



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월18일  
(11) 등록번호 10-1224316  
(24) 등록일자 2013년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07F 1/08* (2006.01) *C23C 16/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7027596

(22) 출원일자(국제) 2005년03월14일  
심사청구일자 2010년03월15일

(85) 번역문제출일자 2006년12월28일

(65) 공개번호 10-2007-0029758

(43) 공개일자 2007년03월14일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/008416

(87) 국제공개번호 WO 2006/009590  
국제공개일자 2006년01월26일

(30) 우선권주장

(73) 특허권자  
어드밴스드 테크놀러지 머티리얼즈, 인코포레이터  
드  
미국 코네티컷 06810 댄버리 코머스 드라이브 7

(72) 발명자  
주, 총임  
미국, 코네티컷 06776, 뉴 밀포드, 헤더 코트 8  
보로비크, 알렉산더  
미국, 뉴욕 10523 앤스포드, 노브힐 드라이브 104  
바움, 토마스, 에이치  
미국, 코네티컷 06812, 뉴 페어필드, 한돌 랜 2

(74) 대리인  
제익특허법의 작성구

(56) 선행기술조사문헌  
WO2004046417 A2  
*Macromolecules*, 1997, 30 (11), pp 3159-3163  
전체 청구항 수 : 총 14 항

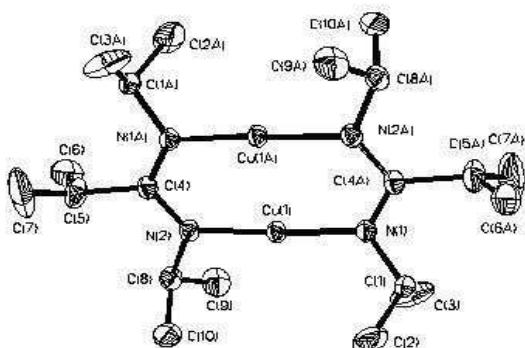
심사관 : 김수미

(54) 박명의 명칭 구리 박막의 중창 전구체로서 유통학 구리 (1) 화합물

(57) 요약

본 발명은 반도체 장치의 제조에서 구리 박막을 형성하기 위한 구리(I) 아미디네이트 전구체, 및 화학적 기상 증착 또는 원자층 증착 공정을 사용하여 기판 상에 구리(I) 아미디네이트 전구체를 증착하는 방법에 관한 것이다.

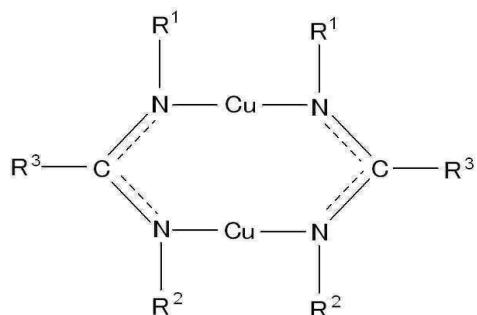
대표도 - 도3



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식의 구리 전구체 화합물을 포함하는 조성물:



상기 식에서,

$R^1$  및  $R^2$ 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 시클로알킬, 아릴 및 실릴 기의 히드로카르빌 유도체로 구성된 그룹에서 선택되고;

$R^3$ 은 NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>이고, 여기서 R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 시클로알킬, 아릴 및 실릴 기의 히드로카르빌 유도체로 구성된 그룹에서 선택된다.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

구리 전구체 화합물이 구리(I) 2-디메틸아미노-1,3-디이소프로필아미디네이트인, 조성물.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

알칸, 아릴, 아민 및 아미드 용매중에서 선택된 용매를 포함하는 조성물.

### 청구항 4

(a) 제1항 또는 제2항의 조성물을 휘발시켜 전구체 증기를 형성하는 단계; 및

(b) 상기 전구체 증기를 승온 기상 분해 조건 하에서 기판과 접촉시켜 기판 상에 구리를 증착시키는 단계를 포함하는, 기판 상에 구리를 증착시키는 방법.

### 청구항 5

제4항에 있어서,

접촉이 화학적 기상 증착 또는 원자 총 증착을 포함하는, 방법.

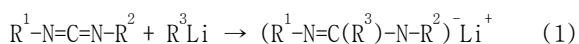
### 청구항 6

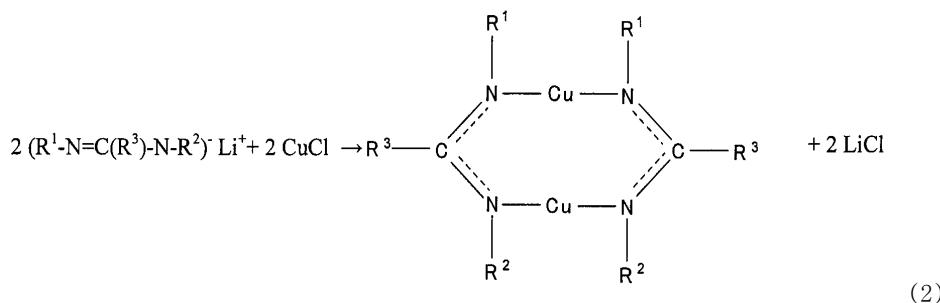
제4항에 있어서,

구리의 증착이 마이크로전자 장치의 제조 동안 수행되는, 방법.

