하는 박막이 선택적으로 형성된 기판.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 영역-선택적 원자층 증착법을 이용하는 박막의 선택적 증착방법 및 박막이 선택적으로 형성된 기판에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 유기티올 저분자 억제제를 사용하여 3개 이상의 기판, 즉, 금속을 포함하는 기판, 이산화규소(SiO_2)를 포함하는 기판 및 질화물을 포함하는 기판의 표면을 부동태화하여 상이한 두께를 갖는 박막을 형성시키는, 영역-선택적 원자층 증착법을 이용하는 박막의 선택적 증착방법 및 박막이 선택적으로 형성된 기판에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 반도체 산업의 기술 발전에 따라 반도체 소자의 크기는 반도체 시장이 요구하는 사항을 만족하기 위해 지속적으로 작아지고 있으며, 현재 10nm 이하 수준의 크기를 요구하고 있다.

[0004] 이로 인해, 반복적인 리소그래피(lithography) 및 에칭(etching) 공정을 포함하는 기존의 하향식 반도체 소자 제조방법으로는 10nm 이하 수준의 반도체 소자를 제조하는데 물리적인 한계를 보이고 있다. 일 예로서, 정확한 소자 패터닝 부족이나, 소자 레이어링(layering) 중 패턴화된 피처들(patterned features)의 정렬 불량으로 인해 소자의 성능과 신뢰성이 저하되었다.

[0005] 원자층 증착법(ALD ; atomic layer deposition)은 균일성, 두께 제어 및 도포성(conformality) 측면에서 다른 박막 증착 방법에 비해 상당한 이점이 있는 박막 증착 기술이다.

[0006] 원자층 증착 공정의 자기 제한 표면 특성으로 인해 박막 증착(thin film deposition), 영역 선택적 증착(ASD ; area selective deposition) 외에도 또 다른 이점을 제공할 수 있다. 구체적으로, 적절한 화학 처리를 사용하여 진공 환경에서 표면 화학 반응성을 제어함으로써, 영역 선택적 증착에서 국부적인 증착을 수행할 수 있다. 이와

같은 영역 선택적 증착을 통해 원면(original surface)에 적절한 패턴을 활용하여 반복적인 리소그래피(lithography) 및 에칭(etching) 공정 없이 상향식으로 전사할 수 있다. 또한, 기존 기술로는 불가능한 3D 패턴 내부에 추가 패턴을 제작하는데 활용할 수도 있다. 나아가, 현재의 복잡한 공정에서 원하지 않게 발생할 수 있는 부작용도 최소화하고 제조 비용을 줄일 수 있는 장점이 있다.

[0007] 영역-선택적 원자층 증착법(AS-ALD ; area-selective atomic layer)은 원자층 증착법(ALD) 중에서도 신뢰성이 우수한 증착법이다. 또한, 영역-선택적 원자층 증착법에서 억제제(inhibitor)를 사용하는 것은 표면 기능화(surface functionalization)에 효과적인 방법이다. 억제제는 표면에 선택적으로 흡착하여, 원자층 증착법(ALD)을 수행시 부동태화(passivation)하여 선택적 영역 비활성화를 유발하는 기능을 수행한다. 종래 기술로 SAM(self-assembled monolayers), SMI(small molecule inhibitors) 및 Pis(precursor inhibitors) 등이 이와 같은 억제제로서 사용되고 있다.

[0008] SAM는 표면 민감성 및 표면 선택성을 가지고 흡착하여, 성장을 억제할 수 있는 자가조립분자이다. 하지만, 반도체 소자의 크기가 작아지고 있기 때문에, 열 안정성이 낮고, 일정 크기를 가지는 SAM을 사용하여 반도체 소자 제조공정을 진행하는데는 물리적인 한계를 보인다.

[0009] SMI은 일반적으로 화학 흡착 반응영역을 특징적으로 가지는 나노미터 크기의 분자이고, SAM과 유사한 흡착 선택성을 가지고 있다. 이와 같은 흡착 선택성은 불활성 리간드에 의해 결정된다. 영역 선택적 증착(ASD)에 나노미터 크기의 SMI을 활용함으로써, SAM이 직면하는 대량 생산(high-volume manufacturing)에 대한 어려움을 극복할 수 있다. 또한, SMI은 SAM이 필수적으로 수행하는 습식 화학적 방법으로서의 흡착 공정이 필요하지 않는다. 결론적으로, SMI은 억제제로서 종래에 많이 사용되었던 SAM 보다 더 나은 방법으로 제안되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국 공개특허번호 제10-2021-0019333호(공개일 : 2021.02.22)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 SAM과 같이 표면 민감성 및 표면 선택성을 가지고 기판 표면에 흡착되는 유기티올 저분자 억제제를 사용함으로써, 증기압(vapor pressure)이 우수하고, 챔버 전달이 용이하며, 단시간 내에 조밀한 단층을 형성할 수 있는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법 및 박막이 선택적으로 형성된 기판을 제공하는데 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 또다른 목적은 금속을 포함하는 기판, 이산화규소(SiO_2)를 포함하는 기판 및 질화물을 포함하는 기판의 표면에 각각 상이한 농도로 흡착되는 유기티올 저분자 억제제를 사용함으로써, 금속을 포함하는 기판, 이산화규소(SiO_2)를 포함하는 기판 및 질화물을 포함하는 기판의 표면에 상이한 두께를 갖는 박막을 형성시키는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법 및 박막이 선택적으로 형성된 기판을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상술한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법은 금속을 포함하는 제1기판, 이산화규소(SiO_2)를 포함하는 제2기판 및 질화물을 포함하는 제3기판이 병렬로 나열되어 일체화된 기판을 준비하는 제1단계, 상기 기판을 유기티올 저분자 억제제에 노출시키는 제2단계 및 영역-선택적 원자층 증착법(AS-ALD)을 이용하여, 상기 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 기판의 표면에 박막을 형성시키는 제3단계를 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 제1기판의 금속은 구리(Cu), 코발트(Co), 루테늄(Ru), 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W)으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 구리(Cu)일 수 있다. 또한, 본 발명

에 따른 제3 기판의 질화물은 질화티타늄, 질화몰리브덴, 질화텅스텐 및 질화규소로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 질화티타늄일 수 있다. 또한, 본 발명에 따라 형성되는 박막은 금속, 금속 산화물 및 규소 유전물질로 이루어지는 군으로부터 선택되는 박막일 수 있으며, 바람직하게는 산화하프늄(HfO_2) 박막일 수 있다.

[0016] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 제1기판의 표면에 형성된 박막의 두께, 제2기판의 표면에 형성된 박막의 두께 및 제3기판의 표면에 형성된 박막의 두께는 상이할 수 있다.

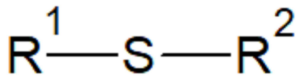
[0017] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법은 하기 조건 (1)을 만족할 수 있다.

[0018] (1) A < B < C

[0019] 상기 조건 (1)에 있어서, A는 제1기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타내고, B는 제2기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타내며, C는 제3기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타낸다.

[0020] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 유기티올 저분자 억제제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0021] [화학식 1]

[0022] 

[0023] 상기 화학식 1에 있어서, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C1 ~ C12의 선형 알킬기, C3 ~ C12의 분지형 알킬기 또는 C6 ~ C12의 아릴기이다. 바람직하게는, R^1 및 R^2는 C1 ~ C12의 선형 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 C1 ~ C3의 선형 알킬기이다.

[0024] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제2단계는 상기 기판을 건조한 후, 내부 온도가 약 300℃ ~ 약 500℃이고, 진공 최저 압력(vacuum base pressure) 조건을 가지는 챔버(chamber) 내부에 투입하여 약 1분 ~ 약 20분동안 유지하는 제2-1단계, 상기 챔버를 퍼지(purge)시키고, 챔버 내부 온도를 약 200℃ ~ 약 500℃로 유지한 상태에서, 챔버 내에 유기티올 저분자 억제제를 투입하여, 기판을 유기티올 저분자 억제제에 약 1초 ~ 약 100초 동안 노출시키는 제2-2단계 및 상기 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 기판을 약 15℃ ~ 약 35℃의 온도로 냉각시키는 제2-3단계를 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제2단계에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 제1기판의 표면은 약 90° ~ 약 100° 의 물 접촉각을 가지고, 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 제2기판의 표면은 약 70° ~ 약 80° 의 물 접촉각을 가질 수 있다.

[0026] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제2단계에서 챔버에 투입된 유기티올 저분자 억제제는 열 해리(thermal dissociation)되어, 알킬설파닐(alkylsulfanyl) 및 알킬(alkyl)로 각각 분리되고, 상기 알킬설파닐 은 제1기판의 표면에 흡착되며, 상기 알킬은 제2기판의 표면에 흡착될 수 있다. 이 때, 알킬설파닐(alkylsulfanyl)은 바람직하게 에틸설파닐(ethylsulfanyl)일 수 있고, 알킬은 바람직하게 에틸(ethyl)일 수 있다.

[0027] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제3단계는 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 기판을 챔버(chamber) 내부에 투입하고, 약 200℃ ~ 약 350℃로 가열시키는 제3-1단계 및 상기 챔버 내에 박막 증착용 전구체를 투입하여, 약 1초 ~ 약 10초 동안 노출시킨 다음, 약 50초 ~ 약 70초 동안 퍼지(purge)하고, 상대 반응물을 챔버에 투입하여 약 1초 ~ 약 5초 동안 노출시킨 다음, 약 50초 ~ 약 70초 동안 퍼지하는 주기(cycle)로 영역-선택적 원자층 증착법을 수행하는 제3-2단계를 포함할 수 있다.

[0028] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 박막 증착용 전구체는 티타늄 화합물, 하프늄 화합물, 지르코늄 화합물, 탄탈륨 화합물, 바나듐 화합물, 니오븀 화합물, 몰리브덴 화합물 또는 규소 화합물과 같은 3족 내지 16족 화합물을 포함하는 휘발성 전구체일 수 있다.

[0029] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 박막 증착용 전구체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 5로 표시되는 화합물 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0030] [화학식 2]

[0031] $(L_1)_nM(NR^3R^4)_{4-n}$

[0032] 상기 화학식 2에 있어서, L_1은 시클로펜타디에닐 및 C1 ~ C12의 알킬 치환된 시클로펜타디에닐로 이루어지는 군으로부터 선택되는 리간드이고, M은 티타늄, 하프늄 및 지르코늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속이며, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 C1 ~ C12의 선형 알킬기 또는 C3 ~ C12의 분지형 알킬기이고, n은 0, 1 또는 2이다.

[0033] [화학식 3]

[0034] $R^5_mM(OR^6)_{3-m}$

[0035] 상기 화학식 3에 있어서, M은 알루미늄, 하프늄 및 지르코늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속이고, R^5 및 R^6는 각각 독립적으로 C1 ~ C12의 선형 알킬기 또는 C3 ~ C12의 분지형 알킬기이며, m은 1 내지 3이다.

[0036] [화학식 4]

[0037] $(L_2)_pMR^7(OR^8)_{3-p}$

[0038] 상기 화학식 4에 있어서, L_2는 시클로펜타디에닐 및 C1 ~ C12의 알킬 치환된 시클로펜타디에닐로 이루어지는 군으로부터 선택되는 리간드이고, M은 티타늄, 하프늄 및 지르코늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속이며, R^7 및 R^8은 각각 독립적으로 C1 ~ C12의 선형 알킬기 또는 C3 ~ C12의 분지형 알킬기이며, p는 1 또는 2이다.

[0039] [화학식 5]

[0040] $(R^9N)_qM(NR^{10}R^{11})_{4-q}$

[0041] 상기 화학식 5에 있어서, M은 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 몰리브덴 및 텅스텐으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속이고, R^9, R^{10} 및 R^{11}는 각각 독립적으로 C1 ~ C12의 선형 알킬기 또는 C3 ~ C12의 분지형 알킬기이며, q는 1 또는 2 이다.

