



등록특허 10-2382784



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년04월06일
(11) 등록번호 10-2382784
(24) 등록일자 2022년03월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/28 (2006.01) *C23C 16/40* (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07F 7/28 (2013.01)
C23C 16/405 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7019582
- (22) 출원일자(국제) 2014년12월20일
심사청구일자 2019년11월26일
- (85) 번역문제출일자 2016년07월19일
- (65) 공개번호 10-2016-0102010
- (43) 공개일자 2016년08월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/071754
- (87) 국제공개번호 WO 2015/095845
국제공개일자 2015년06월25일

(30) 우선권주장
61/919,795 2013년12월22일 미국(US)
(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100083145 A*

KR1020120059440 A*

US05344948 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 최경윤

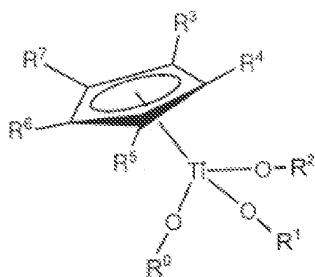
(54) 발명의 명칭 이산화티타늄의 원자총 중착법을 위한 오존 반응성 리간드를 가진 사이클로펜타다이에닐 티타늄 알콕사이드

(57) 요 약

본 발명은

(i) 화학식 (I)의 유기티타늄 화합물:

<화학식 (I)>



[여기에서,

R^0 , R^1 및 R^2 는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 올레핀 또는 알키닐 불포화를 포함하는 유기 치환체에서 선택됨];

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 H, C₁-C₁₂ 알킬 및 올레핀 또는 알키닐

(뒷면에 계속)

불포화를 포함하는 유기 치환체로부터 선택됨;

(ii) 적어도 하나의 트리스(알킬아미노알킬)아민 리간드 및 적어도 하나의 디알킬아민 리간드를 포함하며 상기 알킬은 C₁-C₆ 알킬기인 유기티타늄 화합물; 및

(iii) 사이클로펜타다이에닐 리간드, 및 사이클로펜타다이에닐 이외의 사이클릭 다이에닐 또는 트리에닐 리간드를 포함하는 유기티타늄 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기티타늄 화합물에 관한 것이다. 이러한 유기티타늄 화합물은 기재상에 티타늄을 증착하기 위한 기상 증착 공정, 예를 들어 마이크로 전자 장치 및 마이크로 전자 장치 전구 구조체의 제조에 유용하게 사용된다.

(52) CPC특허분류

C23C 16/45553 (2013.01)

(30) 우선권주장

61/939,211 2014년02월12일 미국(US)

62/060,266 2014년10월06일 미국(US)

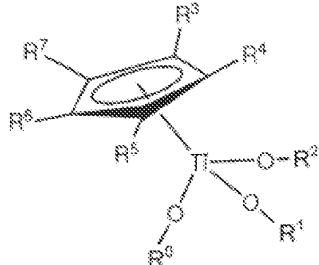
명세서

청구범위

청구항 1

(i) 화학식 (I)의 유기티타늄 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기티타늄 화합물.

<화학식 (I)>



여기에서,

R^0 , R^1 및 R^2 는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 알릴, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 및 펜티닐로부터 선택되고;

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, C₁-C₁₂ 알킬, 및 올레핀 또는 알키닐 불포화를 포함하는 치환체로부터 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서, R^0 , R^1 및 R^2 는 각각 올레핀 불포화를 포함하는 유기티타늄 화합물.

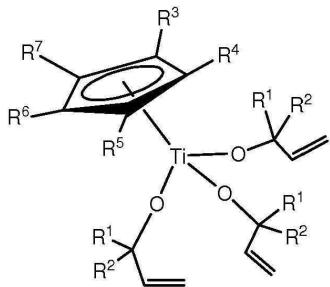
청구항 3

제1항에 있어서, R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 H, C₁-C₁₂ 알킬, 및 C₂-C₁₂ 알케닐로부터 선택되는 유기티타늄 화합물.

청구항 4

화학식 (II)의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기티타늄 화합물.

<화학식 (II)>



여기에서,

R^1 및 R^2 는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H 및 C₁-C₁₂ 알킬로부터 선택되고;

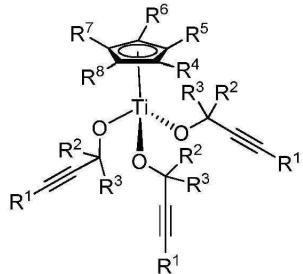
R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, C₁-C₁₂ 알킬, 및 올레핀 또는 알키닐

불포화를 포함하는 유기 치환체로부터 선택된다.

청구항 5

화학식 (III)의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기티타늄 화합물.

<화학식 (III)>

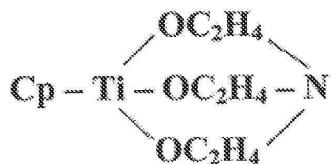


여기에서,

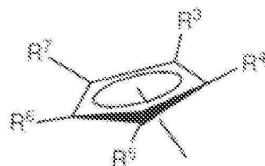
R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H 및 C_1-C_{12} 알킬로부터 선택된다.

청구항 6

기재상에 티타늄-함유 막을 형성하는 방법으로서, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 유기티타늄 화합물 또는 하기 화학식의 유기티타늄 화합물을 이용한 기상 증착 공정을 수행하는 것을 포함하는 방법.



여기에서, Cp는



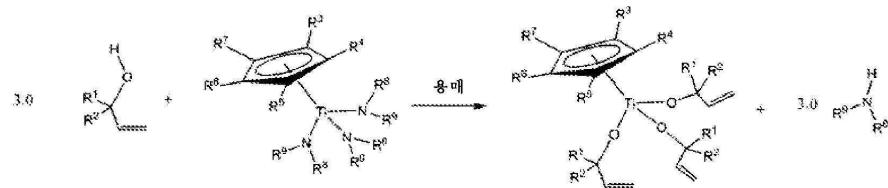
이며, R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H 및 C_1-C_{12} 알킬로부터 선택된다.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 유기티타늄 화합물을 제조하는 방법으로서, 올레핀 불포화를 포함하는 유기 잔기를 함유하는 알코올과 모노사이클로펜타다이에닐 티타늄 트리아마이드를 반응시켜 상기 화합물을 생성하는 것을 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 반응은 하기의 반응 공정을 포함하는 방법.



청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

발명의 설명**기술 분야**

- [0001] 본 출원은 35 U.S.C § 119 하에서, 2013년 12월 22일자로 출원된 미국 특허 출원 제 61/919,795 호, 2014년 2월 12자로 출원된 미국 특허 출원 제 61/939,211 호, 2014년 10월 6일자로 출원된 미국 특허 출원 제 62/060,266 호에 대해 우선권을 주장한다. 이러한 미국 특허 출원들은 모든 목적을 위해 그들 각각 전체로 본 원에 참조로서 인용된다.
- [0002] 본 출원은 기상 증착 공정에 유용한 유기티타늄 전구체 및 이를 이용한 기상 증착 공정에 관한 것이다. 좀더 구체적으로는, 사이클로펜타다이에닐 티타늄 화합물; 및 마이크로 전자 장치, 장치 전구 구조체(device precursor structure), 예를 들어, 강유전체 커패시터, 동적 랜덤 액세스 메모리 장치 등과 같은 유전 물질 구조체를 제조하기 위한, 상기 화합물이 공동-반응물인 오존과 함께 유기 금속 전구체로서 사용되는 원자층 증착법(ALD)과 같은 기상 증착 공정에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 티타늄 함유 박막은 높은 유전 커패시터, 배리어 막, 및 게이트 구조와 같은 마이크로 전자 장치 구조에 널리 사용되고 있다.
- [0004] 이러한 막은 유기금속 전구체, 즉 유기티타늄 화합물 또는 복합체로부터 형성되며, 이러한 화합물 또는 복합체는 기화되어 전구체 증기를 형성하고, 이어서 이 증기가 기상 증착 조건에서 마이크로 전자 장치 또는 장치 전구 구조체를 위한 기재와 접촉한다. 이러한 목적을 위해 이용되는 기상 증착 공정은 원자층 증착법(ALD)뿐 아니라 다양한 형태의 화학 기상 증착법(CVD)이 포함된다. ALD는 많은 경우 막 균일성뿐 아니라 우수한 컨포멀 코팅(conformal coating)과 단차 피복을 달성하기 위해 바람직하다.
- [0005] 이러한 기상 증착 공정에서, 종래기술로, 수많은 유기티타늄 화합물 및 복합체가 전구체로서 사용되어 왔다. 이러한 전구체의 바람직한 특성은 양호한 휘발성과 증기 수송성, 우수한 열 안정성, 조기 분해에 대한 저항성, 막 형성 특성의 우수함 및 기상 증착 공정 중 적당히 낮은 온도에서 티타늄 금속을 증착시킬 수 있는 능력을 포함한다.