### 청구항 7

하기 반응식 (1) 및 (2)를 포함하는 화학적 합성에 의해 제1항의 구리 전구체 화합물을 제조하는 방법:





상기 식에서,

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 은 제1항에 정의된 바와 같다.

#### 청구항 8

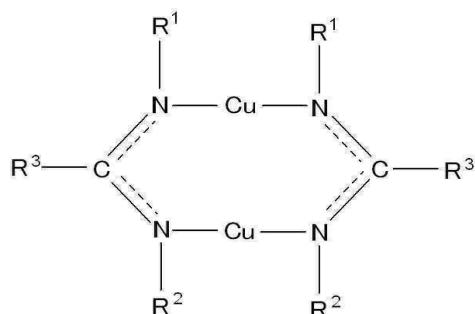
제4항에 있어서,

기판이 탄탈륨 또는 탄탈륨-합유 층인, 방법.

#### 청구항 9

제4항에 있어서,

화합물이 하기 화학식을 갖는, 방법:



상기 식에서,

$\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로  $\text{C}_1-\text{C}_6$  알킬이고;

$\text{R}^3$ 은  $\text{NR}^4\text{R}^5$ 이고, 여기서  $\text{R}^4$  및  $\text{R}^5$ 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로  $\text{C}_1-\text{C}_6$  알킬에서 선택된다.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

물, 물-발생 화합물, 환원제 및 이의 조합으로 구성된 그룹에서 선택된 애쥬번트(adjuvant)를 추가로 포함하는 조성물.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

애쥬번트가 물 또는 환원제인, 조성물.

#### 청구항 12

삭제

#### 청구항 13

제10항에 있어서,

구리 전구체 화합물이 구리(I) 2-디메틸아미노-1,3-디이소프로필아미디네이트인, 조성물.

#### 청구항 14

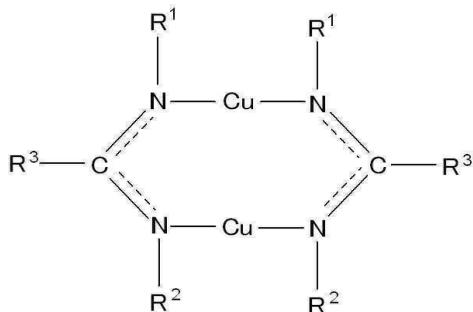
제8항에 있어서,

구리 전구체 화합물이 구리(I) 2-디메틸아미노-1,3-디이소프로필아미디네이트인, 방법.

#### 청구항 15

구리의 기상 증착을 포함하고, 하기 화학식의 구리 전구체를 포함하는 구리 전구체 조성물을 이용함을 포함하되,

상기 기상 증착이 고체 전달 또는 액체 전달을 포함하고, 상기 기상 증착이 액체 전달을 포함하는 경우, 구리 전구체 조성물이 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> 알칸 용매, 아민 및 아미드로 구성된 그룹에서 선택된 용매를 포함하는 용매 매질에서 상기 구리 전구체를 포함하는, 마이크로전자 장치 구조의 제조 방법:



상기 식에서,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 시클로알킬, 아릴 및 실릴 기의 히드로카르빌 유도체로 구성된 그룹에서 선택되고;

R<sup>3</sup>은 NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>이고, 여기서 R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 시클로알킬, 아릴 및 실릴 기의 히드로카르빌 유도체로 구성된 그룹에서 선택된다.

#### 청구항 16

삭제

#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

삭제

#### 청구항 19

삭제

#### 청구항 20

삭제

#### 청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

**명세서****기술분야**

[0001] 본 발명은 신규한 구리(I) 아미디네이트 및 이의 합성, 및 신규한 구리 전구체를 사용하여 마이크로전자 장치 구조에서 구리 회로를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0002] 삭제

[0003]

**배경기술**

[0004] 구리는 이의 낮은 저항, 낮은 접촉 저항, 및 RC 시간 지연의 단축을 통해 장치 성능을 향상시킬 수 있는 능력 때문에, 매우 큰 규모의 집적 회로(VLSI) 장치의 금속화에 바람직한 금속으로 부각되어 왔다. 구리 금속화는 마이크로전자 칩, 박막 리코딩 헤드 및 패키징 요소를 제조하기 위해 많은 반도체 장치 제조업자에 의해 채택되어 왔다.

[0005] 삭제

[0006] 구리의 화학적 기상 증착(CVD)은 금속화를 위한 균일한 커버리지(coverage)를 제공한다. 변형된 CVD 공정인 원자층 증착(ALD) 또한 구리 시드 층에 결정적인 균일한 커버리지를 제공한다. 액체 CVD 전구체 및/또는 용매에 용해된 고체 전구체들은 CVD 또는 ALD 기화기 유닛 내로 전구체를 직접 주입 및/또는 액체 전달하는 것을 가능케 한다. 정확하고 정밀한 전달율은 체적 계량을 통해 얻어져 VLSI 장치의 CVD 또는 ALD 금속화 과정 동안 재현성이 달성될 수 있다.