[0042] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 구체적으로 테트라키스(디메틸아미노)하프늄(TDMAH), 테트라키스(디에틸아미노)하프늄(TDEAH), 테트라키스(에틸메틸 아미노)하프늄(TEMAH), 시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($CpHf(NMe_2)_3$), 메틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($(MeCp)Hf(NMe_2)_3$), 에틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($(EtCp)Hf(NMe_2)_3$), (n-프로필시클로펜타디에닐)트리스(디메틸아미노)하프늄($(n\text{-}PrCp)Hf(NMe_2)_3$), 시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($CpHf(NMeEt)_3$), 메틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($(MeCp)Hf(NMeEt)_3$), 에틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($(EtCp)Hf(NMeEt)_3$), 시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($CpHf(NEt_2)_3$), 메틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($(MeCp)Hf(NEt_2)_3$), 에틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($(EtCp)Hf(NEt_2)_3$), 비스(시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($Cp_2Hf(NMe_2)_2$), 비스(메틸시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($(MeCp)_2Hf(NMe_2)_2$), 비스(에틸시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($(EtCp)_2Hf(NMe_2)_2$), 비스(시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($Cp_2Hf(NMeEt)_2$), 비스(메틸시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($(MeCp)_2Hf(NMeEt)_2$), 비스(에틸시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($(EtCp)_2Hf(NMeEt)_2$), 비스(시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($Cp_2Hf(NEt_2)_2$), 비스(메틸시클로펜타디

에닐)비스(디메틸아미노)하프늄((MeCp)$_2$Hf(NEt$_2$)$_3$), 비스(에틸시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄((EtCp)$_2$Hf(NEt$_2$)$_2$) 또는 (n-프로필시클로펜타디에닐)트리스(디메틸아미노)지르코늄((n-PrCp)Zr(NMe$_2$)$_3$)일 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

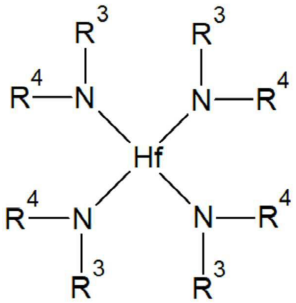
[0043] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 구체적으로 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 디메틸알루미늄 이소프로폭시드 또는 디에틸알루미늄 이소프로폭시드일 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

[0044] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 구체적으로 CpHfMe(OMe)$_2$, CpZrMe(OMe)$_2$, (MeCp)HfMe(OMe)$_2$, (MeCp)ZrMe(OMe)$_2$, (EtCp)HfMe(OMe)$_2$ 또는 (EtCp)ZrMe(OMe)일 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

[0045] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 tert-부틸이미노트리(디에틸아미노)탄탈륨(TBTDET), tert-부틸이미노 트리(디메틸아미노)탄탈륨(TBTDMT), tert-부틸이미노트리(에틸메틸아미노)탄탈륨(TBTEMT), 에틸이미노트리(디에틸아미노)탄탈륨(EITDET), 에틸이미노트리(디메틸아미노)탄탈륨(EITDMT), 에틸이미노트리(에틸 메틸아미노)탄탈륨(EITEMT), tert-아밀이미노트리(디메틸아미노)탄탈륨(TAIMAT), tert-아밀이미노트리(디에틸아미노)탄탈륨, 펜타키스(디메틸아미노)탄탈륨, tert-아밀이미노트리(에틸메틸아미노)탄탈륨, 비스(tert-부틸이미노)비스(디메틸아미노)텅스텐(BTBMW), 비스(tert-부틸이미노)비스(디에틸아미노)텅스텐 또는 비스(tert-부틸이미노)비스(에틸 메틸아미노)텅스텐일 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

[0046] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 박막 증착용 전구체는 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0047] [화학식 2-1]

[0048] 

[0049] 상기 화학식 2-1에 있어서, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로, C1 ~ C12의 선형 알킬기 또는 C3 ~ C12의 분지형 알킬기이다.

[0050] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상대 반응물은 탈이온수(deionized water) 및 과산화수소(H_2O_2) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0051] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 영역-선택적 원자층 증착법의 주기는 약 2회 ~ 약 100회로 수행할 수 있다.

[0052] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 영역-선택적 원자층 증착법은 주기 당 제1기판 표면에 약 0.3Å ~ 약 0.8Å의 두께로 박막이 형성될 수 있다. 이 때, 박막은 바람직하게는 산화하프늄(HfO_2) 박막일 수 있다.

[0053] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 영역-선택적 원자층 증착법은 주기 당 제2기판 표면에 약 0.8Å ~ 약 1.5Å의 두께로 박막이 형성될 수 있다. 이 때, 박막은 바람직하게는 산화하프늄(HfO_2) 박막일 수 있다.

[0054] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 영역-선택적 원자층 증착법은 주기 당 제3기판 표면에 약 1.5Å ~ 약 2.5Å의 두께로 박막이 형성될 수 있다. 이 때, 박막은 바람직하게는 산화하프늄(HfO_2) 박막일 수 있다.

[0055] 한편, 본 발명의 박막이 선택적으로 형성된 기판은 금속을 포함하는 제1기판, 이산화규소(SiO_2)를 포함하는 제2기판 및 질화물을 포함하는 제3기판이 병렬로 나열되어 일체화된 기판 및 상기 기판의 표면에 형성된 박막을 포

함할 수 있다. 이 때, 제1기판의 금속은 구리(Cu), 코발트(Co), 루테늄(Ru), 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W)으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 구리(Cu)일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 제3 기판의 질화물은 질화티타늄, 질화몰리브덴, 질화텅스텐 및 질화규소로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 질화티타늄일 수 있다. 또한, 기판의 표면에 형성된 박막은 금속, 금속 산화물 및 규소 유전물질로 이루어지는 군으로부터 선택되는 박막일 수 있으며, 바람직하게는 산화하프늄(HfO_2) 박막일 수 있다.

[0056] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 제1기판의 표면에는 알킬설파닐(alkylsulfanyl)이 흡착되어 있을 수 있다.

[0057] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 알킬설파닐(alkylsulfanyl)은 에틸설파닐(ethylsulfanyl)일 수 있다.

[0058] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 제2기판의 표면에는 알킬(alkyl)이 흡착되어 있을 수 있다.

[0059] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 알킬(alkyl)은 에틸(ethyl)일 수 있다.

[0060] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 본 발명의 박막이 선택적으로 형성된 기판은 상기 제1기판의 표면에 형성된 박막의 두께, 제2기판의 표면에 형성된 박막의 두께 및 제3기판의 표면에 형성된 박막의 두께가 상이할 수 있다.

[0061] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 본 발명의 박막이 선택적으로 형성된 기판은 하기 조건 (1)을 만족할 수 있다.

[0062] (1) A < B < C

[0063] 상기 조건 (1)에 있어서, A는 제1기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타내고, B는 제2기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타내며, C는 제3기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타낸다.

발명의 효과

[0065] 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법은 3개 이상의 기판, 예를 들어, 금속을 포함하는 기판, 이산화규소(SiO_2)를 포함하는 기판 및 질화물을 포함하는 기판의 표면에 상이한 두께를 갖는 박막을 형성시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0067] 도 1은 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제2단계에서 기판을 유기티올 저분자 억제제에 노출시킬 때, 해리된 유기티올 저분자 억제제가 기판의 표면에 흡착되는 것을 도시한 개략도이다.

도 2는 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제3단계에서 영역-선택적 원자층 증착법에 의해 기판의 표면에 산화하프늄(HfO_2) 박막이 상이한 두께로 형성되는 것을 도시한 개략도이다.

도 3은 준비예 1 ~ 준비예 3에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 구리(Cu) 기판, 이산화규소(SiO_2) 기판 및 질화티타늄(TiN) 기판 각각에 대하여 유기티올 저분자 억제제의 노출 시간(DES Exposure Time)에 따른 물 접촉각(water contact angle)을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 4는 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서, 준비예 1 ~ 준비예 3에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 구리(Cu) 기판, 이산화규소(SiO_2) 기판 및 질화티타늄(TiN) 기판 각각에 대하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석하여, S-2p XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 5는 준비예 1에서 챔버 내부 온도를 200℃ 및 300℃로 각각 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 구리(Cu) 기판에 대하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석하여, S-2p XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 6은 준비예 2에서 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 30초 노출시킨 이산

화규소(SiO_2) 기판(=DES/SiO_2) 및 유기티올 저분자 억제제에 노출시키지 않은 이산화규소(SiO_2) 기판(=Bare SiO_2) 각각에 대하여 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy) 분석한 그래프이다.

도 7은 이산화규소(SiO_2) 기판 표면에서 유기티올 저분자 억제제(DES) 흡착 메커니즘을 도시한 개략도이다.

도 8은 비교예 1에서의 구리(Cu) 기판과 실시예 1에서의 구리(Cu) 기판 사이, 비교예 2에서의 이산화규소(SiO_2) 기판과 실시예 2에서의 이산화규소(SiO_2) 기판 사이 및 비교예 3에서의 질화티타늄(TiN) 기판과 실시예 3에서의 질화티타늄(TiN) 기판 사이의 영역-선택적 원자층 증착법 주기 횟수에 따른 균질 선택도(homogeneous selectivity)를 각각 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 9는 실시예 1에서의 구리(Cu) 기판과 실시예 2에서의 이산화규소(SiO_2) 기판 사이, 실시예 2에서의 이산화규소(SiO_2) 기판과 실시예 3에서의 질화티타늄(TiN) 기판 사이 및 실시예 3에서의 질화티타늄(TiN) 기판과 실시예 1에서의 구리(Cu) 기판 사이의 영역-선택적 원자층 증착법 주기 횟수에 따른 이종 선택도(heterogeneous selectivity)를 각각 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 10은 영역-선택적 원자층 증착법 주기 횟수에 따라, 실시예 1에서 구리(Cu) 기판 상에 형성된 산화하프늄(HfO_2) 박막의 두께, 실시예 2에서 이산화규소(SiO_2) 기판 상에 형성된 산화하프늄(HfO_2) 박막의 두께, 실시예 3에서 질화티타늄(TiN) 기판 상에 형성된 산화하프늄(HfO_2) 박막의 두께를 각각 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 11은 제조예 1의 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판, 비교제조예 1의 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판, 제조예 2의 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판 및 비교제조예 2의 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판에 대해 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM ; field-emission scanning electron microscopy)을 사용한 분석을 각각 수행하여 나타낸 그래프이다.

도 12는 제조예 3의 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판에 대해 오제전자분광법(AES ; Auger electron spectroscopy)을 통한 분석을 수행하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 부가한다.

[0070] 본 명세서에서, 용어 “실질적으로 없는”은 0.001 중량%(wt%) 미만으로 정의되며, 0.000 중량%(wt%)를 포함한다. 또한, 용어 “없는”은 0.000 중량%를 의미한다.

[0071] 본 명세서에서, 용어 “약”은 정의된 숫자의 ±5%에 해당하는 것으로 의도된다.

[0073] 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법은 제1단계 내지 제3단계를 포함한다.

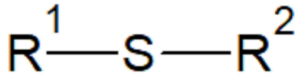
[0074] 먼저, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제1단계에서는 제1기판, 제2기판 및 제3기판이 병렬로 나열되어 일체화된 기판을 준비한다. 이 때, 제1기판, 제2기판 및 제3기판은 각각 상이한 소재를 포함하는 기판일 수 있고, 제1기판은 금속, 바람직하게는 구리(Cu), 코발트(Co), 루테늄(Ru), 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속, 특히 바람직하게는 구리(Cu)를 포함할 수 있고, 제2기판은 이산화규소(SiO_2)를 포함하며, 제3기판은 질화물, 바람직하게는 질화티타늄, 질화몰리브덴, 질화텅스텐, 및 질화규소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 질화물, 특히 바람직하게는, 질화티타늄(TiN)를 포함할 수 있다.

[0076] 다음으로, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제2단계에서는 제1단계에

서 준비한 기판을 유기티올 저분자 억제제에 노출시킬 수 있다.

[0077] 이 때, 유기티올 저분자 억제제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0078] [화학식 1]

[0079] 

[0080] 상기 화학식 1에 있어서, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C1 ~ C12의 선형 알킬기, C3 ~ C12의 분지형 알킬기 또는 C6 ~ C12의 아릴기이고, 바람직하게는 C1 ~ C12의 선형 알킬기이며, 더욱 바람직하게는 C1 ~ C3의 선형 알킬기이다.

[0081] 또한, 유기티올 저분자 억제제는 중량평균분자량이 약 300 이하, 바람직하게는 약 30 ~ 약 150, 더욱 바람직하게는 약 60 ~ 약 95일 수 있다.

[0082] 구체적으로, 도 1을 참조하여 설명하면, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제2단계는 제2-1단계 내지 제2-3단계를 포함할 수 있다.

[0083] 먼저, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제2-1단계는 제1단계에서 준비한 기판을 건조한 후, 내부 온도가 약 300℃ ~ 약 500℃, 바람직하게는 약 350℃ ~ 약 450℃이고, 진공 최저 압력(vacuum base pressure) 조건을 가지는 챔버(chamber) 내부에 투입하여 약 1분 ~ 약 20분, 바람직하게는 약 5분 ~ 약 15분 동안 유지할 수 있다. 만일, 내부 온도가 약 300℃ 미만이면 유기티올 저분자 억제제를 흡착하는데 문제가 있을 수 있고, 약 500℃를 초과하면 유기티올 저분자 억제제의 탈착 및 분해의 문제가 있을 수 있다.

[0084] 다음으로, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제2-2단계는 챔버를 퍼지(purge)시키고, 챔버 내부 온도를 약 200℃ ~ 약 500℃, 바람직하게는 약 350℃ ~ 약 450℃, 더욱 바람직하게는 약 390℃ ~ 약 410℃로 유지한 상태에서, 챔버 내에 유기티올 저분자 억제제를 투입하여, 기판을 유기티올 저분자 억제제에 약 1초 ~ 약 100초, 바람직하게는 약 30초 ~ 약 90초, 더욱 바람직하게는 약 30초 ~ 약 60초 동안 노출시킬 수 있다. 만일 챔버 내부 온도가 약 200℃ 미만이면 비효율적인 유기티올 저분자 억제제 흡착의 문제가 있을 수 있고, 약 500℃를 초과하면 유기티올 저분자 억제제의 탈착 및 분해의 문제가 있을 수 있다.

[0085] 마지막으로, 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제2-3단계는 제2-2단계에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 기판을 약 15℃ ~ 약 35℃, 바람직하게는 약 20℃ ~ 약 30℃의 온도로 냉각시킬 수 있다.

[0087] 한편, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제2단계에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 제1기판의 표면은 약 90° ~ 약 100° 의 물 접촉각을 가질 수 있다.

[0088] 또한, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제2단계에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 제2기판의 표면은 약 70° ~ 약 80° 의 물 접촉각을 가질 수 있다.

[0089] 또한, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제2-2단계에서 챔버에 투입된 유기티올 저분자 억제제는 열 해리(thermal dissociation)되어, 알킬설파닐(alkylsulfanyl) 및 알킬(alkyl)로 각각 분리되고, 상기 알킬설파닐(alkylsulfanyl)은 제1기판의 표면에 흡착되며, 상기 알킬(alkyl)는 제2기판의 표면에 흡착될 수 있다. 구체적으로, 알킬설파닐(alkylsulfanyl)은 에틸설파닐(ethylsulfanyl)일 수 있고, 알킬은 에틸(ethyl)일 수 있다.

[0091] 마지막으로, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제3단계에서는 영역-선택적 원자층 증착법(AS-ALD)을 이용하여, 제2단계에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 기판의 표면에 박막을 형성시킬 수 있다.