발명의 내용**해결하려는 과제**

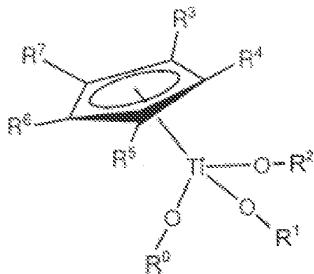
- [0006] 반도체 제조시 사용되는 많은 티타늄 전구체들이 열등한 열 안정성, 증착 공정에서의 불충분한 분해 또는 조기 분해 취약성, 낮은 증기압, 불량한 수송 및/또는 과도하게 높은 증착 온도 요건과 같은 결함을 가지고 있다. 그 결과, 당해 분야에서는 개선된 티타늄 전구체가 여전히 요망되고 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 개시는 유기티타늄 전구체, 및 상기 전구체를 제조하는 방법 및 상기 전구체를, 예를 들어 마이크로 전자 장치 및 장치 전구 구조체의 제조에, 이용하는 방법에 관한 것이다.
- [0008] 한 양태에서, 본 개시는 하기로 이루어진 군에서 선택되는 유기티타늄 화합물에 관한 것이다:
- [0009] (i) 화학식 (I)의 유기티타늄 화합물:

[0010]

<화학식 (I)>



[0011]

[0012]

여기에서,

[0013]

 R^0 , R^1 및 R^2 는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 올레핀 또는 알ки닐 불포화를 포함하는 유기 치환체에서 선택되며;

[0014]

 R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, C_1-C_{12} 알킬, 및 올레핀 또는 알ки닐 불포화를 포함하는 치환체로부터 선택됨;

[0015]

(ii) 적어도 하나의 트리스(알킬아미노알킬)아민 리간드 및 적어도 하나의 디알킬아민 리간드를 포함하며 상기 알킬은 C_1-C_6 알킬인 유기티타늄 화합물; 및

[0016]

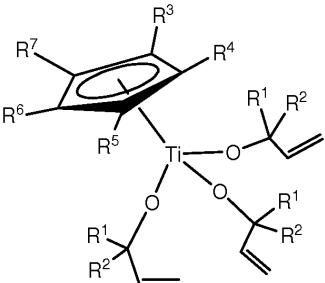
(iii) 사이클로펜타다이에닐 리간드, 및 사이클로펜타다이에닐 이외의 사이클릭 다이에닐 또는 트리에닐 리간드를 포함하는 유기티타늄 화합물.

[0017]

다른 양태에서, 본 개시는 화학식 (II)의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 유기티타늄 화합물에 관한 것이다:

[0018]

<화학식 (II)>



[0019]

여기에서,

[0020]

 R^1 및 R^2 는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H 및 C_1-C_{12} 알킬에서 선택되고;

[0022]

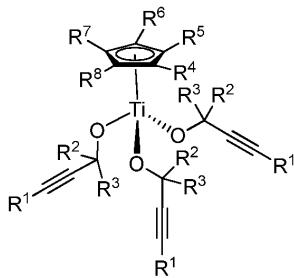
 R^3 , R^4 , R^5 , R^6 및 R^7 은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, C_1-C_{12} 알킬, 및 올레핀 또는 알ки닐 불포화를 포함하는 유기 치환체로부터 선택된다.

[0023]

다른 양태에서, 본 개시는 화학식 (III)의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 유기티타늄 화합물에 관한 것이다:

[0024]

<화학식 (III)>



[0025]

[0026]

여기에서,

[0027]

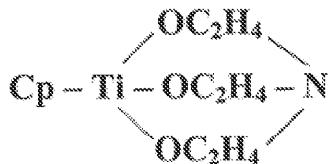
$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H 및 C_1-C_{12} 알킬에서 선택된다.

[0028]

다른 양태에서, 본 개시는 본 개시의 유기티타늄 화합물 및 그를 위한 용매 매질을 포함하는 전구체 조성물에 관한 것이다.

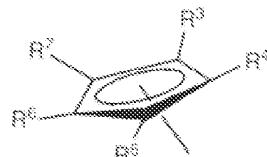
[0029]

본 개시의 다른 양태는 티타늄을 함유하는 막을 기재상에 형성하는 방법으로서, 상기 유기티타늄 화합물 또는 하기 화학식의 유기티타늄 화합물을 이용한 기상 증착 공정을 수행하는 것을 포함하는 방법에 관한 것이다:



[0030]

여기에서, Cp 는



[0032]

이며, R^3, R^4, R^5, R^6 및 R^7 은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H 또는 C_1-C_{12} 알킬에서 선택된다.

[0034]

본 개시의 다른 양태는 본 개시의 사이클로펜타다이에닐 유기티타늄 화합물을 제조하는 방법으로서, 올레핀 불포화를 포함하는 유기 잔기를 함유하는 알코올과 모노사이클로펜타다이에닐 티타늄 트리아마이드를 반응시켜 상기 화합물을 생성하는 것을 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0035]

본 개시의 또 다른 양태는 유기티타늄 화합물을 저장 및 분배하도록 구성된 용기, 및 상기 용기에 함유된 본 개시의 유기티타늄 화합물을 포함하는 전구체 공급 패키지에 관한 것이다.

[0036]

본 개시의 다른 양태, 특징 및 실시형태는 하기 설명 및 첨부된 청구범위로부터 더욱 분명해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0037]

도 1은 이산화티타늄계 유전체 재료와 상부 및 하부 전극을 포함하는 마이크로 전자 장치의 개략도이다.

도 2는 본 개시의 전구체를 포함하는 재료 저장 및 분배 패키지의 개략도이다.

도 3은 해당 플롯에서 확인되는 티타늄 전구체를 ALD 공정에서 사용했을 때의 증착 속도(온스트롬/사이클)를 전구체 웨尔斯 타임의 함수로 나타낸 플롯이다.

도 4는 해당 플롯에서 확인되는 티타늄 전구체를 ALD 공정에서 사용했을 때의 증착 속도(온스트롬/사이클)를 전구체 웨尔斯 타임의 함수로 나타낸 플롯이다.

도 5는 해당 플롯에서 확인되는 티타늄 전구체를 ALD 공정에서 사용했을 때의 증착 속도(옹스트롬/사이클)를 전구체 펄스 타임의 함수로 나타낸 플롯이다.

도 6은 루테늄 기재상에 Cp*트리에탄올아민티타늄의 증착시 전구체의 서브펄스의 함수로서 사이클당 증착(x-선 형광(XRF)으로 측정된 옹스트롬)을 나타낸 플롯이다.

도 7은 디메틸아미노 티타늄 트리스(2-메틸아미노에틸)아마이드의 증착시 전구체의 서브펄스의 함수로서 사이클당 증착(SE로 측정된 옹스트롬)을 나타낸 플롯이다.