[0007] (*hfac*)Cu(MHY), (*hfac*)Cu(3-헥신), (*hfac*)Cu(DMCOD) 및 (*hfac*)Cu(VTMS)(여기서 *hfac*는 1,1,1,5,5-헥사플루오로아세틸아세토나토이고, HY는 2-메틸-1-헥센-3-인이고, DMCOD는 디메틸시클로옥타디엔이고, VTMS는 비닐트리메틸실란이다)을 포함하는 다수의 불소 및/또는 산소-함유 구리 CVD 전구체가 상업적으로 이용될 수 있다.

[0008] 집적 회로 제조에서 구리 금속화는, 집적 회로의 다른 부분과 구리층의 상호 작용에 의해 발생할 수 있는 해로운 영향을 방지하기 위해, 전형적으로 구리층과 그 밑에 있는 구조 사이에 장벽 층을 이용한다. 금속, 금속 니트리드, 금속 실리시드 및 금속 실리콘 니트리드를 포함하는 물질을 포함하는 광범위한 범위의 장벽 물질이 통상적으로 이용된다. 바람직한 장벽 물질은 티타늄 니트리드, 티타늄 실리시드, 탄탈륨 니트리드, 탄탈륨 실리시드, 탄탈륨 실리콘 니트리드, 니오븀 니트리드, 니오븀 실리콘 니트리드, 텉스텐 니트리드 및 텉스텐 실리시드를 포함한다. (*hfac*)CuL 유형 전구체를 구리 금속화에 이용하는 경우, 계면층이 장벽 층과 구리층 사이에 형성되고, 이는 낮은 접착력 및 높은 접촉 저항을 갖는 금속화를 야기한다.

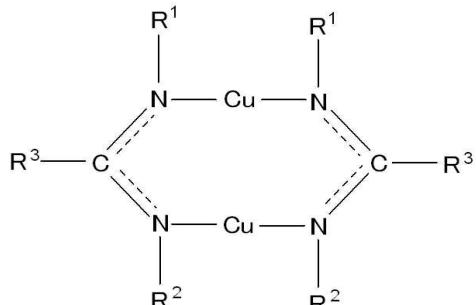
[0009] (*hfac*)CuL 구리 전구체를 사용할 경우, 산소- 및/또는 불소-함유 계면층의 형성에 부수적인 열약한 접착성 및 매우 높은 접촉 저항이라는 단점은 산소와 불소를 모두 함유하는 *hfac* 리간드에 기인한다. 상기 단점을 극복하기 위하여, 감소된 옥시/플루오로 함량을 갖는 구리 전구체를 제공하는 것은 당해 기술분야에서 중요한 진전일 것이다. 무-산소 특성의 구리 전구체를 제공하는 것이 특히 유리할 것이다.

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 신규한 산소가 없는(무-산소 및 무-불소) 구리 전구체 및 배합물, 또한, 이러한 전구체 및 배합물을 이용하여 집적 회로 및 다른 마이크로전자 장치 구조의 제조에서 구리를 형성하는 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 발명의 요약

[0012] 본 발명은 개선된 점착성을 갖고 기판 상에 구리를 형성하기 위한 공급 시약으로서 유용한 유리하게는 무-산소 및 무-불소 특성의 구리(I) 아미디네이트 화합물, 및 이런 구리(I) 아미디네이트 화합물을 이용하는 방법에 관한 것이다.

[0013] 한 양태에서, 본 발명은 하기 화학식의 구리 전구체 화합물에 관한 것이다:



[0014]

상기 식에서,

[0016]  $R^1$  및  $R^2$ 는 동일하거나 서로 상이하며, 각각은 H,  $C_1-C_6$  알킬,  $C_3-C_7$  시클로알킬, 아릴, 및 실릴 기의 히드로카르빌 유도체(예를 들면,  $-SiR_3$ , 여기서 R은  $C_1-C_6$  알킬로 구성된 그룹에서 독립적으로 선택됨)로 구성된 그룹에서 독립적으로 선택되고;

[0017]  $R^3$ 은 H,  $C_1-C_6$  알킬,  $C_3-C_7$  시클로알킬, 아릴, 실릴 기의 히드로카르빌 유도체 및  $NR^4R^5$ 로 구성된 그룹에서 선택되고, 여기서  $R^4$  및  $R^5$ 는 동일하거나 서로 상이하며, H,  $C_1-C_6$  알킬,  $C_3-C_7$  시클로알킬, 아릴, 및 실릴 기의 히드로카르빌 유도체로 구성된 그룹에서 독립적으로 선택되되;

[0018] 단,  $R^1$  및  $R^2$ 가 이소프로필 기이면,  $R^3$ 은 메틸 기가 아니다.