[0092] 이 때, 제1기판의 표면에 형성된 박막의 두께, 제2기판의 표면에 형성된 박막의 두께 및 제3기판의 표면에 형성된 박막의 두께는 상이할 수 있고, 바람직하게는 하기 조건 (1)을 만족할 수 있다.

[0093] (1) A < B < C

[0094] 상기 조건 (1)에 있어서, A는 제1기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타내고, B는 제2기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타내며, C는 제3기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타낸다.

[0095] 구체적으로, 도 2를 참조하여 설명하면, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제3단계는 제3-1단계 및 제3-2단계를 포함할 수 있다.

[0096] 먼저, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제3-1단계는 제2단계에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 기판을 챔버(chamber) 내부에 투입하고, 약 200℃ ~ 약 350℃, 바람직하게는 약 250℃ ~ 약 300℃로 가열시킬 수 있다. 만일, 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 기판의 온도가 약 200℃ 미만이면 비효율적인 유기티올 저분자 억제제 흡착의 문제가 있을 수 있고, 약 350℃를 초과하면 유기티올 저분자 억제제가 분해되는 문제가 있을 수 있다.

[0097] 다음으로, 본 발명의 영역-선택적 원자층 증착법을 이용한 박막의 선택적 증착방법의 제3-2단계는 상기 챔버 내에 박막 증착용 전구체를 투입하여, 약 1초 ~ 약 10초, 바람직하게는 약 2초 ~ 약 6초 동안 노출시킨 다음, 약 50초 ~ 약 70초, 바람직하게는 약 55초 ~ 약 65초 동안 퍼지(purge)하고, 상대 반응물을 챔버에 투입하여 약 1초 ~ 약 5초, 바람직하게는 약 1초 ~ 약 3초 동안 노출시킨 다음, 약 50초 ~ 약 70초, 바람직하게는 약 55초 ~ 약 65초 동안 퍼지하는 주기(cycle)로 영역-선택적 원자층 증착법을 수행할 수 있다.

[0098] 박막 증착용 전구체로서, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 5로 표시되는 화합물 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0099] [화학식 2]

[0100] $(L_1)_nM(NR^3R^4)_{4-n}$

[0101] 상기 화학식 2에 있어서, L_1은 시클로펜타디에닐 및 C1 ~ C12의 알킬 치환된 시클로펜타디에닐로 이루어지는 군으로부터 선택되는 리간드이고, M은 티타늄, 하프늄 및 지르코늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속이며, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 C1 ~ C12의 선형 알킬기 또는 C3 ~ C12의 분지형 알킬기이고, n은 0, 1 또는 2이다.

[0102] [화학식 3]

[0103] $R^5_mM(OR^6)_{3-m}$

[0104] 상기 화학식 3에 있어서, M은 알루미늄, 하프늄 및 지르코늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속이고, R^5 및 R^6는 각각 독립적으로 C1 ~ C12의 선형 알킬기 또는 C3 ~ C12의 분지형 알킬기이며, m은 1 내지 3이다.

[0105] [화학식 4]

[0106] $(L_2)_pMR^7(OR^8)_{3-p}$

[0107] 상기 화학식 4에 있어서, L_2는 시클로펜타디에닐 및 C1 ~ C12의 알킬 치환된 시클로펜타디에닐로 이루어지는 군으로부터 선택되는 리간드이고, M은 티타늄, 하프늄 및 지르코늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속이며, R^7 및 R^8은 각각 독립적으로 C1 ~ C12의 선형 알킬기 또는 C3 ~ C12의 분지형 알킬기이며, p는 1 또는 2이다.

[0108] [화학식 5]

[0109] $(R^9N)_qM(NR^{10}R^{11})_{4-q}$

[0110] 상기 화학식 5에 있어서, M은 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 몰리브덴 및 텅스텐으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속이고, R^9, R^{10} 및 R^{11}는 각각 독립적으로 C1 ~ C12의 선형 알킬기 또는 C3 ~ C12의 분지형 알킬기이며, q는 1 또는 2 이다.

[0111] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 구체적으로 테트라키스(디메틸아미노)하프늄(TDMAH), 테트라키스(디에틸아미노)하프늄(TDEAH), 테트라키스(에틸메틸 아미노)하프늄(TEMAH), 시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($CpHf(NMe_2)_3$), 메틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄 ($(MeCp)Hf(NMe_2)_3$), 에틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($(EtCp)Hf(NMe_2)_3$), (n-프로필시클로펜타디에닐)트리스(디메틸아미노)하프늄($(n\text{-}PrCp)Hf(NMe_2)_3$), 시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($CpHf(NMeEt)_3$), 메틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($(MeCp)Hf(NMeEt)_3$), 에틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($(EtCp)Hf(NMeEt)_3$), 시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($CpHf(NEt_2)_3$), 메틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($(MeCp)Hf(NEt_2)_3$), 에틸시클로펜타디에닐트리스(디메틸아미노)하프늄($(EtCp)Hf(NEt_2)_3$), 비스(시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($Cp_2Hf(NMe_2)_2$),
비스(메틸시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($(MeCp)_2Hf(NMe_2)_2$), 비스(에틸시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($(EtCp)_2Hf(NMe_2)_2$), 비스(시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($Cp_2Hf(NMeEt)_2$), 비스(메틸시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($(MeCp)_2Hf(NMeEt)_2$), 비스(에틸시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($(EtCp)_2Hf(NMeEt)_2$), 비스(시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($Cp_2Hf(NEt_2)_2$), 비스(메틸시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($(MeCp)_2Hf(NEt_2)_3$), 비스(에틸시클로펜타디에닐)비스(디메틸아미노)하프늄($(EtCp)_2Hf(NEt_2)_2$) 또는 (n-프로필시클로펜타디에닐)트리스(디메틸아미노)지르코늄($(n\text{-}PrCp)Zr(NMe_2)_3$)일 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

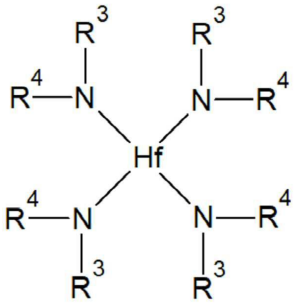
[0112] 또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 구체적으로 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 디메틸알루미늄 이소프로폭시드 또는 디에틸알루미늄 이소프로폭시드일 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

[0113] 또한, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 구체적으로 $CpHfMe(OMe)_2$, $CpZrMe(OMe)_2$, $(MeCp)HfMe(OMe)_2$, $(MeCp)ZrMe(OMe)_2$, $(EtCp)HfMe(OMe)_2$ 또는 (EtCp)ZrMe(OMe)일 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

[0114] 또한, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 tert-부틸이미노트리(디에틸아미노)탄탈륨(TBTDET), tert-부틸이미노트리(디메틸아미노)탄탈륨(TBTDMT), tert-부틸이미노트리(에틸메틸아미노)탄탈륨(TBTEMT), 에틸이미노트리(디에틸아미노)탄탈륨(EITDET), 에틸이미노트리(디메틸아미노)탄탈륨(EITDMT), 에틸이미노트리(에틸 메틸아미노)탄탈륨(EITEMT), tert-아밀이미노트리(디메틸아미노)탄탈륨(TAIMAT), tert-아밀이미노트리(디에틸아미노)탄탈륨, 펜타키스(디메틸아미노)탄탈륨, tert-아밀이미노트리(에틸메틸아미노)탄탈륨, 비스(tert-부틸이미노)비스(디메틸아미노)텅스텐(BTBMW), 비스(tert-부틸이미노)비스(디에틸아미노)텅스텐 또는 비스(tert-부틸이미노)비스(에틸메틸아미노)텅스텐일 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

[0115] 가장 바람직하게는, 박막 증착용 전구체는 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0116] [화학식 2-1]

[0117] 

[0118] 상기 화학식 2-1에 있어서, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로, C1 ~ C12의 선형 알킬기 또는 C3 ~ C12의 분지형 알킬기이고, 바람직하게는 C1 ~ C12의 선형 알킬기이며, 더욱 바람직하게는 C1 ~ C3의 선형 알킬기이다.

[0119] 또한, 상대 반응물은 탈이온수(deionized water) 및 과산화수소(H_2O_2) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 탈이온수(deionized water)을 포함할 수 있다.

[0120] 한편, 영역-선택적 원자층 증착법의 주기는 약 2회 ~ 약 100회, 바람직하게는 약 10회 ~ 약 25회, 더욱 바람직하게는 약 10회 ~ 약 15회로 수행할 수 있다.

[0121] 또한, 영역-선택적 원자층 증착법은 주기 당 제1기판 표면에 약 0.3Å ~ 약 0.8Å의 두께, 바람직하게는 약 0.4Å ~ 약 0.6Å의 두께로 박막이 형성될 수 있다.

[0122] 또한, 영역-선택적 원자층 증착법은 주기 당 제2기판 표면에 약 0.8Å ~ 약 1.5Å의 두께, 바람직하게는 약 1.1Å ~ 약 1.3Å의 두께로 박막이 형성될 수 있다.

[0123] 또한, 영역-선택적 원자층 증착법은 주기 당 제3기판 표면에 약 1.5Å ~ 약 2.5Å의 두께, 바람직하게는 약 1.8Å ~ 약 2.2Å의 두께로 박막이 형성될 수 있다.

[0124] 한편, 기판의 표면에 형성되는 박막은 금속, 금속 산화물 및 규소 유전물질로 이루어지는 군으로부터 선택되는 박막일 수 있으며, 바람직하게는 산화하프늄(HfO_2) 박막일 수 있다.

[0126] 나아가, 본 발명의 박막이 선택적으로 형성된 기판은 금속을 포함하는 제1기판, 이산화규소(SiO_2)를 포함하는 제2기판 및 질화물을 포함하는 제3기판이 병렬로 나열되어 일체화된 기판 및 상기 기판의 표면에 형성된 박막을 포함할 수 있다. 이 때, 제1기판의 표면에는 알킬설파닐(alkylsulfanyl), 바람직하게는 에틸설파닐(ethylsulfanyl)이 흡착되어 있을 수 있다. 또한, 제2기판의 표면에는 알킬(alkyl), 바람직하게는 에틸(ethyl)이 흡착되어 있을 수 있다.

[0127] 한편, 제1기판의 금속은 구리(Cu), 코발트(Co), 루테늄(Ru), 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W)으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 구리(Cu)일 수 있다.

[0128] 또한, 본 발명에 따른 제3 기판의 질화물은 질화티타늄, 질화몰리브덴, 질화텅스텐 및 질화규소로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 질화티타늄일 수 있다.

[0129] 또한, 기판의 표면에 형성된 박막은 금속, 금속 산화물 및 규소 유전물질로 이루어지는 군으로부터 선택되는 박막이며, 바람직하게는 산화하프늄(HfO_2) 박막일 수 있다.

[0130] 나아가, 본 발명의 박막이 선택적으로 형성된 기판은 상기 제1기판의 표면에 형성된 박막의 두께, 제2기판의 표면에 형성된 박막의 두께 및 제3기판의 표면에 형성된 박막의 두께가 상이할 수 있고, 바람직하게는 하기 조건 (1)을 만족할 수 있다.

[0131] (1) $A < B < C$

[0132] 상기 조건 (1)에 있어서, A는 제1기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타내고, B는 제2기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타내며, C는 제3기판의 표면에 형성된 박막의 두께를 나타낸다.

[0134] 이상에서 본 발명에 대하여 구현예를 중심으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명의 구현예를 한정하는 것이 아니며, 본 발명의 실시예가 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 이상에 예시되지 않은 여러 가지의 변형과 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 본 발명의 구현예에 구체적으로 나타난 각 구성 요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 그리고 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부된 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0136] **준비예 1 : 구리(Cu) 기판을 유기티올 저분자 억제제에 노출**

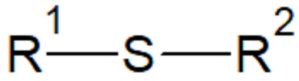
[0137] (1) 구리(Cu) 기판을 아세톤(acetone), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 및 탈이온수(deionized water) 순으로 순차적으로 10분동안 초음파 세척하였다.

[0138] (2) 세척한 구리(Cu) 기판을 질소 가스(N_2 gas)로 건조한 후, 내부 온도가 400℃이고, 진공 최저 압력(vacuum base pressure) 조건을 가지는 챔버(chamber) 내부에 투입하여 10분동안 유지하였다.

[0139] (3) 25℃의 내부온도를 유지하고, 유기티올 저분자 억제제를 보관하고 있는 스테인레스-스틸 케니스터

(stainless-steel canister)를 준비하였다. 이 때, 유기티올 저분자 억제제로서 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하였다.

[0140] [화학식 1]

[0141] 

[0142] 상기 화학식 1에 있어서, R^1 및 R^2는 에틸기이다.

[0143] (4) 구리(Cu) 기판이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 노출(exposure)될 수 있도록, 상기 스테인레스-스틸 케니스터와 상기 기판을 연결하였다.

[0144] (5) 질소 가스(N_2 gas)을 이용하여 상기 챔버를 퍼지(purge)시키고, 챔버 내부 온도를 200℃, 300℃, 400℃로 각각 유지한 상태에서, 구리(Cu) 기판을 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 0초, 15초, 30초, 60초, 90초 동안 각각 노출시켰다.

[0145] (6) 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 노출시킨 구리(Cu) 기판을 25℃의 온도로 냉각하였다.

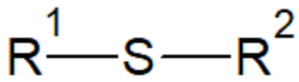
[0147] **준비예 2 : 이산화규소(SiO_2) 기판을 유기티올 저분자 억제제에 노출**

[0148] (1) 이산화규소(SiO_2) 기판을 아세톤(acetone), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 및 탈이온수(deionized water) 순으로 순차적으로 10분동안 초음파 세척하였다.