도 8은 20%의 오존을 함유하는 증착 분위기에서 사이클로펜타다이에닐(사이클로헵타트리에닐)티타늄으로부터 티타늄을 지르코니아 기재상에 증착시 전구체의 서브펄스의 함수로서 사이클당 증착(x-선 형광으로 측정된 옹스트롬)을 나타낸 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038]

본 개시는 화학 기상 증착법과 원자층 증착법과 같은 기상 증착 공정에서 티타늄 함유 막의 증착에 전구체로서 유용한 유기티타늄 화합물 및 이러한 화합물의 제조 및 이용 방법에 관한 것이다.

[0039]

본 발명에서 사용되는 "막"이라는 용어는 두께가 1000 마이크로미터 미만, 예를 들면 상기 수치로부터 원자 단일층 두께값까지인 증착 재료의 층을 의미한다. 다양한 실시형태에서, 본 개시의 실시에서 증착 재료층의 막 두께는 예를 들어 특정 관련 용도에 따라 100, 10 또는 1 마이크로미터 미만이거나, 다양한 박막 체계에서는 200, 100 또는 50 나노미터 미만일 수 있다. 본 발명에서 사용되는 "박막"이라는 용어는 1 마이크로미터 이하의 두께를 가지는 재료층을 의미한다.

[0040]

본 발명에서 사용되는 단수 형태는 문맥상 명확하게 달리 지시하지 않는 한, 복수의 대상도 포함한다.

[0041]

본 발명에서 사용되는 예를 들어, C₁-C₁₂ 알킬에서 탄소수의 표시는 상기 범위 내의 탄소수를 갖는 구성요소 잔기들 각각을 포함하는 것으로서, 사이에 있는 각각의 탄소수 및 그 언급된 범위 내의 임의의 다른 언급되거나 사이에 있는 탄소수 값을 포함하며, 또한 명시된 탄소수 범위 내의 하위 범위의 탄소수가 본 발명의 범위 내에서 보다 작은 탄소수 범위 내에 독립적으로 포함될 수 있고, 특정 탄소수를 명시적으로 제외한 탄소수 범위가 본 발명에 포함되고, 명시된 범위의 탄소수 상한 및 하한 중 어느 하나 또는 둘다를 제외한 하위 범위도 본 발명에 포함된다.

[0042]

따라서, C₁-C₁₂ 알킬은 분지쇄 및 비분지쇄 기를 포함하는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실 및 도데실을 포함한다. 따라서, 치환기에 넓게 적용될 수 있는 탄소수 범위 표시, 예를 들어 C₁-C₁₂는, 본 개시의 특정 실시형태에서 상기 탄소수 범위를 치환기의 보다 넓은 표시 내의 탄소수 범위를 갖는 잔기의 하위 균으로서 더 한정할 수 있음을 인식해야 한다. 예를 들어, 탄소수 범위, 예컨대, C₁-C₁₂ 알킬은 본 개시의 특정 실시형태에서 하위 범위, 예컨대, C₁-C₄ 알킬, C₂-C₈ 알킬, C₂-C₄ 알킬, C₃-C₅ 알킬, 또는 상기 넓은 탄소수 범위 내의 임의의 다른 하위 범위를 포함하도록 보다 한정적으로 특정될 수 있다. 따라서, 예를 들어 C₁-C₆은 이러한 보다 넓은 범위 내의 C₁-C₃, C₁-C₄, C₂-C₆, C₄-C₆ 등과 같은 하위 범위를 포함하며, 또한 그러한 하위 범위의 특정에 의해 추가로 제한될 수 있다.

[0043]

본 개시의 전구체는 특정 형태에서 본 명세서에 기재된 그의 다양한 정의와 예시에 대해 특정 치환체, 기, 부분 또는 구조를 제외하는 단서 또는 제한에 의해 특정될 수 있다. 따라서, 본 개시는 제한적으로 정의된 조성물, 예를 들면, R이 C₁-C₁₂ 알킬이되, M 또는 X가 특정 분자 성분이고 i가 특정 탄소수인 경우 R≠C_i인 조성물을 고려한다.

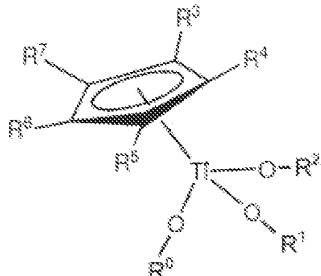
[0044]

본 개시는, 각종 설명된 특징, 양태 및 실시형태와 관련하여 본원에 다양하게 개시된 바와 같이, 구체적인 구현 양태에서 상기 특징, 양태 및 실시형태의 일부 또는 전부뿐만 아니라 본 개시의 다양한 추가적인 구현양태를 구성하도록 집합된 이들의 요소 및 성분을 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 또는 이들로 본질적으로 이루어지는 것으로 구성될 수 있다. 본 개시는 이러한 특징, 양태 및 실시형태의 다양한 변형 및 조합을 본 개시의 범주 내에 드는 것으로 고려한다. 따라서, 본 개시는 이들 특정 특징, 양태 및 실시형태, 또는 이들 중 선택된 것의 임의의 조합 및 변형을 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 또는 이들로 본질적으로 이루어지는 것으로 특정될 수 있다.

[0045] 본 개시의 유기티타늄 화합물은 하기로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 포함한다:

[0046] (i) 화학식 (I)의 유기티타늄 화합물:

[0047] <화학식 (I)>



[0048]

[0049] 여기에서,

[0050] R⁰, R¹ 및 R²는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 올레핀 또는 알키닐 불포화를 포함하는 유기 치환체에서 선택되며;

[0051] R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, C₁-C₁₂ 알킬, 및 올레핀 또는 알키닐 불포화를 포함하는 치환체로부터 선택됨:

[0052] (ii) 적어도 하나의 트리스(알킬아미노알킬)아민 리간드 및 적어도 하나의 디알킬아민 리간드를 포함하며 상기 알킬은 C₁-C₆ 알킬인 유기티타늄 화합물; 및

[0053] (iii) 사이클로펜타다이에닐 리간드 및 사이클로펜타다이에닐 이외의 사이클릭 다이에닐 또는 트리에닐 리간드를 포함하는 유기티타늄 화합물.

[0054] 화학식 (I) 화합물의 한 실시형태에서, R⁰, R¹ 및 R²는 각각 올레핀 불포화를 포함한다. 다른 실시형태에서, R⁰, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 C₂-C₁₂ 알케닐에서 선택된다. 또 다른 실시형태에서, R⁰, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 비닐, 알릴, 알케닐옥시, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐 등에서 선택된다.

[0055] 한 실시형태에서, R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 H, C₁-C₁₂ 알킬, C₂-C₁₂ 알케닐에서 선택된다. 다른 실시형태에서, R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 H 및 C₁-C₁₂ 알킬에서 선택된다. 또 다른 실시형태에서, R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 H 및 메틸에서 선택된다.

[0056] 다른 실시형태에서, 유기티타늄 화합물은 적어도 하나의 트리스(알킬아미노알킬)아민 리간드 및 적어도 하나의 디알킬아민 리간드를 포함하며 상기 알킬은 C₁-C₆ 알킬인 유기티타늄 화합물을 포함한다. 특정 실시형태에서, 유기티타늄 전구체는 디메틸아미노 티타늄 트리스(2-메틸아미노에틸)아마이드,



[0057]

[0058] 를 포함한다.

[0059] 또 다른 실시형태에서, 유기티타늄 화합물은 사이클로펜타다이에닐 리간드 및 사이클로펜타다이에닐 이외의 사이클릭 다이에닐 또는 트리에닐 리간드를 포함하는 유기티타늄 화합물을 포함한다. 후자의 사이클로펜타다이에닐 리간드가 아닌 리간드는 예를 들어 사이클로헵타트리에닐 리간드를 포함할 수 있으며, 예를 들어 유기티타늄 화합물은 사이클로펜타다이에닐(사이클로헵타트리에닐)티타늄



[0060]

을 포함한다.