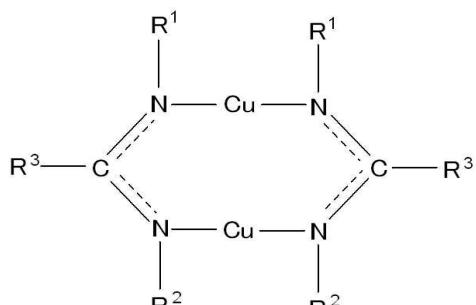
다른 양태에서, 본 발명은 (a) 하기 화학식의 구리 전구체 화합물 및 (b) 전구체 화합물을 위한 용매 조성물을 포함하는 구리 전구체 배합물에 관한 것이다:

[0019]

삭제

[0020]

삭제



[0021]

상기 식에서,

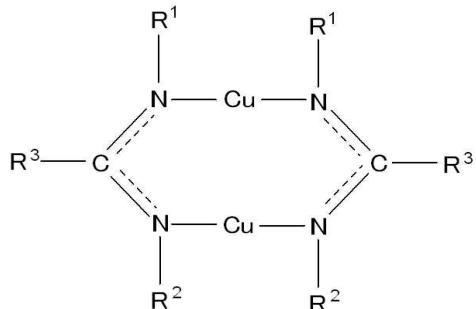
[0023]  $R^1$  및  $R^2$ 는 동일하거나 서로 상이하며, 각각은 H,  $C_1-C_6$  알킬,  $C_3-C_7$  시클로알킬, 아릴, 및 실릴 기의 히드로카르빌 유도체로 구성된 그룹에서 독립적으로 선택되고;

[0024]  $R^3$ 은 H,  $C_1-C_6$  알킬,  $C_3-C_7$  시클로알킬, 아릴, 실릴 기의 히드로카르빌 유도체 및  $NR^4R^5$ 로 구성된 그룹에서 선택

되고, 여기서,  $R^4$  및  $R^5$ 는 동일하거나 서로 상이하며, H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 시클로알킬, 아릴 및 실릴 기의 히드로카르빌 유도체로 구성된 그룹에서 독립적으로 선택된다.

[0025] 삭제

[0026] 또 다른 양태에서, 본 발명은 하기 화학식의 구리 전구체를 휘발시켜 전구체 증기를 형성하는 단계; 및 전구체 증기를 승온 기상 분해 조건 하에서 기판과 접촉시켜 기판 상에 구리를 증착시키는 단계를 포함하는, 기판 상에 구리를 증착시키는 방법에 관한 것이다:



[0027]

[0028] 상기 식에서,

[0029]  $R^1$  및  $R^2$ 는 동일하거나 서로 상이하며, 각각은 H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 시클로알킬, 아릴 및 실릴 기의 히드로카르빌 유도체로 구성된 그룹에서 독립적으로 선택되고;

[0030]  $R^3$ 은 H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 시클로알킬, 아릴, 실릴 기의 히드로카르빌 유도체 및 NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>로 구성된 그룹에서 선택되고, 여기서  $R^4$  및  $R^5$ 는 동일하거나 서로 상이하며, H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 시클로알킬, 아릴 및 실릴 기의 히드로카르빌 유도체로 구성된 그룹에서 독립적으로 선택되되;

[0031] 단,  $R^1$  및  $R^2$ 가 이소프로필 기이면,  $R^3$ 은 메틸 기가 아니다.

[0032] 본 발명의 다른 양태, 특징 및 실시 양태는 하기의 상세한 설명 및 첨부된 특허청구범위로부터 더욱 명백해 질 것이다.

#### 【도면의 간단한 설명】

도 1은 구리(I) 2-이소프로필-1,3-디이소프로필아미디네이트에 대한 <sup>1</sup>H-NMR 그래프이다.

도 2는 구리(I) 2-이소프로필-1,3-디이소프로필아미디네이트에 대한 동시 열 분석(STA)/시차 주사 열량계(DSC) 그래프이다.

도 3은 구리(I) 2-이소프로필-1,3-디이소프로필아미디네이트에 대한 ORTEP 구조이다.

도 4는 구리(I) 2-디메틸아미노-1,3-디이소프로필아미디네이트에 대한 STA/DSC 그래프이다.

도 5는 구리(I) 2-디메틸아미노-1,3-디이소프로필아미디네이트에 대한 ORTEP 구조이다.

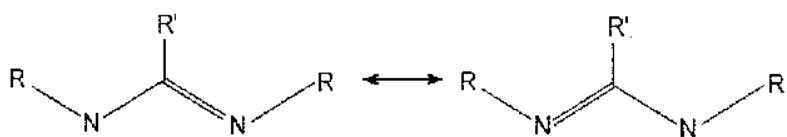
#### 【발명의 상세한 설명】

[0033] 삭제

[0034] 본 발명은 기판 상에 구리 박막의 CVD 또는 ALD 형성을 위한 신규한 구리(I) 아미디네이트 전구체, 및 이런 전구체를 이용하기 위한 상용하는 방법에 관한 것이다.