[0149] (2) 세척한 이산화규소(SiO_2) 기판을 질소 가스(N_2 gas)로 건조한 후, 내부 온도가 400℃이고, 진공 최저 압력(vacuum base pressure) 조건을 가지는 챔버(chamber) 내부에 투입하여 10분동안 유지하였다.

[0150] (3) 25℃의 내부온도를 유지하고, 유기티올 저분자 억제제를 보관하고 있는 스테인레스-스틸 케니스터(stainless-steel canister)를 준비하였다. 이 때, 유기티올 저분자 억제제로서 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하였다.

[0151] [화학식 1]

[0152] 

[0153] 상기 화학식 1에 있어서, R^1 및 R^2는 에틸기이다.

[0154] (4) 이산화규소(SiO_2) 기판이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 노출(exposure)될 수 있도록, 상기 스테인레스-스틸 케니스터와 상기 기판을 연결하였다.

[0155] (5) 질소 가스(N_2 gas)을 이용하여 상기 챔버를 퍼지(purge)시키고, 챔버 내부 온도를 200℃, 300℃, 400℃로 각각 유지한 상태에서, 이산화규소(SiO_2) 기판을 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 0초, 15초, 30초, 60초, 90초 동안 각각 노출시켰다.

[0156] (6) 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 노출시킨 이산화규소(SiO_2) 기판을 25℃의 온도로 냉각하였다.

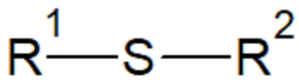
[0158] **준비예 3 : 질화티타늄(TiN) 기판을 유기티올 저분자 억제제에 노출**

[0159] (1) 질화티타늄(TiN) 기판을 아세톤(acetone), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 및 탈이온수(deionized water) 순으로 순차적으로 10분동안 초음파 세척하였다.

[0160] (2) 세척한 질화티타늄(TiN)을 질소 가스(N_2 gas)로 건조한 후, 내부 온도가 400℃이고, 진공 최저 압력(vacuum base pressure) 조건을 가지는 챔버(chamber) 내부에 투입하여 10분동안 유지하였다.

[0161] (3) 25℃의 내부온도를 유지하고, 유기티올 저분자 억제제를 보관하고 있는 스테인레스-스틸 케니스터(stainless-steel canister)를 준비하였다. 이 때, 유기티올 저분자 억제제로서 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하였다.

[0162] [화학식 1]

[0163] 

[0164] 상기 화학식 1에 있어서, R^1 및 R^2는 에틸기이다.

[0165] (4) 질화티타늄(TiN) 기판이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 노출(exposure)될 수 있도록, 상기 스테인레스-스틸 케니스터와 상기 기판을 연결하였다.

[0166] (5) 질소 가스(N_2 gas)을 이용하여 상기 챔버를 퍼지(purge)시키고, 챔버 내부 온도를 200℃, 300℃, 400℃로 각각 유지한 상태에서, 질화티타늄(TiN) 기판을 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 0초, 15초, 30초, 60초, 90초 동안 각각 노출시켰다.

[0167] (6) 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 노출시킨 질화티타늄(TiN) 기판을 25℃의 온도로 냉각하였다.

[0169] **실험예 1 : 물 접촉각(water contact angle) 측정**

[0170] 준비예 1 ~ 준비예 3에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 구리(Cu) 기판, 이산화규소(SiO_2) 기판 및 질화티타늄(TiN) 기판 각각에 대하여 물 접촉각(water contact angle)을 측정하여 도 3에 나타내었다. 구체적으로, 도 3의 왼쪽 그래프에는 유기티올 저분자 억제제의 노출 시간(DES Exposure Time)에 따른 준비예 1의 구리(Cu) 기판의 물 접촉각을 나타내었고, 도 3의 가운데 그래프에는 유기티올 저분자 억제제의 노출 시간(DES Exposure Time)에 따른 준비예 2의 이산화규소(SiO_2) 기판의 물 접촉각을 나타내었으며, 도 3의 오른쪽 그래프에는 유기티올 저분자 억제제의 노출 시간(DES Exposure Time)에 따른 준비예 3의 질화티타늄(TiN) 기판의 물 접촉각을 나타내었다. 또한, 물 접촉각은 접촉각 측정기(SDL200TEZD, Femtobiomed사)를 사용하여 측정하였고, 측정 소스로서 탈이온수가 사용되었으며, 액적 크기는 2㎕로 제한되어 측정하였다.

[0171] 도 3의 왼쪽 그래프에서 확인할 수 있듯이, 구리(Cu) 기판 표면의 물 접촉각은 55° 에서부터 점진적으로 증가하였다. 또한, 챔버 내부 온도를 200℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 구리(Cu) 기판은 유기티올 저분자 억제제의 노출 시간을 증가하면서 물 접촉각 약 75° 에서 포화되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 챔버 내부 온도를 300℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 구리(Cu) 기판은 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨지 15초 후에 물 접촉각이 55° 에서 약 68° 로 증가하였고, 60초 후에는 물 접촉각 약 80° 에서 포화되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 구리(Cu) 기판은 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨지 15초 후에 물 접촉각이 55° 에서 약 95° 로 증가하였고, 30초 후에는 물 접촉각 약 98° 에서 포화되는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과를 통해, 챔버 내부 온도 200℃ 및 300℃에서 구리(Cu) 기판의 물 접촉각의 점진적인 증가는 낮은 온도에서 유기티올 저분자 억제제의 제한된 흡착에 기인하는 것을 확인할 수 있었다.

[0172] 도 3의 가운데 그래프에서 확인할 수 있듯이, 챔버 내부 온도를 200℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 이산화규소(SiO_2) 기판은 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨지 30초 후에 물 접촉각이 44° 에서 약 55° 로 증가하였고, 60초 후에는 물 접촉각 약 62° 에서 포화되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 챔버 내부 온도를 300℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 이산화규소(SiO_2) 기판은 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨지 30초 후에 물 접촉각이 44° 에서 약 65° 로 증가하고, 포화되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 이산화규소(SiO_2) 기판은 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨지 15초 후에 물 접촉각이 44° 에서 약 76° 로 증가하였고, 30초 후에는 물 접촉각 약 80° 에서 포화되는 것을 확인할 수 있었다.

[0173] 도 3의 오른쪽 그래프에서 확인할 수 있듯이, 챔버 내부 온도를 300℃ 및 400℃로 각각 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 질화티타늄(TiN) 기판은 유기티올 저분자 억제제에 노출시키는 시간이

증가하여도, 물 접촉각의 유의미한 증가가 관찰되지 않음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과를 통해, 유기티올 저분자 억제제는 질화티타늄(TiN) 기판의 표면 특성을 변경시키지 못하였음을 확인할 수 있었다.

[0175] **실험예 2 : XPS 분석**

[0176] 준비예 1 ~ 준비예 3에서 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 구리(Cu) 기판(30초 노출), 이산화규소(SiO_2) 기판(30초 노출) 및 질화티타늄(TiN) 기판(30초 노출) 각각에 대하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석하여 도 4에 나타내었다. 구체적으로, 구리(Cu) 기판, 이산화규소(SiO_2) 기판 및 질화티타늄(TiN) 기판 상에 유기티올 저분자 억제제의 존재를 확인하기 위해 S-2p 피크를 확인하였으며, 도 4의 왼쪽 그래프에는 준비예 1에서 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 구리(Cu) 기판의 S-2p XPS 스펙트럼을 나타내었고, 도 4의 가운데 그래프에는 준비예 2에서 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 이산화규소(SiO_2) 기판의 S-2p XPS 스펙트럼을 나타내었으며, 도 4의 오른쪽 그래프에는 준비예 3에서 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 질화티타늄(TiN) 기판의 S-2p XPS 스펙트럼을 나타내었다. 또한, XPS 분석은 단색의 Al Kα선을 소스로 사용하는 XPS 시스템(PHI-5000 Versa Probe II, ULVAC, Physical Electronics)을 사용하여 분석하였다.

[0177] 도 4의 왼쪽 그래프에서 확인할 수 있듯이, 준비예 1에서 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 구리(Cu) 기판의 S-2p XPS 스펙트럼에서 명확히 S-2p 피크를 보임을 확인할 수 있었다. 구체적으로, S-2p 영역에서 코어 전자 피크(core electron peak)를 확인할 수 있었다. S-2p 피크는 159 ~ 164 eV 범위 내에 있었다. S-2p 피크의 디콘볼루션(deconvolution) 시, S-2p의 두 개의 화학결합을 확인할 수 있으며, 여기엔 161.0 eV의 $S2p_{3/2}$ 및 162.5 eV의 $S2p_{1/2}$의 결합 에너지가 포함되며, 이는 황(S)의 스핀 오비탈 분할에 해당하며 황(S)과 탄소(C) 간의 상호 작용을 나타낸다. S-2p 피크는 유기티올 저분자 억제제의 티올(thiol)기가 구리(Cu) 기판 표면에 흡착되는 것으로 판단할 수 있다. 고온에서 유기티올 저분자 억제제는 열 해리(thermal dissociation)되어 에틸설파닐(ethylsulfanyl)로 분리된다. 구리(Cu) 기판의 알칼리성 특성으로 인해 구리(Cu) 기판은 산성 특성을 갖는 에틸설파닐만 흡착될 수 있으며, 결론적으로, 준비예 1에서 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 구리(Cu) 기판 표면에는 에틸설파닐이 흡착되어 결합하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 흡착에 의한 에틸설파닐은 구리(Cu) 기판 표면을 소수성으로 만듦으로서, 구리(Cu) 기판 표면을 부동태화(passivation)하는 것을 알 수 있었다.

[0178] 또한, 도 4의 왼쪽 그래프에서 확인할 수 있듯이, 준비예 1에서 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 구리(Cu) 기판의 XPS 스펙트럼은 166 eV 보다 높은 결합 에너지를 나타내는 설포네이트(sulfonate)와 같은 산화된 황이 존재하지 않음을 확인할 수 있었다.

[0179] 도 4의 가운데 그래프에서 확인할 수 있듯이, 준비예 2에서 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 이산화규소(SiO_2) 기판의 S-2p XPS 스펙트럼에서는 S-2p 특성 피크는 관찰되지 않았으며, 이는 이산화규소(SiO_2) 기판 표면에 티올(thiol)기가 존재하지 않음을 알 수 있었다.

[0180] 또한, 도 4의 오른쪽 그래프에서 확인할 수 있듯이, 준비예 3에서 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 질화티타늄(TiN) 기판의 S-2p XPS 스펙트럼에서도 S-2p 특성 피크는 관찰되지 않았으며, 이를 통해서도 질화티타늄(TiN) 기판 표면에 티올(thiol)기가 존재하지 않음을 알 수 있었다.

[0181] 추가적으로, 준비예 1에서 챔버 내부 온도를 200℃ 및 300℃로 각각 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 30초 노출시킨 구리(Cu) 기판의 S-2p XPS 스펙트럼을 도 5에 나타내었다.

[0182] 도 5에서 확인할 수 있듯이, 준비예 1에서 챔버 내부 온도를 200℃ 및 300℃로 각각 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 구리(Cu) 기판의 S-2p XPS 스펙트럼에서는 S-2p 피크가 관찰되지 않았는 것을 확인할 수 있었다.

[0184] **실험예 3 : FT-IR 분석**

[0185] 준비예 2에서 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 30초 노출시킨 이산화규소

(SiO_2) 기판(=DES/SiO_2) 및 유기티올 저분자 억제제에 노출시키지 않은 이산화규소(SiO_2) 기판(=Bare SiO_2) 각각에 대하여 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy) 분석하여 도 6에 나타내었다.

[0186] 또한, FT-IR 분석은 Bruker 분광기(VERTEX 80V, HYPERION 2000)을 사용하여 ATR(attenuative total reflectance) 모드에서 8000 ~ 800 cm^{-1} 파수(wavenumber)에서 FT-IR 흡수 스펙트럼을 측정하여 분석하였다.

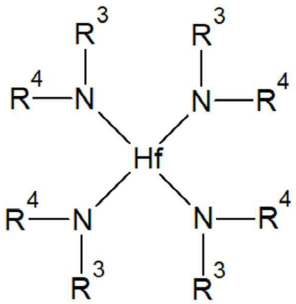
[0187] 도 6에서 확인할 수 있듯이, 준비예 2에서 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 이산화규소(SiO_2) 기판의 스펙트럼은 C-H 스트레칭(C-H stretching)의 존재를 나타내는 2975 cm^{-1}에서 피크가 보이고, C-H 굽힘 진동(C-H bending vibration)을 나타내는 945 cm^{-1}에서 피크가 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 두개의 피크는 유기티올 저분자 억제제에 노출시키지 않은 이산화규소(SiO_2) 기판에는 관찰되지 않는 피크로서, 이는 준비예 2에서 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 이산화규소(SiO_2) 기판 표면에 알킬(alkyl)이 존재하는 것을 나타낸다. 이와 같은 결과를 통해, 고온에서 유기티올 저분자 억제제는 열 해리(thermal dissociation)되어 에틸로 분리되고, 분리된 에틸은 이산화규소(SiO_2) 기판 표면에 흡착되어 결합하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0188] 한편, 도 7은 이산화규소(SiO_2) 기판 표면에서 유기티올 저분자 억제제(DES) 흡착 메커니즘을 도시한 것으로서, 이산화규소(SiO_2) 기판이 고온 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 노출되면, 유기티올 저분자 억제제(DES)는 열 해리(thermal dissociation)되어 에틸설파닐(EtS)과 에틸(Et)로 해리되고, 해리된 에틸(Et)는 이산화규소(SiO_2) 기판 표면에 존재하는 -OH에 흡착되는 메커니즘을 보일 수 있다.