[0062]

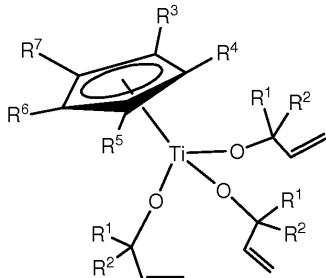
사이클로펜타다이에닐 리간드와 사이클릭 다이에닐 또는 트리에닐 리간드는 그의 고리 탄소에 하이드로카빌 리간드, 예를 들어 C₁-C₆ 알킬 치환체가 치환될 수 있다.

[0063]

추가의 양태에서, 본 개시의 유기티타늄 화합물은 화학식 (II)의 화합물로 이루어진 군에서 선택된다.

[0064]

<화학식 (II)>



[0065]

여기에서,

[0067]

R¹ 및 R²는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H 및 C₁-C₁₂ 알킬에서 선택되고;

[0068]

R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, C₁-C₁₂ 알킬, 및 올레핀 또는 알키닐 불포화를 포함하는 유기 치환체로부터 선택된다.

[0069]

한 실시형태에서, 화학식 (II) 화합물의 R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 H, C₁-C₁₂ 알킬 및 C₂-C₁₂ 알케닐에서 선택된다. 다른 실시형태에서, 화학식 (II) 화합물의 R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 H 및 C₁-C₁₂ 알킬에서 선택된다. 또 다른 실시형태에서, 화학식 (II) 화합물의 R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 H 및 메틸에서 선택된다.

[0070]

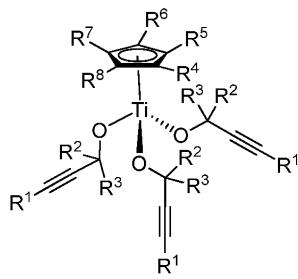
다른 실시형태에서, 화학식 (II) 화합물의 R¹ 및 R²는 각각 H이다. 또 다른 실시형태에서, 화학식 (II) 화합물의 R¹ 및 R²는 각각 C₁-C₁₂ 알킬에서 선택된다. 또 다른 실시형태에서, 화학식 (II) 화합물의 R¹ 및 R²는 각각 메틸이다.

[0071]

다른 양태에서, 본 개시의 유기티타늄 화합물은 화학식 (III)으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

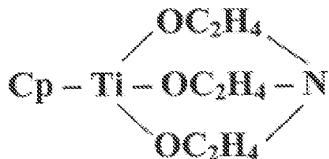
[0072]

<화학식 (III)>



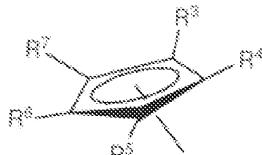
[0073]

- [0074] 여기에서,
- [0075] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H 및 C_1-C_{12} 알킬에서 선택된다.
- [0076] 화학식 (III) 화합물의 한 실시형태에서 R^4, R^5, R^6, R^7 및 R^8 은 각각 독립적으로 H 및 메틸에서 선택된다. 다른 실시형태에서, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ 및 R^8 은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H 및 메틸에서 선택된다.
- [0077] 본 개시는, 다른 실시형태에서, 본 개시의 화합물, 즉 화학식 (I), (II) 또는 (III)의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 유기티타늄 화합물 및 이 화합물을 위한 용매 매질을 포함한 전구체 조성물에 관한 것이다.
- [0078] 용매 매질은 임의의 적합한 종류의 것일 수 있으며, 예를 들어 C_3-C_{12} 알칸, C_2-C_{12} 에테르, C_6-C_{12} 방향족, C_7-C_{16} 아릴알칸, $C_{10}-C_{25}$ 아릴사이클로알칸, 및 방향족, 아릴알칸 및 아릴사이클로알칸 종의 추가 알킬 치환된 형태(상기 추가 알킬 치환체는 복수 알킬 치환체인 경우 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 C_1-C_8 알킬로부터 선택될 수 있음), 아민, 에테르, 방향족 용매, 글라임, 테트라글라임, 알칸, 알킬 치환된 벤젠 화합물, 벤조사이클로헥산(테트랄린), 알킬-치환된 벤조사이클로헥산 및 에테르, 테트라하이드로퓨란, 자일렌, 1,4-tert부틸톨루엔, 1,3-디이소프로필벤젠, 디메틸테트랄린, 옥탄, 데칸, 알킬-치환된 방향족 용매, 및 루이스-염기 리간드를 포함하는 안정화 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 용매를 포함할 수 있다.
- [0079] 본 개시의 다른 양태는 티타늄-함유 막을 기재상에 형성하는 방법으로서, 유기티타늄 화합물을 기상 증착 공정 용 금속 원료 화합물로서 이용하는 기상 증착 공정을 수행하는 것을 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0080] 기상 증착 공정에서 금속 원료 화합물로 사용될 수 있는 유기티타늄 화합물은 하기 화합물을 포함한다:
- [0081] (i) 화학식 (I)의 유기티타늄 화합물:
- [0082] <화학식 (I)>
- (I)
- [0083]
- [0084] 여기에서,
- [0085] R^0, R^1 및 R^2 는 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 올레핀 또는 알ки닐 불포화를 포함하는 유기 치환체에서 선택되며;
- [0086] R^3, R^4, R^5, R^6 및 R^7 은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, C_1-C_{12} 알킬, 및 올레핀 또는 알ки닐 불포화를 포함하는 유기 치환체로부터 선택됨;
- [0087] (ii) 적어도 하나의 트리스(알킬아미노알킬)아민 리간드 및 적어도 하나의 디알킬아민 리간드를 포함하며 상기 알킬은 C_1-C_6 알킬인 유기티타늄 화합물;
- [0088] (iii) 사이클로펜타다이에닐 리간드 및 사이클로펜타다이에닐 이외의 사이클릭 다이에닐 또는 트리에닐 리간드를 포함하는 유기티타늄 화합물; 및
- [0089] (iv) 하기 화학식의, 트리에탄올아민 리간드를 가지는 사이클로펜타다이에닐 티타늄 화합물을 포함하는 유기티타늄 화합물:



[0090]

여기에서, Cp는

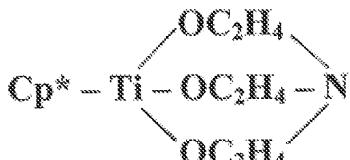


[0092]

이며, R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 각각 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H 및 C₁-C₁₂ 알킬에서 선택된다.

[0094]

상기 유기티타늄 화합물 (iv)는 Cp의 치환기인 R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷이 각각 H인 화합물인 사이클로펜타다이에닐 트리에탄올아민티타늄을 포함한다. 상기 화합물은 또한, Cp의 치환기인 R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷이 각각 CH₃인 화합물인 펜타메틸사이클로펜타다이에닐-트리에탄올아민티타늄을 포함하며, 이러한 완전-치환된 사이클로펜타다이에닐 고리는 상응하는 화학식에서 Cp*으로 표시한다.



[0095]

상기 사이클로펜타다이에닐트리에탄올아민티타늄 화합물은 상응하는 사이클로펜타다이에닐티타늄트리클로라이드와 트리에틸아민 및 니트릴로트리에탄올파의 반응에 의해 합성할 수 있다.

[0097]

기상 증착 공정의 한 실시형태는 화학 기상 증착(CVD)을 포함한다. 다른 실시형태에서, 기상 증착 공정은 원자층 증착법(ALD)을 포함한다. 이러한 기상 증착 공정을 통해 제조된 티타늄-함유 막은 한 실시형태에서 마이크로 전자 장치, 예를 들어 DRAM 장치의 일부이다.