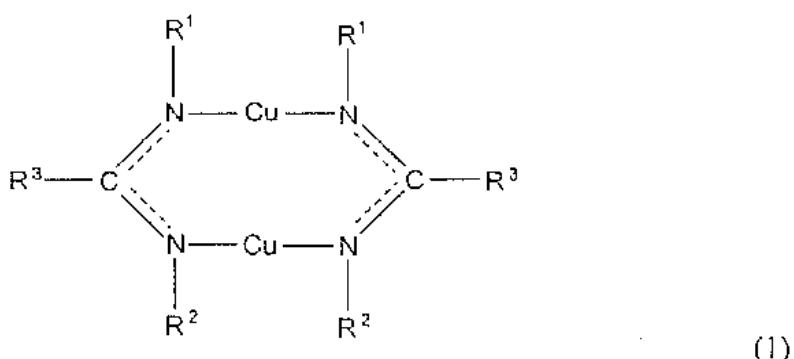
[0035]

아미디네이트는 다음과 같은 기본 화학 구조를 갖는 부피가 큰 일가 음이온성 리간드이다:



[0036]

[0037] 한 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 1의 화합물을 제공한다:



[0038]

상기 식에서,

[0039]

$R^1$  및  $R^2$ 는 동일하거나 서로 상이하며, 각각은 H,  $C_1-C_6$  알킬,  $C_3-C_7$  시클로알킬, 아릴 및 실릴 기의 히드로카르빌 유도체(예를 들면,  $-SiR_3$ , 여기서 R은  $C_1-C_6$  알킬로 구성된 그룹에서 독립적으로 선택됨)로 구성된 그룹에서 독립적으로 선택되고;

[0040]

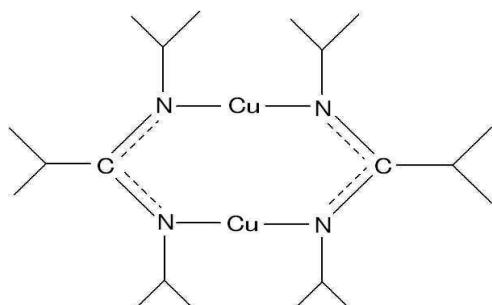
$R^3$ 은 H,  $C_1-C_6$  알킬,  $C_3-C_7$  시클로알킬, 아릴, 실릴 기의 히드로카르빌 유도체 및  $NR^4R^5$ 로 구성된 그룹에서 선택되고, 여기서  $R^4$  및  $R^5$ 는 동일하거나 서로 상이하며, H,  $C_1-C_6$  알킬,  $C_3-C_7$  시클로알킬, 아릴, 및 실릴 기의 히드로카르빌 유도체로 구성된 그룹에서 독립적으로 선택되되;

[0041]

단,  $R^1$  및  $R^2$ 가 이소프로필 기이면,  $R^3$ 은 메틸 기가 아니다.

[0042]

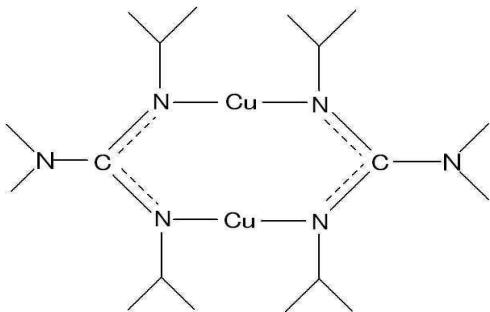
화학식 1의 화합물은, 주어진 용도에 대한 당해 분야의 기술 범위 내에서 용이하게 결정될 수 있는, 관련된 온도, 압력, 농도, 유속 및 CVD 기술을 포함하는 공정 조건들을 이용하여 CVD 또는 ALD 공정에 의해 구리 박막을 형성하는데 유용하게 사용된다.



[0043]

화학식 1의 바람직한 화합물들은 일반식

의 구리(I) 2-이소프로필-



1,3-디이소프로필아미디네이트 및 일반식  
노-1,3-디이소프로필아미디네이트를 포함한다:

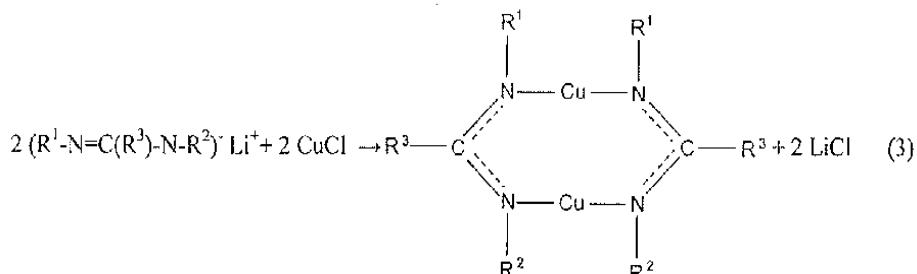
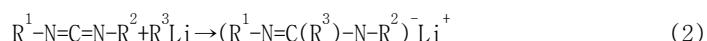
의 구리(I) 2-디메틸아미

[0045] 삭제

[0046] 삭제

[0047] 삭제

[0048] 화학식 1의 화합물은 이후에 본원의 실시예에서 보다 완전히 개시되는 바와 같은 하기 반응식 2 및 3에 따라 용이하게 합성된다:



[0050]

[0051] 삭제

[0052]

CVD 또는 ALD 용도에서는, 본 발명의 구리(I) 전구체를 휘발시켜 전구체 증기를 형성한 후, 이를 승온 기상 분해 조건 하에서 기판과 접촉시켜 기판 상에 구리를 증착시킨다.