[0190] **실시예 1 : 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 구리(Cu) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막 형성**

[0191] 영역-선택적 원자층 증착법(AS-ALD ; area selective atomic layer deposition)을 이용하여, 준비예 1에서 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 30초 노출시킨 구리(Cu) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하였다. 이 때, 영역-선택적 원자층 증착법을 수행하는데 있어서, 박막 증착용 전구체로서 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 사용하였고, 상대 반응물로서 탈이온수(deionized water)을 사용하였다.

[0192] [화학식 2-1]

[0193] 

[0194] 상기 화학식 2-1에 있어서, R^3 및 R^4는 메틸기이다.

[0195] 구체적으로, 50℃의 내부온도를 유지하고, 박막 증착용 전구체를 보관하고 있는 스테인레스-스틸 케니스터(stainless-steel canister)와 22℃의 내부온도를 유지하고, 상대 반응물을 보관하고 있는 유리 케니스터(glass canister)를 구리(Cu) 기판을 포함하는 챔버(chamber)에 각각 연결하였고, 영역-선택적 원자층 증착법은 구리(Cu) 기판을 275℃로 가열시킨 상태에서 수행하였다. 또한, 영역-선택적 원자층 증착법은 퍼지(purge)를 위해 10 sccm의 유량으로 질소 가스(N_2 gas)가 사용되었으며, MFC(mass flow controller)에 의해 제어하였다.

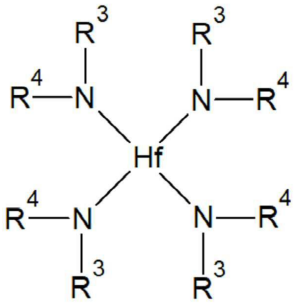
[0196] 한편, 영역-선택적 원자층 증착법은 박막 증착용 전구체를 구리(Cu) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 4초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하고, 상대 반응물을 구리(Cu) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 2초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하는 주기(cycle)로 수행하였다.

[0197] 또한, 영역-선택적 원자층 증착법의 주기는 2회, 10회, 25회, 50회 및 100회로 하여 각각 수행하였다.

[0199] **실시예 2 : 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 이산화규소(SiO_2) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막 형성**

[0200] 영역-선택적 원자층 증착법(AS-ALD ; area selective atomic layer deposition)을 이용하여, 준비예 2에서 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 30초 노출시킨 이산화규소(SiO_2) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하였다. 이 때, 영역-선택적 원자층 증착법을 수행하는데 있어서, 박막 증착용 전구체로서 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 사용하였고, 상대 반응물로서 탈이온수(deionized water)을 사용하였다.

[0201] [화학식 2-1]

[0202] 

[0203] 상기 화학식 2-1에 있어서, R^3 및 R^4는 메틸기이다.

[0204] 구체적으로, 50℃의 내부온도를 유지하고, 박막 증착용 전구체를 보관하고 있는 스테인레스-스틸 케니스터(stainless-steel canister)와 22℃의 내부온도를 유지하고, 상대 반응물을 보관하고 있는 유리 케니스터(glass canister)를 이산화규소(SiO_2) 기판을 포함하는 챔버(chamber)에 각각 연결하였고, 영역-선택적 원자층 증착법은 이산화규소(SiO_2) 기판을 275℃로 가열시킨 상태에서 수행하였다. 또한, 영역-선택적 원자층 증착법은 퍼지(purge)를 위해 10 sccm의 유량으로 질소 가스(N_2 gas)가 사용되었으며, MFC(mass flow controller)에 의해 제어하였다.

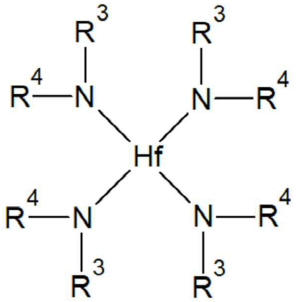
[0205] 한편, 영역-선택적 원자층 증착법은 박막 증착용 전구체를 이산화규소(SiO_2) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 4초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하고, 상대 반응물을 이산화규소(SiO_2) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 2초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하는 주기(cycle)로 수행하였다.

[0206] 또한, 영역-선택적 원자층 증착법의 주기는 2회, 10회, 25회, 50회 및 100회로 하여 각각 수행하였다.

[0208] **실시예 3 : 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 질화티타늄(TiN) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막 형성**

[0209] 영역-선택적 원자층 증착법(AS-ALD ; area selective atomic layer deposition)을 이용하여, 준비예 3에서 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서 유기티올 저분자 억제제에 30초 노출시킨 질화티타늄(TiN) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하였다. 이 때, 영역-선택적 원자층 증착법을 수행하는데 있어서, 박막 증착용 전구체로서 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 사용하였고, 상대 반응물로서 탈이온수(deionized water)을 사용하였다.

[0210] [화학식 2-1]



[0211]

[0212] 상기 화학식 2-1에 있어서, R^3 및 R^4는 메틸기이다.

[0213] 구체적으로, 50℃의 내부온도를 유지하고, 박막 증착용 전구체를 보관하고 있는 스테인레스-스틸 케니스터(stainless-steel canister)와 22℃의 내부온도를 유지하고, 상대 반응물을 보관하고 있는 유리 케니스터(glass canister)를 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버(chamber)에 각각 연결하였고, 영역-선택적 원자층 증착법은 질화티타늄(TiN) 기판을 275℃로 가열시킨 상태에서 수행하였다. 또한, 영역-선택적 원자층 증착법은 퍼지(purge)를 위해 10 sccm의 유량으로 질소 가스(N_2 gas)가 사용되었으며, MFC(mass flow controller)에 의해 제어하였다.

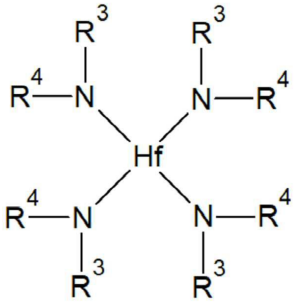
[0214] 한편, 영역-선택적 원자층 증착법은 박막 증착용 전구체를 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 4초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하고, 상대 반응물을 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 2초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하는 주기(cycle)로 수행하였다.

[0215] 또한, 영역-선택적 원자층 증착법의 주기는 2회, 10회, 25회, 50회 및 100회로 하여 각각 수행하였다.

[0217] **비교예 1 : 구리(Cu) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막 형성**

[0218] 영역-선택적 원자층 증착법(AS-ALD ; area selective atomic layer deposition)을 이용하여, 구리(Cu) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하였다. 이 때, 영역-선택적 원자층 증착법을 수행하는데 있어서, 박막 증착용 전구체로서 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 사용하였고, 상대 반응물로서 탈이온수(deionized water)을 사용하였다.

[0219] [화학식 2-1]



[0220]

[0221] 상기 화학식 2-1에 있어서, R^3 및 R^4는 메틸기이다.

[0222] 구체적으로, 50℃의 내부온도를 유지하고, 박막 증착용 전구체를 보관하고 있는 스테인레스-스틸 케니스터(stainless-steel canister)와 22℃의 내부온도를 유지하고, 상대 반응물을 보관하고 있는 유리 케니스터(glass canister)를 구리(Cu) 기판을 포함하는 챔버(chamber)에 각각 연결하였고, 영역-선택적 원자층 증착법은 구리(Cu) 기판을 275℃로 가열시킨 상태에서 수행하였다. 또한, 영역-선택적 원자층 증착법은 퍼지(purge)를 위해 10 sccm의 유량으로 질소 가스(N_2 gas)가 사용되었으며, MFC(mass flow controller)에 의해 제어하였다.

[0223] 한편, 영역-선택적 원자층 증착법은 박막 증착용 전구체를 구리(Cu) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 4초 동안

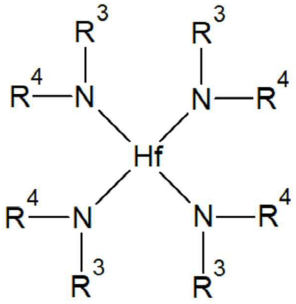
노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하고, 상대 반응물을 구리(Cu) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 2초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하는 주기(cycle)로 수행하였다.

[0224] 또한, 영역-선택적 원자층 증착법의 주기는 2회, 10회, 25회, 50회 및 100회로 하여 각각 수행하였다.

[0226] **비교예 2 : 이산화규소(SiO_2) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막 형성**

[0227] 영역-선택적 원자층 증착법(AS-ALD ; area selective atomic layer deposition)을 이용하여, 이산화규소(SiO_2) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하였다. 이 때, 영역-선택적 원자층 증착법을 수행하는데 있어서, 박막 증착용 전구체로서 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 사용하였고, 상대 반응물로서 탈이온수(deionized water)을 사용하였다.

[0228] [화학식 2-1]

[0229] 

[0230] 상기 화학식 2-1에 있어서, R^3 및 R^4는 메틸기이다.

[0231] 구체적으로, 50℃의 내부온도를 유지하고, 박막 증착용 전구체를 보관하고 있는 스테인레스-스틸 케니스터(stainless-steel canister)와 22℃의 내부온도를 유지하고, 상대 반응물을 보관하고 있는 유리 케니스터(glass canister)를 이산화규소(SiO_2) 기판을 포함하는 챔버(chamber)에 각각 연결하였고, 영역-선택적 원자층 증착법은 이산화규소(SiO_2) 기판을 275℃로 가열시킨 상태에서 수행하였다. 또한, 영역-선택적 원자층 증착법은 퍼지(purge)를 위해 10 sccm의 유량으로 질소 가스(N_2 gas)가 사용되었으며, MFC(mass flow controller)에 의해 제어하였다.

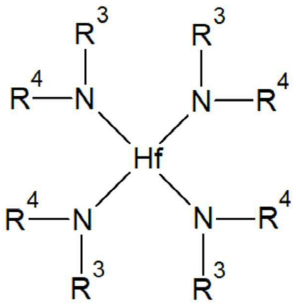
[0232] 한편, 영역-선택적 원자층 증착법은 박막 증착용 전구체를 이산화규소(SiO_2) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 4초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하고, 상대 반응물을 이산화규소(SiO_2) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 2초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하는 주기(cycle)로 수행하였다.

[0233] 또한, 영역-선택적 원자층 증착법의 주기는 2회, 10회, 25회, 50회 및 100회로 하여 각각 수행하였다.

[0235] **비교예 3 : 질화티타늄(TiN) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막 형성**

[0236] 영역-선택적 원자층 증착법(AS-ALD ; area selective atomic layer deposition)을 이용하여, 질화티타늄(TiN) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하였다. 이 때, 영역-선택적 원자층 증착법을 수행하는데 있어서, 박막 증착용 전구체로서 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 사용하였고, 상대 반응물로서 탈이온수(deionized water)을 사용하였다.

[0237] [화학식 2-1]

[0238] 

[0239] 상기 화학식 2-1에 있어서, R^3 및 R^4는 메틸기이다.

[0240] 구체적으로, 50℃의 내부온도를 유지하고, 박막 증착용 전구체를 보관하고 있는 스테인레스-스틸 케니스터(stainless-steel canister)와 22℃의 내부온도를 유지하고, 상대 반응물을 보관하고 있는 유리 케니스터(glass canister)를 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버(chamber)에 각각 연결하였고, 영역-선택적 원자층 증착법은 질화티타늄(TiN) 기판을 275℃로 가열시킨 상태에서 수행하였다. 또한, 영역-선택적 원자층 증착법은 퍼지(purge)를 위해 10 sccm의 유량으로 질소 가스(N_2 gas)가 사용되었으며, MFC(mass flow controller)에 의해 제어하였다.

[0241] 한편, 영역-선택적 원자층 증착법은 박막 증착용 전구체를 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 4초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하고, 상대 반응물을 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 2초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하는 주기(cycle)로 수행하였다.

[0242] 또한, 영역-선택적 원자층 증착법의 주기는 2회, 10회, 25회, 50회 및 100회로 하여 각각 수행하였다.

[0244] **실험예 4 : 영역-선택적 원자층 증착법 주기 횟수에 따른 선택도 측정**

[0245] 선택도는 성장 영역(GS ; growth area)과 비성장 영역(NGS ; non-growth area)의 원자 농도차이를 기반으로 하기 방정식 1로 계산하였다.

[0246] [방정식 1]

[0247] $$\text{선택도}(\%) = \frac{\text{Ø}_{GS} - \text{Ø}_{NGS}}{\text{Ø}_{GS} + \text{Ø}_{NGS}} \times 100$$

[0248] 상기 방정식 1에 있어서, Ø 는 원자 농도(atomic concentration)를 나타낸다.

[0249] 비교예 1에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 구리(Cu) 기판과 실시예 1에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 구리(Cu) 기판 사이의 영역-선택적 원자층 증착법 주기 횟수에 따른 균질 선택도(homogeneous selectivity)를 측정하여 도 8(=Cu w/ & w/o DES로 표시)에 나타내었다.

[0250] 도 8에서 확인할 수 있듯이, 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 구리(Cu) 기판 표면의 균질 선택도는 2회 주기에서 100%, 10회 주기에서 99.8%, 25회 주기에서 98%, 50회 주기에서 55%, 100회 주기에서 24.8%로 측정되었다.

[0251] 또한, 비교예 2에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 이산화규소(SiO_2) 기판과 실시예 2에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 이산화규소(SiO_2) 기판 사이의 영역-선택적 원자층 증착법 주기 횟수에 따른 균질 선택도를 측정하여 도 8(=SiO_2 w/ & w/o DES로 표시)에 나타내었다.

[0252] 또한, 비교예 3에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 질화티타늄(TiN) 기판과 실시예 3에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 질화티타늄(TiN) 기판 사이의 영역-선택적 원자층 증착법 주기 횟수에

따른 균질 선택도를 측정하여 도 8(=TiN w/ & w/o DES로 표시)에 나타내었다.