[0098]

본 개시의 유기티타늄 전구체 화합물은 마이크로 전자 장치 및 마이크로 전자 장치 전구 구조체의 제조에 특히 유용하다. 예를 들어, 본 개시의 유기티타늄 전구체 화합물은 강유전체 커패시터, 동적 랜덤 액세스 메모리 장치 등과 같은 고 κ 유전체 재료 구조체를 제조하기 위한 CVD 및 ALD 같은 기상 증착 공정에 유용할 수 있다. 본 개시의 유기티타늄 화합물은 그러한 전구체가 나타내는 높은 휘발성, 우수한 열안정성 및 웨이퍼 표면에서의 우수한 표면 반응성 때문에 마이크로 전자 장치 또는 마이크로 전자 장치 전구 구조체의 제조에서의 ALD 공정, 특히 오존이 공동-반응물로 사용되는 ALD 공정에서 유용하다.

[0099]

본 개시의 또 다른 양태는, 용기 및 이 용기에 저장된 본 개시의 유기티타늄 화합물을 포함하며, 상기 용기는 상기 유기티타늄 화합물을 저장 및 공급하도록 구성되는 전구체 공급 패키지에 관한 것이다.

[0100]

본 개시의 전구체는 하기 논의되는 바와 같이 쉽게 합성할 수 있다.

[0101]

ALD 및 다른 기상 증착 공정에 적용시, 본 개시의 유기티타늄 화합물은 저온, 즉, 90 내지 150°C 범위에서 액체 버블러(liquid bubbler)에 의해 전달될 수 있으며, 이러한 전달 온도에서 열적으로 안정하다(즉, 열분해되지 않는다). 이러한 전구체 화합물은 ALD 뿐 아니라 다른 기상 증착 공정에서도 사용될 수 있으며, 이러한 기상 증착 공정은 예를 들어 200°C 내지 300°C 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 한 실시형태에서, 본 개시의 유기티타늄 전구체 화합물은 전구체 화합물을 포함하는 액체, 예를 들어 상기 화합물의 녹는점보다 높은 온도의 일정 부피의 액상 전구체 화합물, 또는 별법으로는 적합한 용매 중의 전구체 화합물의 용액을 통해 적당한 캐리어 기체를 버블링하고, 액체의 증기압에 의해 그 액체와 연관된 증기를 캐리어 기체에 동반(entrain)시킴으로써 전달될 수 있다.

[0102]

본 개시의 유기티타늄 화합물은 CVD 및 ALD와 같은 기상 증착 적용시 본원 명세서에 기초하여 당해 분야의 기술

내에서 적절한 산화제, 공동-반응물, 공정 조건 등을 이용하여 티타늄-함유 막 증착을 실현할 수 있다. 기상 증착 공정은 전구체의 전달을 실현하기 위해 직접 액체 분사(DLI) 또는 베블러 기술 또는 임의의 다른 적절한 방법을 포함할 수 있다. 유용한 산화제의 구체적인 실시형태로는, 오존, 물, 산소, 과산화물, 아산화질소, 이산화탄소 및/또는 알코올을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 한 특정 실시형태에서, 화학식 (II)의 유기티타늄 화합물과 오존은 ALD 공정에서 이산화티타늄을 기재상에 증착시키기 위한 공동-반응물서 이용된다.

[0103] 다수의 첨가제가 본 개시의 티타늄 전구체 화합물과 함께, 특정 실시형태에서, 그러한 첨가제를 결여한 대응 제형에 비해 향상된 전구체의 열안정성 및/또는 향상된 막 물성, 예를 들어 고 종횡비 구조물의 향상된 단차 피복을 달성하는 제형을 구성하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 형태의 다수의 첨가제 제형은 본 개시의 소정의 구현예에 적합한 전구체와 첨가제의 상대적 비율에 대해, 제형의 각 성분들 중 선택된 하나 또는 여러 개의 농도를 변경하면서 얻어지는 제형의 안정성 및 단차 피복 특성 또는 다른 막 특성의 결과를 측정하는 것을 포함하는 실험 측정에 의해서 특정할 수 있다.

[0104] 본 개시의 전구체를 사용한 기상 증착 공정은 본 명세서의 기재 내용에 기초하여, 당해 분야의 기술 내에서, 요구되는 물성의 대응 티타늄-함유 막의 제조에 적합한 임의의 적절한 공정 조건(온도, 압력, 유속, 농도, 주위 환경 등)에서 수행될 수 있다.

[0105] ALD 공정 실시형태에서, 전구체 증기를 증기 증착 챔버에 도입하고, 이어서 퍼지 가스의 펄스(pulse)를 상기 챔버에 공급하여 전구체 가스 혼합물을 제거한다. 다음으로, 제2 유체를 기상 증착 챔버에 도입하여 반응 시퀀스를 완성한다. 제2 유체는 예를 들어 기재상에 산화물막, 즉 TiO₂ 막을 형성하기 위해 오존, 산소 또는 다른 산소-함유 가스를 포함할 수 있다. 별법으로는, 제2 유체는 기재상에 티타늄 나이트라이드 막을 형성하기 위해 질소를 포함하거나, 기재상에 티타늄 살파이드 막을 형성하기 위해 황을 포함할 수 있다.

[0106] 다양한 실시형태에서, 본 개시의 티타늄 전구체는 논리 소자의 고 κ 유전체 커패시터 또는 게이트 유전체 재료 구조체를 포함하는 강유전체 커패시터 또는 동적 랜덤 액세스 메모리 장치(DRAM)와 같은 고 κ 유전체 재료 구조체를 제조하는데 사용할 수 있다.

[0107] 본 개시의 유기티타늄 화합물로부터 형성된 티타늄-함유 막은 부재료, 예를 들어 Nb, Ta, Zr, Hf, Ge, Si, Sn, La, Y, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Sr, Ba, Ca 및 Mg, 및 이를 금속의 산화물 중에서 선택된 재료로 도핑, 공동-증착, 합금화 또는 충화될 수 있다. 예를 들어, 본 개시의 다양한 실시형태는 본 개시의 전구체로 형성되는 티타늄-함유 막에 있어서, 상기 티타늄-함유 막이 선택적으로 도판트 물질, 예를 들어 IV족 도판트 중으로 도핑된 것으로 고려한다.

[0108] 이산화티타늄의 컨포멀(conformal) 박막의 ALD 형성은 본 개시의 유기티타늄 화합물을 사용하여 다양한 실시형태로 적절한 공정 조건, 예를 들어, 200°C 내지 350°C의 온도 범위에서 오존, 산소, 물, 과산화물, 아산화질소, 이산화탄소 또는 알코올과 같은 산소 원료를 사용하여, 0.2 내지 20 Torr 압력 범위하에서 수행될 수 있다. 이러한 산소-함유 산화제 좋은 예를 들어 원격 플라즈마(remote plasma) 또는 직접 플라즈마(direct plasma)에 의해 활성화될 수 있다.

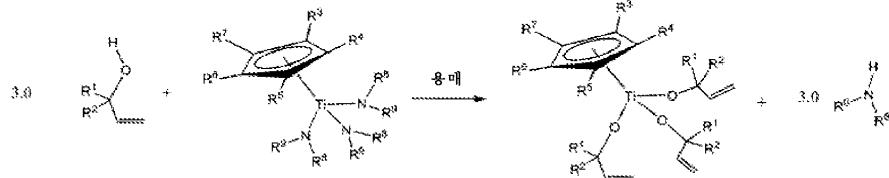
[0109] CVD 공정은 마찬가지로 기재상에 산화티타늄 막을 형성하기 위해, 적절한 산소 원료, 예를 들어 오존 및 과산화물 이외의 산소 원료를 이용하고, 플라즈마 활성화를 이용하지 않고 수행될 수 있다. 다양한 실시형태에서, CVD 공정은 200°C 내지 600°C의 온도 범위 및 0.2 내지 10.0 Torr의 압력 범위에서 수행될 수 있다. 더 높은 온도 및 압력 조건이 이용될 수 있으나, 이는 일반적으로 기체상 반응을 피하기 위해 더 낮은 산화제 농도를 필요로 한다.