[0053]

구리(I) 2-이소프로필-1,3-디이소프로필아미디네이트 및 구리(I) 2-디메틸아미노-1,3-디이소프로필아미디네이트는 모두 휘발성이고, 열에 안정하며, CVD 또는 ALD 반응기에서 환원성 주위 조건 증착 조건 하에서 구리 CVD 또는 ALD 전구체로서 유용하게 사용된다. 고체 전구체는 유기 용매에 용해될 수 있고, 액체 전달을 이용하여 용액을 반응기로 전달하기 위한 기화기로 계량할 수 있다.

[0054]

보다 구체적으로, 예를 들면, 본 발명의 구리(I) 아미디네이트 전구체 조성물은 반도체 집적 회로, 박막 회로, 박막 패키징 요소 및 박막 리코딩 헤드 코일에서 구리 인터커넥트(interconnect) 라인의 형성 동안 이용될 수 있다. 이러한 집적 회로 또는 박막 회로를 형성하기 위해, 기판상 및/또는 기판 내부에 형성된 다수의 유전체성 및 전도성 층(다층)을 갖는 반도체 기판을 이용할 수 있다. 반도체 기판은 노출된 기판을 포함할 수 있거나, 또는 노출된 기판 상에 형성된 임의의 수의 구성 층을 포함할 수 있다.

[0055]

본 발명의 광범위한 실시에서, 제1, 제2, 제3, 또는 더 많은 금속화 층에 이용하기 위해서, 구리(I) 아미디네이트 전구체를 이용하여 반도체 기판 상에 구리-함유 층을 형성할 수 있다. 이런 구리 층은 전형적으로 낮은 저항, 높은 성능 및/또는 고속의 회로 경로를 요구하는 회로 위치에 사용된다. 본 발명의 배경기술 부분에서 논의

된 바와 같이, 장벽 층은 구리층이 반도체 기판 상에서 형성되기 전에 기판 상에 증착되거나 또는 다른 방법으로 형성될 수 있다.

[0056] 본원에 기술된 구리 전구체 조성물을 사용하면, CVD 또는 ALD 시스템을 이용하여 구리를 웨이퍼 상에 증착시킬 수 있고, 이런 시스템은 반도체 가공 분야에서 잘 알려져 있다. 또한, 물, 물-발생 화합물, 또는 전구체 배합물로의 다른 애쥬번트(adjuvant)는 CVD 또는 ALD 툴의 업스트림(upstream) 또는 이를 내부에서 구리 전구체와 혼합될 수 있다. 유사하게, 환원제를 유사한 방식으로 이용할 수 있다.

[0057] 추가적인 변형으로서, 구리 합금 조성물을 기판 상에 증착할 경우, 구리 전구체 배합물이 다른 금속 공급 시약 물질을 함유하거나 이와 혼합될 수 있으며, 또는 이런 다른 시약 물질을 개별적으로 기화하여 증착 챔버로 도입할 수 있다.

[0058] 본 발명의 조성물은 다양한 방법에 의해 CVD 또는 ALD 반응기로 전달될 수 있다. 예를 들어, 액체 전달 시스템을 이용할 수 있다. 다르게는, 저 휘발성 물질이 체적 전달되어 전구체를 재현가능하게 전달하고 열 분해 없이 증착시킬 수 있게 하는 LDS300 액체 전달 및 기화기 유닛(코넥티컷주 댈버리 소재의 어드밴스드 테크놀로지 머테리얼스 인코포레이티드(Advanced Technology Materials, Inc.) 제품)과 같은 조합된 액체 전달 및 플래쉬 기화 공정 유닛이 이용될 수 있다. 재현가능한 전달 및 열 분해없는 증착, 이를 둘 모두를 고려하는 것은 상업적으로 허용가능한 구리 CVD 또는 ALD 공정을 제공하는데 있어서 필수적이다.

[0059] 액체 전달 배합물에서, 액체인 구리 전구체는 순수한 액체 형태로 사용될 수 있거나, 또는 액체 또는 고체 구리 전구체는 이들을 함유한 용매 배합물로 이용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 구리 전구체 배합물은 기판 상에 구리를 형성시키는 주어진 최종 사용 용도에서 바람직하고 유용할 수 있는 적합한 특징을 갖는 용매 성분을 포함할 수 있다. 적합한 용매는 예를 들어 헥산, 햅탄, 옥탄, 펜탄과 같은 알кан 용매, 또는 벤젠 또는 톨루엔과 같은 아릴 용매, 아민 및 아미드를 포함한다. 특정한 구리 전구체를 위해 특정한 용매 조성물을 이용하는 것은 이용되는 특정한 구리 전구체의 액체 전달 기화 및 수송을 위한 적절한 단일 성분 또는 다중 성분 용매 매질을 선택하도록 경험적으로 쉽게 결정될 수 있다.

[0060] 본 발명의 다른 실시 양태에서는, 예를 들어, ProE-Vap 고체 전달 및 기화기 유닛(코넥티컷주 댈버리 소재의 어드밴스드 테크놀로지 머테리얼스 인코포레이티드 제품)을 이용하는 고체 전달 시스템이 사용될 수 있다.