[0253] 도 8에서 확인할 수 있듯이, 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 이산화규소(SiO_2) 기판 표면의 균질 선택도는 2회 주기에서 61%, 10회 주기에서 27%, 25회 주기에서 19%, 50회 주기에서 9%, 100회 주기에서 6%로 측정되었다.

[0254] 또한, 비교예 3에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 질화티타늄(TiN) 기판과 실시예 3에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 질화티타늄(TiN) 기판 사이의 균질 선택도는 나타나지 않음을 확인할 수 있었다.

[0255] 이와 같은 결과로부터, 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 구리(Cu) 기판 표면 및 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 이산화규소(SiO_2) 기판 표면 모두 영역-선택적 원자층 증착법 주기 횟수가 증가함에 따라 균질 선택도가 감소하는 것을 확인할 수 있었고, 이 중 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 구리(Cu) 기판 표면이 더 나은 균질 선택도를 가짐을 확인할 수 있었다.

[0256] 한편, 실시예 1에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 구리(Cu) 기판과 실시예 2에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 이산화규소(SiO_2) 기판 사이의 영역-선택적 원자층 증착법 주기 횟수에 따른 이종 선택도(heterogeneous selectivity)를 측정하여 도 9(=b/w DES on Cn & SiO_2로 표시)에 나타내었다.

[0257] 또한, 실시예 2에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 이산화규소(SiO_2) 기판과 실시예 3에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 질화티타늄(TiN) 기판 사이의 영역-선택적 원자층 증착법 주기 횟수에 따른 이종 선택도(heterogeneous selectivity)를 측정하여 도 9(=b/w DES on Cn & TiN으로 표시)에 나타내었다.

[0258] 또한, 실시예 3에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 질화티타늄(TiN) 기판과 실시예 1에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 구리(Cu) 기판 사이의 영역-선택적 원자층 증착법 주기 횟수에 따른 이종 선택도(heterogeneous selectivity)를 측정하여 도 9(=b/w DES on SiO_2 & TiN으로 표시)에 나타내었다.

[0259] 도 9에서 확인할 수 있듯이, 실시예 1에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 구리(Cu) 기판과 실시예 2에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 이산화규소(SiO_2) 기판 사이의 영역-선택적 원자층 증착법 주기 횟수에 따른 이종 선택도는 2회 주기부터 25 주기까지 100%로 측정되었고, 50회 주기에서는 52.4%, 100회 주기에서는 47.6%로 측정되었다.

[0260] 또한, 실시예 2에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 이산화규소(SiO_2) 기판과 실시예 3에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 질화티타늄(TiN) 기판 사이의 영역-선택적 원자층 증착법 주기 횟수에 따른 이종 선택도는 2회 주기에서는 100%, 10회 주기에서는 99.2%, 25회 주기에서는 98.1%, 50회 주기에서는 31.7%, 100회 주기에서는 25.2%로 측정되었다.

[0261] 또한, 실시예 3에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 질화티타늄(TiN) 기판과 실시예 1에서 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하는 구리(Cu) 기판 사이의 영역-선택적 원자층 증착법 주기 횟수에 따른 이종 선택도는 2회 주기에서는 68.5%, 10회 주기에서는 42.1%, 25회 주기에서는 35.9%, 50회 주기에서는 25.8%, 100회 주기에서는 21.2%로 측정되었다.

[0263] **실험예 5 : 영역-선택적 원자층 증착법 주기 횟수에 따른 산화하프늄(HfO_2) 박막의 두께 측정**

[0264] 영역-선택적 원자층 증착법 주기 횟수에 따라, 실시예 1에서 구리(Cu) 기판 상에 형성된 산화하프늄(HfO_2) 박막의 두께(=HfO_2/DES/CuO로 표시), 실시예 2에서 이산화규소(SiO_2) 기판 상에 형성된 산화하프늄(HfO_2) 박막의 두께(=HfO_2/DES/SiO_2로 표시), 실시예 3에서 질화티타늄(TiN) 기판 상에 형성된 산화하프늄(HfO_2) 박막의 두께(=HfO_2/DES/TiN로 표시)를 각각 측정하여 도 10에 나타내었다.

[0265] 도 10에서 확인할 수 있듯이, 25회 주기까지 구리(Cu) 기판 상에서의 산화하프늄(HfO_2) 박막의 형성을 지연시키며, 25회 주기가 초과하면서 산화하프늄(HfO_2) 박막이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 결과를 통해, 구리(Cu) 기판 표면에 흡착된 유기티올 저분자 억제제에 의해 25회 주기까지는 산화하프늄(HfO_2) 박막이 형성되는 것을 지연시키며, 25회 주기가 초과하면서 이와 같은 지연 효과가 손실되는 것을 확인할 수 있었다.

[0266] 한편, 이산화규소(SiO_2) 기판 및 질화티타늄(TiN) 기판은 구리(Cu) 기판에서 발생하는 산화하프늄(HfO_2) 박막 형성 지연 현상이 관찰되지 않았으며, 이와 같은 산화하프늄(HfO_2) 박막 형성 지연 효과는 구리(Cu) 기판에서 가장 우수하고, 이산화규소(SiO_2) 기판 및 질화티타늄(TiN) 기판 순으로 관찰되었다. 특히, 질화티타늄(TiN) 기판에서는 산화하프늄(HfO_2) 박막 형성 지연 효과가 관찰되지 않았다.

[0267] 구체적으로, 실시예 1에서 구리(Cu) 기판 상에 형성되는 산화하프늄(HfO_2) 박막의 두께는 2회 주기에서 0nm, 10회 주기에서 0nm, 25회 주기에서 0nm, 50회 주기에서 2.95nm, 100회 주기에서 5.91nm로 측정되었다.

[0268] 또한, 실시예 2에서 이산화규소(SiO_2) 기판 상에 형성되는 산화하프늄(HfO_2) 박막의 두께는 2회 주기에서 0.35nm, 10회 주기에서 1.37nm, 25회 주기에서 2.43nm, 50회 주기에서 5.56nm, 100회 주기에서 9.90nm로 측정되었다.

[0269] 또한, 실시예 3에서 질화티타늄(TiN) 기판 상에 형성되는 산화하프늄(HfO_2) 박막의 두께는 2회 주기에서 2.43nm, 10회 주기에서 4.25nm, 25회 주기에서 5.16nm, 50회 주기에서 9.43nm, 100회 주기에서 16.66nm로 측정되었다.

[0271] **제조예 1 : 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막 형성**

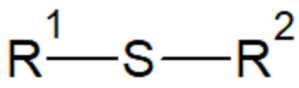
[0272] (1) 드롭 캐스팅(drop castong)법을 이용하여, 질화티타늄(TiN) 기판 상에 이산화규소(SiO_2) 패턴을 형성하였다. 이 때, 이산화규소(SiO_2) 패턴은 이산화규소(SiO_2) 분말이 50㎖의 에탄올에 분산된 0.1M 용액을 사용하여 형성하였고, 이산화규소(SiO_2) 패턴 형성 후에 남아있는 용액은 22℃에서 기화시켰다.

[0273] (2) 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 아세톤(acetone), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 및 탈이온수(deionized water) 순으로 순차적으로 10분동안 초음파 세척하였다.

[0274] (3) 세척한 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 질소 가스(N_2 gas)로 건조한 후, 내부 온도가 400℃이고, 진공 최저 압력(vacuum base pressure) 조건을 가지는 챔버(chamber) 내부에 투입하여 10분동안 유지하였다.

[0275] (4) 25℃의 내부온도를 유지하고, 유기티올 저분자 억제제를 보관하고 있는 스테인레스-스틸 케니스터(stainless-steel canister)를 준비하였다. 이 때, 유기티올 저분자 억제제로서 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하였다.

[0276] [화학식 1]

[0277] 

[0278] 상기 화학식 1에 있어서, R^1 및 R^2는 에틸기이다.

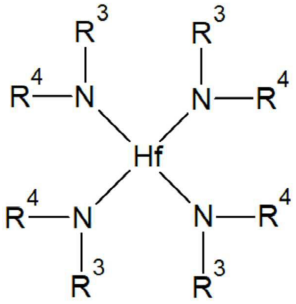
[0279] (5) 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 노출(exposure)될 수 있도록, 상기 스테인레스-스틸 케니스터와 상기 기판을 연결하였다.

[0280] (6) 질소 가스(N_2 gas)을 이용하여 상기 챔버를 퍼지(purge)시키고, 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서, 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 30초 동안 노출시켰다.

[0281] (7) 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 노출시킨 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 25℃의 온도로 냉각하였다.

[0282] (8) 영역-선택적 원자층 증착법(AS-ALD ; area selective atomic layer deposition)을 이용하여, 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하였다. 이 때, 영역-선택적 원자층 증착법을 수행하는데 있어서, 박막 증착용 전구체로서 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 사용하였고, 상대 반응물로서 탈이온수(deionized water)을 사용하였다.

[0283] [화학식 2-1]

[0284] 

[0285] 상기 화학식 2-1에 있어서, R^3 및 R^4는 메틸기이다.

[0286] 구체적으로, 50℃의 내부온도를 유지하고, 박막 증착용 전구체를 보관하고 있는 스테인레스-스틸 케니스터(stainless-steel canister)와 22℃의 내부온도를 유지하고, 상대 반응물을 보관하고 있는 유리 케니스터(glass canister)를 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버(chamber)에 각각 연결하였고, 영역-선택적 원자층 증착법은 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 275℃로 가열시킨 상태에서 수행하였다. 또한, 영역-선택적 원자층 증착법은 퍼지(purge)를 위해 10 sccm의 유량으로 질소 가스(N_2 gas)가 사용되었으며, MFC(mass flow controller)에 의해 제어하였다.

[0287] 한편, 영역-선택적 원자층 증착법은 박막 증착용 전구체를 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 4초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하고, 상대 반응물을 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 2초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하는 주기(cycle)로 수행하였다. 또한, 영역-선택적 원자층 증착법의 주기는 10회 수행하였다.

[0289] **제조예 2 : 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막 형성**

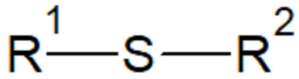
[0290] (1) 드롭 캐스팅(drop castong)법을 이용하여, 질화티타늄(TiN) 기판 상에 구리(Cu) 패턴을 형성하였다. 이 때, 구리(Cu) 패턴은 구리(Cu) 분말이 50㎖의 에탄올에 분산된 0.1M 용액을 사용하여 형성하였고, 구리(Cu) 패턴 형성 후에 남아있는 용액은 22℃에서 기화시켰다.

[0291] (2) 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 아세톤(acetone), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 및 탈이온수(deionized water) 순으로 순차적으로 10분동안 초음파 세척하였다.

[0292] (3) 세척한 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 질소 가스(N_2 gas)로 건조한 후, 내부 온도가 400℃이고, 진공 최저 압력(vacuum base pressure) 조건을 가지는 챔버(chamber) 내부에 투입하여 10분동안 유지하였다.

[0293] (4) 25℃의 내부온도를 유지하고, 유기티올 저분자 억제제를 보관하고 있는 스테인레스-스틸 케니스터(stainless-steel canister)를 준비하였다. 이 때, 유기티올 저분자 억제제로서 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하였다.

[0294] [화학식 1]

[0295] 

[0296] 상기 화학식 1에 있어서, R^1 및 R^2는 에틸기이다.

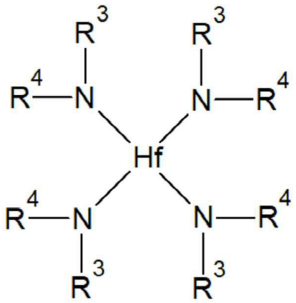
[0297] (5) 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 노출(exposure)될 수 있도록, 상기 스테인레스-스틸 케니스터와 상기 기판을 연결하였다.

[0298] (6) 질소 가스(N_2 gas)을 이용하여 상기 챔버를 퍼지(purge)시키고, 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서, 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 30초 동안 노출시켰다.

[0299] (7) 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 노출시킨 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 25℃의 온도로 냉각하였다.

[0300] (8) 영역-선택적 원자층 증착법(AS-ALD ; area selective atomic layer deposition)을 이용하여, 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하였다. 이 때, 영역-선택적 원자층 증착법을 수행하는데 있어서, 박막 증착용 전구체로서 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 사용하였고, 상대 반응물로서 탈이온수(deionized water)을 사용하였다.

[0301] [화학식 2-1]

[0302] 

[0303] 상기 화학식 2-1에 있어서, R^3 및 R^4는 메틸기이다.

[0304] 구체적으로, 50℃의 내부온도를 유지하고, 박막 증착용 전구체를 보관하고 있는 스테인레스-스틸 케니스터(stainless-steel canister)와 22℃의 내부온도를 유지하고, 상대 반응물을 보관하고 있는 유리 케니스터(glass canister)를 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버(chamber)에 각각 연결하였고, 영역-선택적 원자층 증착법은 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 275℃로 가열시킨 상태에서 수행하였다. 또한, 영역-선택적 원자층 증착법은 퍼지(purge)를 위해 10 sccm의 유량으로 질소 가스(N_2 gas)가 사용되었으며, MFC(mass flow controller)에 의해 제어하였다.

[0305] 한편, 영역-선택적 원자층 증착법은 박막 증착용 전구체를 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 4초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하고, 상대 반응물을 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 2초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하는 주기(cycle)로 수행하였다. 또한, 영역-선택적 원자층 증착법의 주기는 10회 수행하였다.