[0110] 본 개시의 유기티타늄 화합물이 TiO₂ 막을 형성하는 ALD 공정에 사용되는 다양한 적용에서, 티타늄 전구체 및 공동-반응물인 오존의 펄스가 이산화티타늄 막을 형성하기 위해 사용된다. 이러한 적용에서, 오존과 티타늄 전구체의 반응성은 막 성장 속도에 영향을 주는 주요한 요인이다. 본 개시의 유기티타늄 화합물은 올레핀 불포화, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 알케닐옥시 관능기 등을 함유하므로, 우수한 반응성을 나타내어 상응하는 포화 유기티타늄 화합물과 비교하여 더 높은 막 형성 속도를 제공할 뿐 아니라, 고 종횡비의 구조체상에서도 높은 단차 피복 및 콘포멀리티(conformality)로 기재상에 균일하게 코팅되는 콘포멀리티가 우수한 ALD 막을 제공한다.

[0111] 본 개시의 다른 양태는 본 개시의 유기티타늄 화합물, 예를 들어 화학식 (I), (II) 또는 (III)의 화합물을 제조하는 방법으로서, 올레핀 또는 알키닐 불포화를 포함하는 유기 잔기, 예를 들어 비닐, 알릴, 알케닐옥시, 에티

닐, 프로피닐, 부티닐 등을 함유하는 알코올과 모노사이클로펜타다이에닐 티타늄 트리아마이드를 반응시켜 상기 화학식의 모노사이클로펜타다이에닐 티타늄 트리알콕사이드 화합물로서 유기티타늄 화합물을 생성하는 방법에 관한 것이다.

[0112] 특정 실시형태에서, 화학식 (II)의 사이클로펜타다이에닐 티타늄 알콕사이드 전구체는 하기와 같은 합성 방법에 의해 쉽게 합성된다:



[0113]

[0114] 이 반응식에서, 반응물 및 반응 생성물과 상용성인 용매 매질에서 적당한 알코올 3당량을 모노사이클로펜타다이에닐 티타늄 트리아마이드에 첨가한다. 이에 따른 가양성자분해 반응에 의해, 원하는 모노사이클로펜타다이에닐 티타늄 트리알콕사이드 및 3당량의 아민이 생성된다.

[0115]

본 개시의 사이클로펜타다이에닐 티타늄 알콕사이드 화합물은 ALD 및 CVD와 같은 기상 증착 공정에서 기재상에 다양한 티타늄-함유 금속 막, 예를 들어 이산화티타늄 막, PZT 막, PLZT 막, BST 막, 바륨 티타네이트 막, 스트론튬 티타네이트 막, 티타늄 나이트라이드 막, 티타늄 슬파이드 막, 티타늄 함유 산화물 막 등을 증착시키기 위해 사용될 수 있다.

[0116]

본 개시의 유기티타늄 전구체 화합물은 기재와 접촉하여 증착되는 전구체 증기를 생성하기 위한 휘발에 적합한 임의의 형태, 예를 들어 기화된 액체 형태 또는 플래시 기화(flash vaporization)를 위한 용매 매질에 용해 또는 현탁된 고체 형태로, 승화 가능한 고체로, 또는 증착 챔버에 증기로 전달되기에 적합하도록 충분한 증기압을 가진 고체로, 또는 임의의 다른 적절한 형태로 공급될 수 있다.

[0117]

용매가 본 개시의 전구체를 전달하기 위해 사용될 때, 전구체가 전달을 위해 용해 또는 분산될 수 있는 임의의 적합한 용매 매질을 사용할 수 있다. 예를 들어, 용매 매질은 C_3-C_{12} 알칸, C_2-C_{12} 에테르, C_6-C_{12} 방향족, C_7-C_{16} 아릴알칸, $C_{10}-C_{25}$ 아릴사이클로알칸 및 방향족, 아릴알칸 및 아릴사이클로알칸 종의 추가 알킬 치환된 형태를 포함하는 단성분 용매 또는 다성분 용매 혼합물일 수 있으며, 상기 추가 알킬 치환체는 복수 알킬 치환체인 경우 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 C_1-C_8 알킬에서 선택된다.

[0118]

예시적인 용매는 아민, 에테르, 방향족 용매, 글라임, 테트라글라임, 알칸, 알킬-치환된 벤젠 화합물, 벤조사이클로헥산 (테트랄린), 알킬-치환된 벤조사이클로헥산 및 에테르를 포함하며, 테트라하이드로퓨란, 자일렌, 1,4-*tert*-부틸톨루엔, 1,3-다이이소프로필벤젠, 디메틸테트랄린, 옥탄 및 테칸은 특정 적용에 잠재적으로 유용한 용매 종이다.

[0119]

일부 실시형태에서, 자일렌, 1,4-*tert* 부틸톨루엔, 1,3-다이이소프로필벤젠, 테트랄린, 디메틸테트랄린 및 다른 알킬-치환된 방향족 용매와 같은 방향족 용매를 이용하는 것이 바람직할 수 있다. 용매 매질은 또한 안정화 용매, 예를 들어 루이스-염기 리간드를 포함할 수 있다.

[0120]

다른 실시형태에서, 상기 용매는 아민 용매, DMAPA와 같은 중성 아민, 옥탄 또는 다른 지방족 용매, 톨루엔과 같은 방향족 용매, 테트라하이드로퓨란(THF) 및 테트라글라임과 같은 에테르를 포함할 수 있다.

[0121]

특정 적용에서, 사이클로펜타다이에닐 티타늄 알콕사이드 전구체 화합물은 주어진 적용에 적절하게 단일 성분 용매로 구성되거나 또는 별법으로 용매 혼합물로 구성될 수 있는 용매 매질 중의 개별 전구체 화합물 또는 전구체 화합물의 혼합물로서 액체 전달 시스템에 공급될 수 있다. 이러한 목적을 위해 사용될 수 있는 용매는 특정 전구체가 용해 또는 현탁된 후 티타늄 금속-함유 막이 증착될 기재와 접촉하기 위해 전구체 증기를 형성할 수 있는 임의의 적절한 종류의 것일 수 있다.

[0122]

다른 특정 적용에서, 사이클로펜타다이에닐 티타늄 알콕사이드 전구체의 버블러 전달에서 버블러를 전구체 화합물의 녹는점 이상의 온도에서 작동시키는 것이 고려된다.

[0123]

일반적으로, 본 개시의 사이클로펜타다이에닐 티타늄 알콕사이드 전구체 조성물은 본 개시의 특정 실시형태에서 본 명세서에 개시된 임의의 화합물, 화합물들 또는 제형을 포함하거나 또는 그로 이루어져 있거나, 또는 그로

본질적으로 이루어질 수 있다. 특정 실시형태에서, 본 개시의 사이클로펜타다이에닐 티타늄 알콕사이드 전구체 화합물은 2종 이상의 그러한 전구체 화합물이 서로 혼합된 조합으로, 예를 들어, 액체 전달을 위한 전구체 카테일 조성물 용액으로 사용될 수 있다.

[0124] 일부 실시형태에서, 사이클로펜타다이에닐 티타늄 알콕사이드 전구체 종은 개별적으로 용매에 용해되고, 전구체 용액을 휘발시키는 기화기에 전달되어 전구체 증기를 형성한 후, 웨이퍼 또는 다른 마이크로 전자 장치 기재상에 티타늄-함유 막을 증착시키기 위한 증착 시스템의 증착 챔버로 전달된다. 한 실시형태에서, 전구체는 이온성 액체 매질에 용해된 후, 그로부터 전구체 증기가 분배 조건하의 이온성 액체로부터 배출된다.

[0125] 다른 실시형태에서, 사이클로펜타다이에닐 티타늄 알콕사이드 전구체는 고체를 휘발시켜 전구체 증기를 형성한 후 이를 증착 챔버로 이송하며, 첫 번째 경우 고체 전구체는 사용을 위해 포장된 형태로 공급되는 고체 전달 기술에 의해 전달된다.