[0061] 광범위하게 다양한 CVD 또는 ALD 공정 조건이 본 발명의 전구체 조성물에 이용될 수 있다. 일반화된 공정 조건은 150 내지 400°C의 기판 온도 범위; 0.05 내지 5 Torr의 압력 범위; 및 50 내지 120°C의 기화기와 대략 동일한 온도에서 25 내지 750 sccm의 헬륨, 수소, 질소 또는 아르곤의 담체 기체 흐름을 포함할 수 있다.

[0062] 유용한 전기적 성질(낮은 저항성) 및 (예를 들어, TiN 또는 TaN으로 형성된) 장벽 층에 대한 우수한 접착성을 갖는 구리 박막의 증착은 또한 본 발명의 공정 또는 전구체들에 의해 달성된다. 증착된 막의 등각성(conformality)은 "풀-풀(full-full)" 구리 금속화를 달성하는 방법을 바람직하게 제공하는 CVD 또는 ALD 기술에 의해 실제로 달성될 수 있다. "플래쉬" 기화를 포함한 본 발명의 액체 전달 접근법 및 본 발명에 개시된 바와 같은 구리 전구체 화학의 이용으로 인해 차세대 장치 기하 및 치수, 예를 들면 65nm 선폭의 등각의 수직 인터커넥트가 달성되게 된다. 이를 임계 치수의 인터커넥트의 등각 증착은 현재 이용가능한 물리적 증착 방법에 의해서는 실현될 수 없다. 따라서, 본 발명의 접근법은 차세대 장치를 위한 실행가능한 경로를 제공하고, 당업계에서 상당한 진전을 실행한다.

[0063] 본 발명의 특징 및 장점들은 하기의 설명적이고 비-제한적인 실시예에 의해 보다 완전하게 나타난다.

## 실시 예

[0069] 실시예 1 구리(I) 2-이소프로필-1,3-디이소프로필아미디네이트의 합성

[0070] 반응은 질소의 일정한 흐름 하에서 수행시켰다. 쉬렌크 플라스크에 6.3g의 1,3-디이소프로필카르보디이미드( $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}=\text{C}=\text{NCH}(\text{CH}_3)$ , 49.9mmol) 및 50mL의 무수 에테르를 넣고, 빙욕에 위치시켰다. 그런 다음, 약 0°C에서 32mL의 이소프로필리튬(에테르 중의 1.6M, 51.2mmol)을 자기 교반된 혼합물에 적가하였다. 첨가가 종료된 후, 혼합물을 실온에서 추가로 2시간 동안 교반하였다. 혼합물을 50mL 에테르에 혼탁된 6g의 CuCl(60.6 mmol)을 함유하고 있는 다른 플라스크로 옮겼다. 상기 혼합물을 실온에서 하룻밤 동안 교반한 후, 건조되도록 스트리핑하였다. 펜탄(3×50ml)을 사용하여 고체 잔사를 추출하였다. 추출 후, 펜탄 여과액을 약간 탁한 정도로 농축시켰

다. 포화 용액을 -39°C의 냉동기에 넣고, 결정성 생성물이 약 60%의 수율로 수득되었다.

[0071] 도 1은 하기의 퍼크를 갖는, 구리(I) 2-이소프로필-1,3-디이소프로필아미디네이트에 대한  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )를 보여준다:  $\delta$  1.20(d, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}$ ), 1.23(br, 12H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}$ ), 3.20(hept, 1H, CH), 3.45(br, 1H, CH), 3.95(br, 1H, CH).

[0072] 도 2는 구리(I) 2-이소프로필-1,3-디이소프로필아미디네이트에 대한 STA/DSC 그래프를 보여준다. 용융 퍼크는 약 160°C이고 잔사는 약 19%이다.

[0073] 도 3은 화합물의 이량체 구조 및 30%의 열적 타원체 확률을 보여주는 구리(I) 2-이소프로필-1,3-디이소프로필아미디네이트에 대한 ORTEP 구조이다.

[0074] 실시예 2 구리(I) 2-디메틸아미노-1,3-디이소프로필아미디네이트의 합성

[0075] 순수한 1,3-디이소프로필카르보디이미드(12.37g, 98mmol, 15.2mL)를 125mL의 THF 중의  $\text{LiNMe}_2$ (5g, 98mmol)의 용액에 서서히 첨가하였다. 약간의 열 발생이 관찰되었다. 반응 혼합물을 1시간동안 교반하였다. 그런 다음, 9.7g의 고체  $\text{CuCl}$ (98 mmol)을 건조 박스(dry box)에서 반응 혼합물에 첨가하였다. 생성된 녹색을 띤 혼탁물을 하룻밤 동안 교반하였으며, 모든 휘발성 물질을 진공 하에서 제거하였다. 잔사를 150mL의 헥산으로 세척하였다. 여과액을 진공하에서 농축시키고, 냉각장치에 위치시켰고, 이에 의해 순수 결정체가 하룻밤동안 성장하였다. 총 수율은 60%이고, 결정체의 용점은 108°C이다.  $^1\text{H NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  3.42[(septet, 1H,  $J(\text{H}-\text{H})= 6$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.55[(singlet, 3H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 1.30[(doublet, 6H,  $J(\text{H}-\text{H})= 6$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{13}\text{C NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  171.95( $\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}(\text{iPr}))_2$ ), 48.61( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 41.29( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.98( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

[0076] 도 4는 구리(I) 2-디메틸아미노-1,3-디이소프로필아미디네이트에 대한 STA/DSC 그래프를 보여주고, 이는 230°C 미만의 수송 온도를 갖는 휘발성이고, 5% 미만의 잔사 매스를 갖는다.