[0307] **비교제조예 1 : 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막 형성**

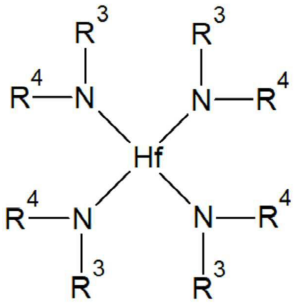
[0308] (1) 드롭 캐스팅(drop castong)법을 이용하여, 질화티타늄(TiN) 기판 상에 이산화규소(SiO_2) 패턴을 형성하였다. 이 때, 이산화규소(SiO_2) 패턴은 이산화규소(SiO_2) 분말이 50㎖의 에탄올에 분산된 0.1M 용액을 사용하여 형성하였고, 이산화규소(SiO_2) 패턴 형성 후에 남아있는 용액은 22℃에서 기화시켰다.

[0309] (2) 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 아세톤(acetone), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 및 탈이온수(deionized water) 순으로 순차적으로 10분동안 초음파 세척하였다.

[0310] (3) 세척한 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 질소 가스(N_2 gas)로 건조한 후, 내부 온도가 25℃인 챔버(chamber) 내부에 투입하여 10분동안 유지하였다.

[0311] (4) 영역-선택적 원자층 증착법(AS-ALD ; area selective atomic layer deposition)을 이용하여, 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하였다. 이 때, 영역-선택적 원자층 증착법을 수행하는데 있어서, 박막 증착용 전구체로서 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 사용하였고, 상대 반응물로서 탈이온수(deionized water)을 사용하였다.

[0312] [화학식 2-1]

[0313] 

[0314] 상기 화학식 2-1에 있어서, R^3 및 R^4는 메틸기이다.

[0315] 구체적으로, 50℃의 내부온도를 유지하고, 박막 증착용 전구체를 보관하고 있는 스테인레스-스틸 케니스터(stainless-steel canister)와 22℃의 내부온도를 유지하고, 상대 반응물을 보관하고 있는 유리 케니스터(glass canister)를 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버(chamber)에 각각 연결하였고, 영역-선택적 원자층 증착법은 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 275℃로 가열시킨 상태에서 수행하였다. 또한, 영역-선택적 원자층 증착법은 퍼지(purge)를 위해 10 sccm의 유량으로 질소 가스(N_2 gas)가 사용되었으며, MFC(mass flow controller)에 의해 제어하였다.

[0316] 한편, 영역-선택적 원자층 증착법은 박막 증착용 전구체를 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 4초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하고, 상대 반응물을 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 2초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하는 주기(cycle)로 수행하였다. 또한, 영역-선택적 원자층 증착법의 주기는 10회 수행하였다.

[0318] **비교제조예 2 : 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막 형성**

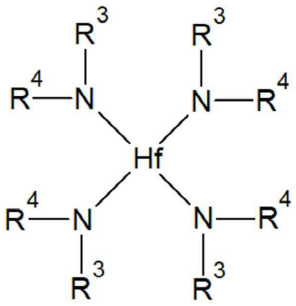
[0319] (1) 드롭 캐스팅(drop castong)법을 이용하여, 질화티타늄(TiN) 기판 상에 구리(Cu) 패턴을 형성하였다. 이 때, 구리(Cu) 패턴은 구리(Cu) 분말이 50㎖의 에탄올에 분산된 0.1M 용액을 사용하여 형성하였고, 구리(Cu) 패턴 형성 후에 남아있는 용액은 22℃에서 기화시켰다.

[0320] (2) 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 아세톤(acetone), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 및 탈이온수(deionized water) 순으로 순차적으로 10분동안 초음파 세척하였다.

[0321] (3) 세척한 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 질소 가스(N_2 gas)로 건조한 후, 내부 온도가 25℃인 챔버(chamber) 내부에 투입하여 10분동안 유지하였다.

[0322] (4) 영역-선택적 원자층 증착법(AS-ALD ; area selective atomic layer deposition)을 이용하여, 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하였다. 이 때, 영역-선택적 원자층 증착법을 수행하는데 있어서, 박막 증착용 전구체로서 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 사용하였고, 상대 반응물로서 탈이온수(deionized water)을 사용하였다.

[0323] [화학식 2-1]



[0324]

[0325] 상기 화학식 2-1에 있어서, R^3 및 R^4는 메틸기이다.

[0326] 구체적으로, 50℃의 내부온도를 유지하고, 박막 증착용 전구체를 보관하고 있는 스테인레스-스틸 케니스터(stainless-steel canister)와 22℃의 내부온도를 유지하고, 상대 반응물을 보관하고 있는 유리 케니스터(glass canister)를 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버(chamber)에 각각 연결하였고, 영역-선택적 원자층 증착법은 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 275℃로 가열시킨 상태에서 수행하였다. 또한, 영역-선택적 원자층 증착법은 퍼지(purge)를 위해 10 sccm의 유량으로 질소 가스(N_2 gas)가 사용되었으며, MFC(mass flow controller)에 의해 제어하였다.

[0327] 한편, 영역-선택적 원자층 증착법은 박막 증착용 전구체를 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 4초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하고, 상대 반응물을 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 2초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하는 주기(cycle)로 수행하였다. 또한, 영역-선택적 원자층 증착법의 주기는 10회 수행하였다.

[0329] **실험예 6 : FE-SEM 분석**

[0330] 제조예 1의 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판에 대해 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM ; field-emission scanning electron microscopy)을 사용한 분석을 수행하여 도 11의 (a)에 나타내었고, 비교제조예 1의 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판에 대해 전계 방출 주사 전자 현미경을 사용한 분석을 수행하여 도 11의 (b)에 나타내었으며, 제조예 2의 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판에 대해 전계 방출 주사 전자 현미경을 사용한 분석을 수행하여 도 11의 (c)에 나타내었고, 비교제조예 2의 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판에 대해 전계 방출 주사 전자 현미경을 사용한 분석을 수행하여 도 11의 (d)에 나타내었다. 분석 장비로서, JEOL JSM-7800F 장비(JEOL Ltd.)를 이용하였다.

[0331] 도 11의 (a)와 도 11의 (b)의 비교를 통해 확인할 수 있듯이, 비교제조예 1의 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판이 제조예 1의 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판보다 이산화규소(SiO_2) 입자의 거칠기(roughness)가 더 큰 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 산화하프늄(HfO_2) 박막은 비교제조예 1의 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판 표면에 더욱 두껍게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 제조예 1의 이산화규소(SiO_2) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판은 흡착된 유기티올 저분자 억제제에 의해 산화하프늄(HfO_2) 박막 형성이 억제되었음을 확인할 수 있었다.

[0332] 또한, 도 11의 (c)와 도 11의 (d)의 비교를 통해 확인할 수 있듯이, 비교제조예 2의 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판이 제조예 2의 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판보다 구리(Cu) 입자의 거칠기(roughness)가 더 큰 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 산화하프늄(HfO_2) 박막은 비교제조예 2의 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판 표면에 더욱 두껍게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 제조예 2의 구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판은 흡착된 유기티올 저분자 억제제에 의해 산화하프늄(HfO_2) 박막 형성이 억제되었음을 확인할 수 있었다.

[0334] **제조예 3 : 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막 형성**

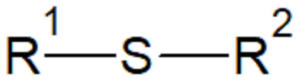
[0335] (1) 드롭 캐스팅(drop castong)법을 이용하여, 질화티타늄(TiN) 기판 상에 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴을 형성하였다. 이 때, 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴은 이산화규소(SiO_2) 분말 및 구리(Cu) 분말이 50㎖의 에탄올에 분산된 0.1M 용액을 사용하여 형성하였고, 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴 형성 후에 남아있는 용액은 22℃에서 기화시켰다.

[0336] (2) 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 아세톤(acetone), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 및 탈이온수(deionized water) 순으로 순차적으로 10분동안 초음파 세척하였다.

[0337] (3) 세척한 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 질소 가스(N_2 gas)로 건조한 후, 내부 온도가 400℃이고, 진공 최저 압력(vacuum base pressure) 조건을 가지는 챔버(chamber) 내부에 투입하여 10분동안 유지하였다.

[0338] (4) 25℃의 내부온도를 유지하고, 유기티올 저분자 억제제를 보관하고 있는 스테인레스-스틸 케니스터(stainless-steel canister)를 준비하였다. 이 때, 유기티올 저분자 억제제로서 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하였다.

[0339] [화학식 1]

[0340] 

[0341] 상기 화학식 1에 있어서, R^1 및 R^2는 에틸기이다.

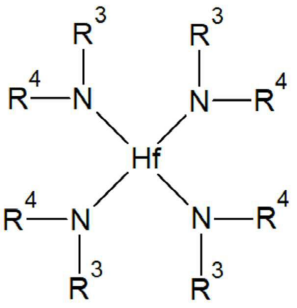
[0342] (5) 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 노출(exposure)될 수 있도록, 상기 스테인레스-스틸 케니스터와 상기 기판을 연결하였다.

[0343] (6) 질소 가스(N_2 gas)을 이용하여 상기 챔버를 퍼지(purge)시키고, 챔버 내부 온도를 400℃로 유지한 상태에서, 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 30초 동안 노출시켰다.

[0344] (7) 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 노출시킨 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 25℃의 온도로 냉각하였다.

[0345] (8) 영역-선택적 원자층 증착법(AS-ALD ; area selective atomic layer deposition)을 이용하여, 유기티올 저분자 억제제에 노출시킨 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판 상에 산화하프늄(HfO_2) 박막을 형성하였다. 이 때, 영역-선택적 원자층 증착법을 수행하는데 있어서, 박막 증착용 전구체로서 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 사용하였고, 상대 반응물로서 탈이온수(deionized water)을 사용하였다.

[0346] [화학식 2-1]

[0347] 

[0348] 상기 화학식 2-1에 있어서, R^3 및 R^4는 메틸기이다.

[0349] 구체적으로, 50℃의 내부온도를 유지하고, 박막 증착용 전구체를 보관하고 있는 스테인레스-스틸 케니스터

(stainless-steel canister)와 22℃의 내부온도를 유지하고, 상대 반응물을 보관하고 있는 유리 케니스터(glass canister)를 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버(chamber)에 각각 연결하였고, 영역-선택적 원자층 증착법은 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 275℃로 가열시킨 상태에서 수행하였다. 또한, 영역-선택적 원자층 증착법은 퍼지(purge)를 위해 10 sccm의 유량으로 질소 가스(N_2 gas)가 사용되었으며, MFC(mass flow controller)에 의해 제어하였다.

[0350] 한편, 영역-선택적 원자층 증착법은 박막 증착용 전구체를 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 4초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하고, 상대 반응물을 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판을 포함하는 챔버에 투입하여 2초 동안 노출시킨 다음, 60초 동안 퍼지하는 주기(cycle)로 수행하였다.

[0351] 또한, 영역-선택적 원자층 증착법의 주기는 10회 및 25회로 하여 각각 수행하였다.

[0353] **실험예 7 : AES 분석**

[0354] 제조예 3의 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴이 형성된 질화티타늄(TiN) 기판에 대해 오제전자분광법(AES ; Auger electron spectroscopy)을 통한 분석을 수행하여 도 12에 나타내었다. 분석 장비로서 PHI 700TM 장비(Scanning Auger Nanoprobe)를 이용하였고, 라인 스캔(Line scan) 및 매핑(mapping) 방법은 빔 크키가 20nm이고, 분석 영역이 $20\times20\mu m^2$인 2점 스캔을 기반으로 하였다.

[0355] 도 12의 (a) 및 (d)는 맵핑 프로파일(mapping profile) 및 라인 스캔(line scan)을 위한 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴의 AES 이미지이다. 또한, 도 12의 (b)는 영역-선택적 원자층 증착법을 10회 주기로 수행한 후의 맵핑 프로파일이고, 도 12의 (e)는 영역-선택적 원자층 증착법을 25회 주기로 수행한 후의 맵핑 프로파일이다. 또한, 도 12의 (c)는 영역-선택적 원자층 증착법을 10회 주기로 수행한 후의 라인 스캔이고, 도 12의 (f)는 영역-선택적 원자층 증착법을 25회 주기로 수행한 후의 라인 스캔이다.

[0356] 도 12의 (b)는 빨간색(Red) 산소(O), 녹색(green) 구리(Cu) 및 파란색(blue) 하프늄(Hf)의 RGB 오버레이가 있는 매핑 프로파일이 표시되며, 보라색(purple) 패치 사이에 구리(Cu) 패치가 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 보라색 패치는 이산화규소(SiO_2) 및 산화하프늄(HfO_2)에서 나오는 산소(O)가 파란색의 하프늄(Hf)과 겹치는 것을 나타낸다. 이는 패턴의 구리(Cu) 라인에 산화하프늄(HfO_2)은 존재하지 않는 것으로 보이며, 이와 같은 결과를 통해, 영역-선택적 원자층 증착법을 10회 주기로 수행한 후에는 이산화규소(SiO_2)에 대한 구리(Cu)의 완전한 차단 선택성(blocking selectivity)을 보임을 확인할 수 있었다.

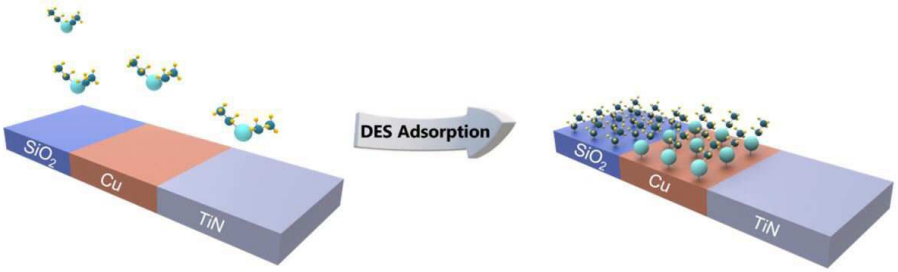
[0357] 도 12의 (c)는 동일한 패턴에 대한 라인 스캔을 보여주는데, 구리 프로파일(Cu profile)에서 하프늄(Hf) 농도가 관찰되지 않고, 산화물 프로파일(oxide profile)만 관찰되었다. 이산화규소(SiO_2) 라인에는 이산화규소(SiO_2)에 포함되어 있는 산화물과, 산화하프늄(HfO_2)에 포함되어 있는 산화물이 있으므로, 이산화규소(SiO_2) 라인에서 더 큰 산소(O) 강도가 관찰되었다.