[0126] 또 다른 별법으로서, 사이클로펜타다이에닐 티타늄 알콕사이드 전구체는 저장 및 분배 용기의 내부에 위치한 적합한 고체상 물리 흡착 저장 매질에 흡착된 상태로 저장될 수 있다. 사용시, 전구체 증기는 고체상 물리 흡착 저장 매질에 흡착된 전구체의 탈착을 포함하는 분배 조건에서 용기로부터 분배된다.

[0127] 일반적으로, 전구체 전달을 위한 공급 용기는 매우 다양한 종류의 것일 수 있고, ATMI, Inc. (미국 코네티컷주 덴버)로부터 SDS, SAGE, VAC, VACSorb, 및 ProE-Vap라는 상표명으로 구입할 수 있는 것과 같은 용기를 본 개시의 특정한 전구체 화합물 또는 조성물을 위한 소정의 저장 및 분배 적용에 적합할 수 있는 것으로 사용할 수 있다.

[0128] 본 발명의 전구체는 다양한 마이크로 전자 장치, 예를 들어 반도체 제품, 플랫 패널 디스플레이 등을 우수한 품질의 티타늄-함유 막으로 제작할 수 있게 한다.

[0129] 도 1은 리드(12)와 연결된 상부 전극(16)과 리드(14)와 연결된 하부 전극(20) 사이에 있는 티타늄-함유 유전체 재료(18)를 포함하는 캐페시터(10)를 포함하는 마이크로 전자 장치 구조체의 개략도이다. 유전체 재료(18)은 상부 전극 층을 형성하기에 앞서, 본 개시의 사이클로펜타다이에닐 티타늄 알콕사이드 전구체를 사용한 ALD로 티타늄-함유 유전체 재료를 하부 전극상에 증착하여 형성할 수 있다.

[0130] 도 2는 본 개시의 한 실시형태에 따른, 사이클로펜타다이에닐 티타늄 알콕사이드 전구체를 함유하는 재료 저장 및 분배 패키지(100)의 개략도이다.

[0131] 재료 저장 및 분배 패키지(100)는 예를 들어, 도시된 바와 같이 일반적으로 원통형으로서 그 안에 내부 부피(104)를 형성하는 용기(102)를 포함한다. 이 특정 실시형태에서, 전구체는 주위 온도 조건에서 고체이고, 이 전구체는 용기의 내부 부피(104)에 배치된 트레이(106)의 표면상에 지지될 수 있으며, 상기 트레이는 용기 사용시 증기 흐름이 분배를 위한 밸브 헤드 어셈블리가 있는 용기 위쪽으로 흐르게 하기 위해 유로 도관(108)과 연결되어 있다.

[0132] 고체 전구체는 용기의 내부 부피의 내부 표면, 예를 들어 트레이(106) 및 도관(108)의 표면에 코팅될 수 있다. 이러한 코팅은 전구체를 증기 형태로 용기 내에 도입하고, 그로부터 고체 전구체를 용기의 표면에 막으로 응축시킴으로써 실시될 수 있다. 별법으로는, 전구체 고체를 용매 매질에 용해 또는 혼탁시키고, 용매 증발을 통해 용기 내부 부피내의 표면에 증착시킬 수 있다. 또 다른 방법에서, 전구체를 용융시키고, 용기의 내부 부피내의 표면에 부을 수 있다. 이러한 목적을 위해, 용기는 용기에 전구체 막의 지지를 위한 추가의 표면적을 제공하는, 기재 물품 또는 부품을 포함할 수 있다.

[0133] 또 다른 별법으로, 고체 전구체를 입상 또는 미분된 형태로 제공하고, 이를 용기내에 부어 그 안의 각각 트레이(106) 상부 지지 표면에 남아있도록 할 수 있다. 또 다른 별법으로, 금속 발포체를 용기의 내부 부피에 제공할 수 있으며, 이러한 금속 발포체는 고체 미립자 전구체를 보유하여 그의 고효율의 증기화를 달성하도록 구성된 특정 특성의 다공성(porosity)을 갖는다.

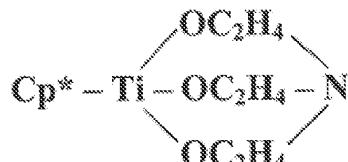
[0134] 용기(102)는 밸브 헤드 어셈블리(110)가 있는 목부(109)를 포함한다. 밸브 헤드 어셈블리(110)는 도시된 실시 형태에서 핸드 휠(112)이 구비된다. 핸드 휠 대신에, 밸브 헤드 어셈블리는 자동화된 작동을 위한 컨트롤러와 결합되거나 기능적으로(operatively) 연결될 수 있다. 밸브 헤드 어셈블리(110)는 용기에 흐름 회로를 접합하기 위한 피팅(fitting) 또는 연결 부재와 결합되도록 구성될 수 있는 분배 포트(114)를 포함한다. 이러한 흐름 회로는 개략적으로 도 2에 화살표 A로 표시되어 있고, 흐름 회로는 하류의 ALD 또는 화학 기상 증착 챔버에 결합될 수 있다(도 2에 표시되지 않음).