[0077] 도 5는 고체 상태에서 화합물의 이량체 구조를 보여주는 구리(I) 2-디메틸아미노-1,3-디이소프로필아미디네이트에 대한 ORTEP 구조이다. 2.4152(17) Å의 상대적으로 짧은 Cu-Cu 간격은 약한 금속-금속 상호작용을 나타내는 것일 수 있다. 평균 Cu-N 간격은 유사한 화합물들에 관찰된 것과 상당히 유사한 1.875(3) Å이다.

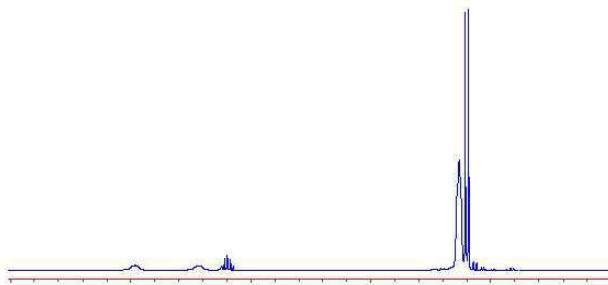
[0078] 본 발명은 다양한 특정 실시양태를 참고하여 본원에 기술되어 있지만, 본 발명이 이들로 제한되는 것은 아니고, 당분야의 숙련자들에게 인식되는 바와 같이 다양한 다른 변형 및 변경으로 확장되고 이들을 포함할 것이다. 따라서, 본 발명은 첨부된 청구범위에 따라 넓게 이해되고 해석되고자 한다.

## 도면의 간단한 설명

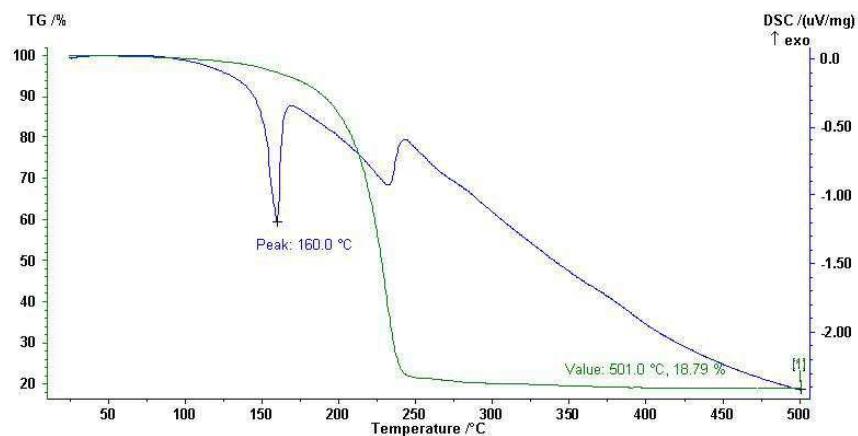
삭제

## 도면

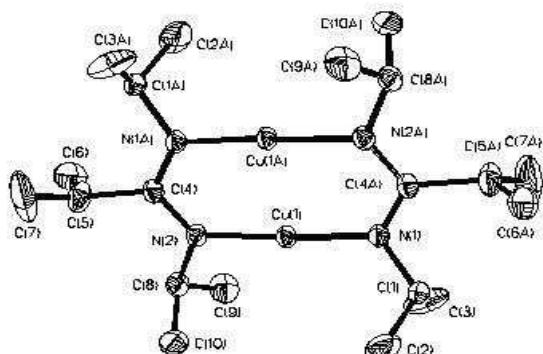
### 도면1



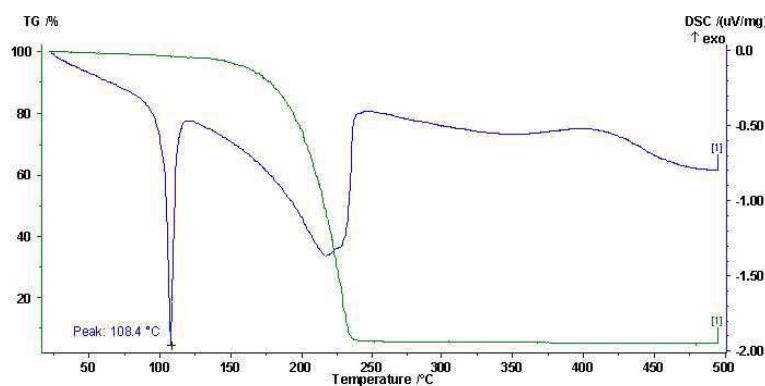
## 도면2



## 도면3



## 도면4



도면5