[0358] 한편, 도 12의 (e) 및 (f)에서는 구리(Cu) 라인에서 하프늄(Hf)이 관찰되었다. 이와 같은 결과는 구리(Cu) 라인에 하프늄(Hf) 차단 특성이 있고, 원자층 증착을 방해하는 것을 확인할 수 있었다. 도 12의 (e)에서 여전히 녹색의 작은 패치를 관찰하 수 있는데, 이는 구리(Cu)의 작은 패치가 아직 산화하프늄(HfO_2)을 덮지 않았음을 나타낸다. 도 12의 (f)에서 스캔된 영역 전체에 하프늄(Hf)이 존재하는 것을 볼 수 있지만, 여전히 이산화규소(SiO_2) 라인에서 더 높은 하프늄(Hf) 농도가 관찰되었다.

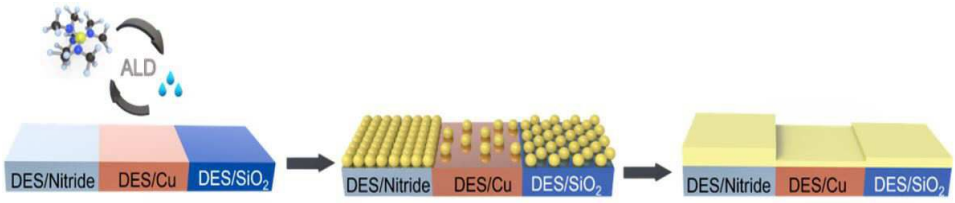
[0359] 결론적으로, AES 분석을 통해서, 유기티올 저분자 억제제는 이산화규소(SiO_2)-구리(Cu) 패턴에서 영역-선택적 원자층 증착법의 10회 주기까지는 구리(Cu)를 효과적으로 차단함을 확인할 수 있었다.

도면

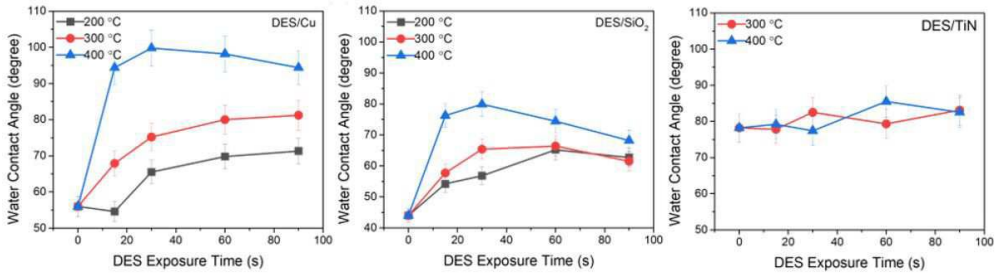
도면1



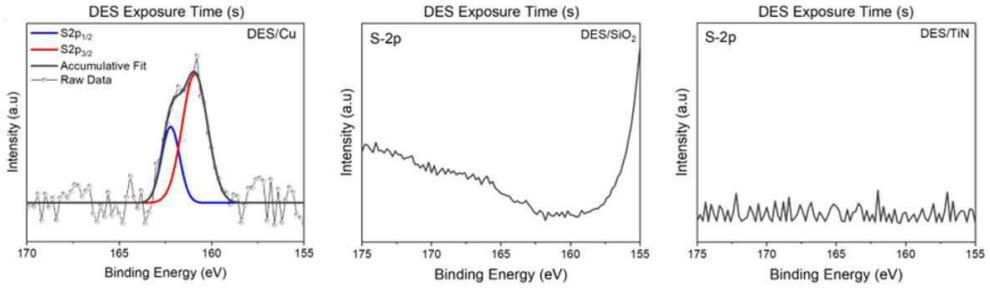
도면2



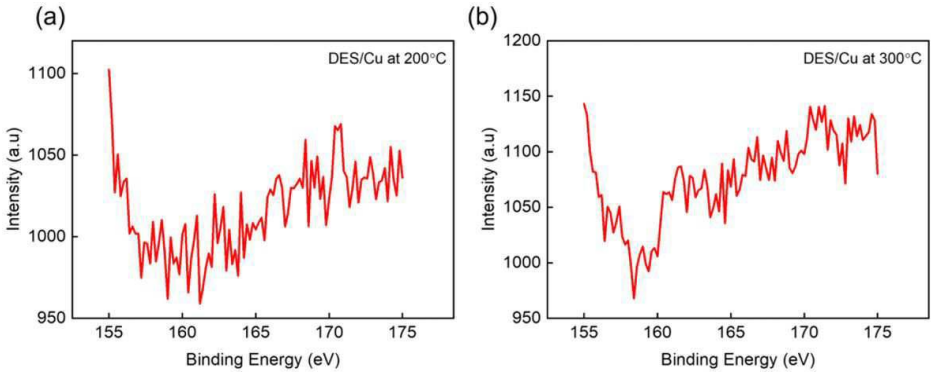
도면3



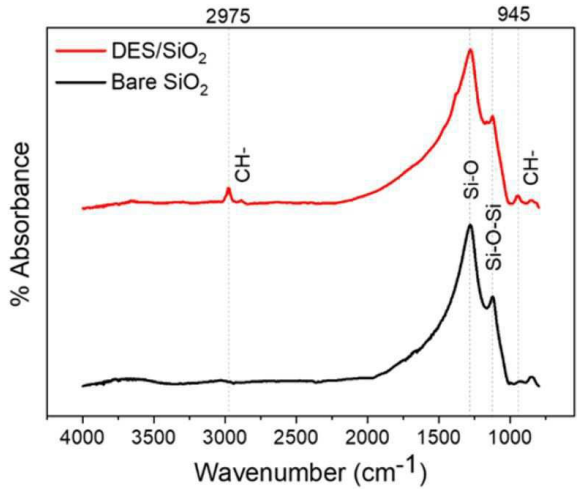
도면4



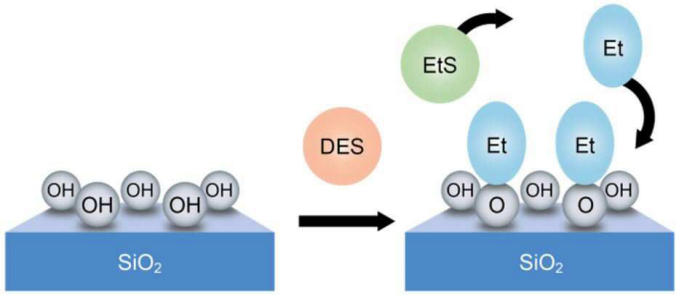
도면5


(a)
DES/Cu at 200°C
Intensity (a.u)
1100
1050
1000
950
155
160
165
170
175
Binding Energy (eV)
(b)
DES/Cu at 300°C
Intensity (a.u)
1200
1150
1100
1050
1000
950
155
160
165
170
175
Binding Energy (eV)

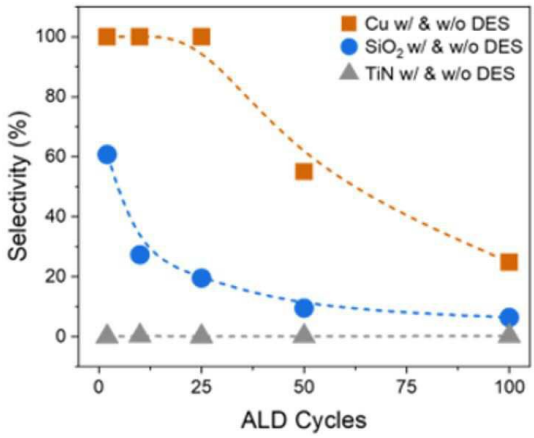
도면6


2975
945
DES/SiO2
Bare SiO2
CH-
Si-O
Si-O-Si
CH-
% Absorbance
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
Wavenumber (cm-1)

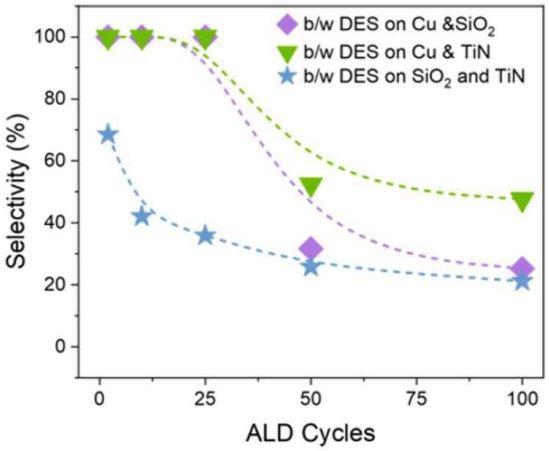
도면7


EtS
Et
DES
Et
Et
OH
OH
OH
OH
OH
OH
O
OH
O
OH
SiO2
SiO2

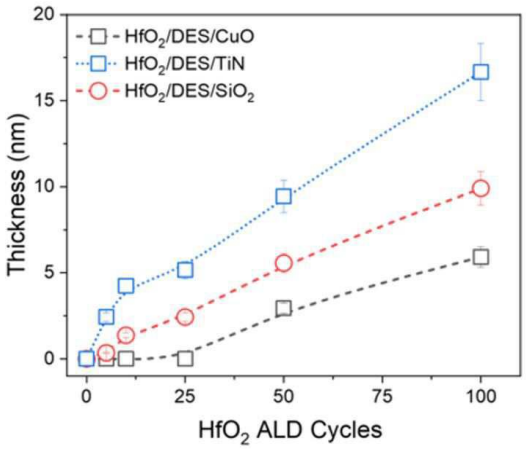
도면8


Cu w/ & w/o DES
SiO2 w/ & w/o DES
TiN w/ & w/o DES
Selectivity (%)
ALD Cycles
0
20
40
60
80
100
0
25
50
75
100

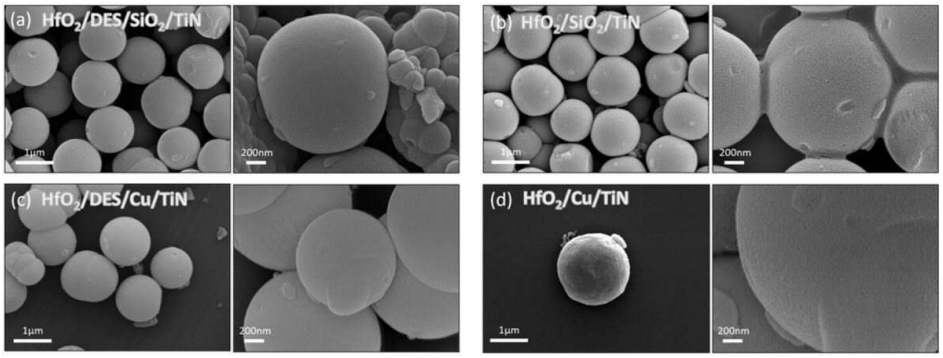
도면9


b/w DES on Cu &SiO2
b/w DES on Cu & TiN
b/w DES on SiO2 and TiN
Selectivity (%)
ALD Cycles
0
20
40
60
80
100
0
25
50
75
100

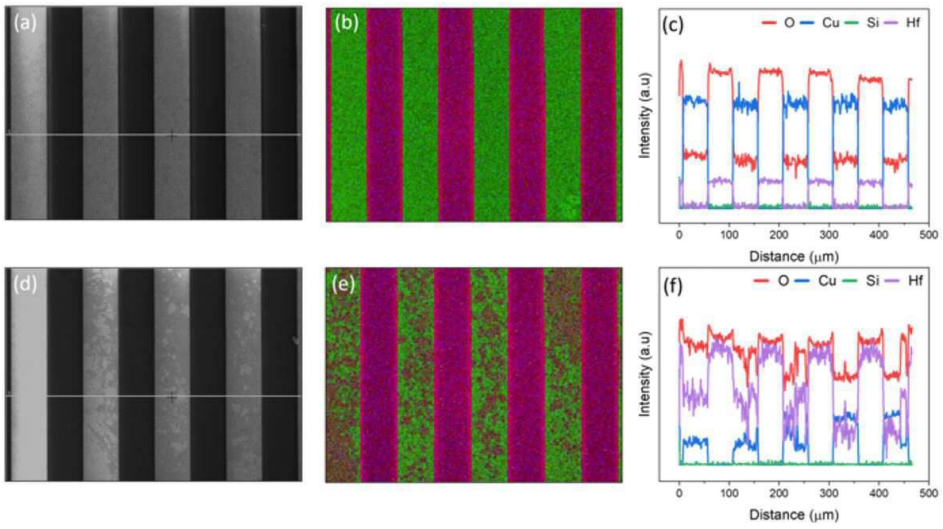
도면10


HfO2/DES/CuO
HfO2/DES/TiN
HfO2/DES/SiO2
Thickness (nm)
HfO2 ALD Cycles
0
5
10
15
20
0
25
50
75
100

도면11


(a) HfO2/DES/SiO2/TiN
(b) HfO2/SiO2/TiN
(c) HfO2/DES/Cu/TiN
(d) HfO2/Cu/TiN
1μm
200nm

도면12


(a)
(b)
(c)
O Cu Si Hf
Intensity (a.u)
0 100 200 300 400 500
Distance (μm)
(d)
(e)
(f)
O Cu Si Hf
Intensity (a.u)
0 100 200 300 400 500
Distance (μm)