- [0135] 사용시, 용기(102)는 히팅 자켓, 용기의 외부 벽면에 부착된 저항 가열 부품 또는 다른 적절한 가열 장치 및 배열과 같은 적당한 히터로 가열될 수 있고, 그 결과 용기 내의 고체 전구체는 적어도 부분적으로 전구체 증기로 휘발된다. 열의 투입이 화살표 Q로 도 2에 개략적으로 표시되어 있다. 전구체 증기는, 핸드 훨(112) 또는 별법의 벨브 액추에이터 또는 컨트롤러를 작동시켜 벨브 부품을 개방 위치로 옮길 경우 용기로부터 벨브 헤드 어셈블리(110)에 있는 벨브 통로를 통해 배출되며, 그 결과 전구체로부터 유도된 증기가 화살표 A로 개략적으로 표시된 흐름 회로 내로 분배된다.
- [0136] 실시예 1
- [0137] 본 실시예는 예를 들어 반도체 제조 공정에 사용되는 이산화티타늄(TiO_2) 원자층 증착법(ALD)에 관한 것이다.
- [0138] ALD는 다양한 기재, 넓은 범위의 특성 요건, 및 다른 공정 제약이 있는 매우 다양한 적용에서 TiO_2 막을 증착시키기 위해 사용된다. 예를 들어, TiO_2 는 다양한 DRAM 커패시터 분야에서, 다른 산화물의 도핑제, 루타일(rutile) 구조체에서 대량 유전체, 및 $SrTiO_3$ 및 관련 페로브스카이트(perovskite)에서 주성분으로 사용된다.
- [0139] 티타늄 전구체를 사용한 ALD에 의해 티타니아 막을 증착시, 공정 온도는 예를 들어 200°C 내지 300°C 범위일 수 있고, 산소 원료로서 물 또는 오존이 사용될 수 있다.
- [0140] 22개의 화학물질 군으로부터 선택된 130개의 전구체 후보 물질을 포함하는 전구체 스크리닝을 개시하여 그로부터 60개를 얻고 스크리닝하였으며, 최종적으로 20개를 ALD 공정 시스템에서 시험하였다. 이러한 스크리닝에서, 초기 작업시 열중량 분석(TGA)을 사용한 전구체 화합물의 휘발성을 시험하는 것을 포함하였고, 그 후 만족스러운 휘발성을 나타내는 후보물질을 ALD 공정에서 전구체의 전달에 필요한 것보다 높은 온도에 24시간 노출 후 전구체의 분해를 측정하여 스크리닝하였다. 초기 휘발성과 이후 정적 열적 안정성 테스트(static thermal stability test) 모두를 통과하는 기준은 상업적인 생산을 위한 ALD 장비에서 사용되는 일반적인 전달 시스템과의 호환성에 기초하여 선택하였다. 휘발성과 열적 안정성 테스트 후의 후속 스크리닝은 증착 속도 및 포화도 측정을 포함하였다.
- [0141] 동종 리간드성(homoleptic) 아미도 티타늄 전구체의 포화도는 할라이드, "D5", 및 사이클로펜타다이에닐 리간드로 치환하는 것에 의해 개선되는 것으로 밝혀졌다. 각각의 경우, 수송성 또는 증착 속도에서의 저하(trade-off)가 있다. 사이클로펜타다이에닐 치환된 아마이드는 고려되는 군 중에서는 0.6 Å/사이클의 증착 속도와 함께, 우수한 포화도를 갖는 것으로 밝혀졌으나, 사이클로펜타다이에닐 치환된 알콕사이드보다는 포화도가 낮았다.
- [0142] 동종 리간드성 알콕사이드는 H_2O 및 O_3 둘 다에서 우수한 증착 속도를 나타내고, R기의 길이가 이소프로포사이드에서 에톡사이드, 메톡사이드로 짧아질수록 증착 속도 및 개선된 포화도를 나타내나, 이에 따라 전달의 어려움이 증가하는 것으로 밝혀졌다. 이 점에서, 이소프로포사이드는 고 휘발성, 저 점성 액체이고, 에톡사이드는 우수한 휘발성과 전달 온도보다 낮은 녹는점을 가지며, 메톡사이드는 적절한 고체 전달 기술을 필요로 하는 고체이다.
- [0143] 이러한 스크리닝에서 평가된 전구체는 β -디케토네이트, 할라이드 또는 사이클로펜타다이에닐 리간드를 치환하여 개질되었거나, 또는 R 기가 비닐 또는 아세틸라이드 결합 또는 트리메틸실릴기로 치환된 알콕사이드 전구체를 포함하였다. 일반적으로, 비닐 또는 아세틸라이드 결합에 의한 전구체의 개질은 높은 증착 속도를 가지는 휘발성의 액체를 제공하였으나, 포화 거동은 저하되었다. β -디케토네이트 치환된 화합물은 낮은 증착 속도를 나타냈지만, 분해시 매우 안정적이었다. 휘발성과 증착 속도의 개선이 낮은 녹는점의 고체에서 달성되었으나, 포화도가 감소되었다. 사이클로펜타다이에닐 치환은 휘발성 액체에서 최고의 포화도를 제공하였으나, 증착 속도는 O_3 중에서는 그다지 크지 않고(0.3 Å/사이클), H_2O 와 함께 사용하기에는 적합하지 않았다. 사이클로펜타다이에닐 치환과 함께 비닐기를 알콕시 리간드에 추가하면, O_3 중에서 높은 증착 속도(0.8 Å/사이클) 및 H_2O 중에서 적당한 속도를 갖는 휘발성 액체를 제공하였으나, 약 25°C로 포화 능력(saturation ability)이 저하되었다.
- [0144] 도 3은 해당 플롯에서 확인되는 300°C의 온도에서, 10s O_3 로 실리콘 기재상에 증착되는 티타늄 전구체를 사용하는 ALD 공정에서의 증착 속도(옹스트롬/사이클)를 전구체 펄스 타임의 함수로서 나타낸 플롯이다.
- [0145] 도 4는 해당 플롯에서 확인되며 10s O_3 로, 그래프에 특정된 온도에서 실리콘 기재상에 증착되는 티타늄 전구체를

사용하는 ALD 공정에서의 증착 속도(옹스트롬/사이클)를 전구체 펄스 타임의 함수로서 나타낸 플롯이다.

[0146] 도 5는 해당 플롯에서 확인되는 티타늄 전구체를 사용하는 ALD 공정에서의 증착 속도(옹스트롬/사이클)를 전구체 펄스 타임의 함수로서 나타낸 플롯이다. 전구체 펄스가 증가함에 따라 증착 속도가 포화하는 것은 세 전구체 모두의 우수한 ALD 거동을 입증하였다. 가장 위의 전구체는 가장 빠른 속도의 휘발성 액체이다. 가운데 전구체인 $Ti(OMe)_4$ 는 높은 속도를 나타내나, 전달 온도에서는 고체 상태였다. 아래 전구체는 휘발성 액체에서 우수한 포화도를 가졌으나, 속도가 낮았다.

[0147] 도 6은 110°C에서 루테늄 기재상에 Cp^* 트리에탄올아민티타늄



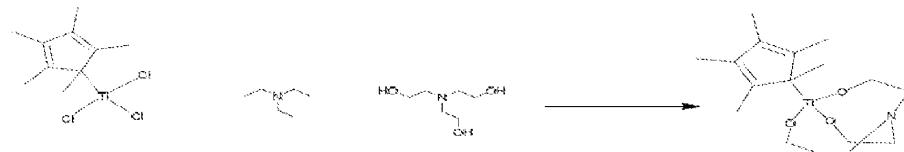
[0148]

[0149] 을 특정된 온도에서 오존(100그램/노멀 입방 미터) 및 H_2O 와 함께 증착시 사이클당 증착(x-선 형광(XRF)으로 측정된 옹스트롬)을 전구체의 서브펄스의 함수로서 나타낸 플롯이다. 이 전구체는 높은 속도에서 우수한 포화를 가졌다.

[0150] 상술한 바와 같이, 본 개시의 사이클로펜타다이에닐트리에탄올아민티타늄 화합물은 상응하는 사이클로펜타다이에닐티타늄트리클로라이드와 트리에틸아민 및 니트릴로트리에탄올의 반응을 통해 합성될 수 있다. 예를 들어, Cp^* 트리에탄올아민티타늄은 하기 실시예 2에 기재된 바와 같이 합성할 수 있다.

[0151] 실시예 2

[0152] 하기 반응을 수행하여 Cp^* 트리에탄올아민티타늄을 얻었다.



[0153]

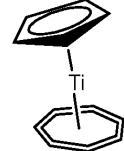
[0154] 반응물 (1,2,3,4,5-테트라메틸사이클로펜타-2,4-다이에닐)티타늄(IV) 클로라이드 (5g), 트리에틸아민 (5.51g), 및 2,2',2"-니트릴트리에탄올 (8.12g)을 250 mL 등근 바닥 플라스크에 첨가하고, 150mL 헥산 및 약 10mL의 틀루엔을 충전하였다. 혼합물은 이 혼합된 용매에는 잘 용해되지 않았으나, 20mL 메틸렌 클로라이드를 첨가하여 용해도를 높였다. 혼합물은 처음에 옅은 적색/오렌지 색을 나타내었으나 교반 후 옅은 황색으로 변하였다. 반응 부피를 약 10시간 동안 교반 조건으로 유지시켰다. 혼합물 분액 6mL를 여과하여 황색 액체를 회수하였다. 용매를 감압 제거하여 옅은 황색 결정을 얻었다. $CDCl_3$ 중에서의 생성물의 NMR은 반응이 성공적이었음을 나타냈다. 혼합물을 중간 기공 필터를 사용하여 필터링하고, 50mL 헥산으로 세척하여, 황색의 용액을 얻었다. 용매를 감압 제거하여 3.92g의 생성물을 얻었다. 생성물의 원소 분석은 %C = 58.52, %H = 8.04, %N = 4.27, and %Cl = 0을 나타냈다.

[0155]

도 7은 90°C에서 디메틸아미노 티타늄 트리스(2-메틸아미노에틸)아마이드 (NXTD5로 표시)의 증착시 전구체의 서브펄스의 함수로서 사이클당 증착(SE로 측정된 옹스트롬)을 나타낸 플롯이다. 포화는 250°C에서는 적절하였으나, 300°C에서는 좋지 않았다.

[0156]

도 8은 20%의 오존을 함유하는 증착 분위기에서 사이클로펜타다이에닐(사이클로헵타트리에닐)티타늄



[0157]

[0158] 으로부터 티타늄을 지르코니아 기재상에 증착시 전구체의 서브펄스의 함수로서 사이클당 증착(x-선 형광으로 측정된 옹스트롬)을 나타낸 플롯이다. 실험은 250°C, 275°C, 및 300°C에서 수행하였다. 도 8의 결과가 보여주듯

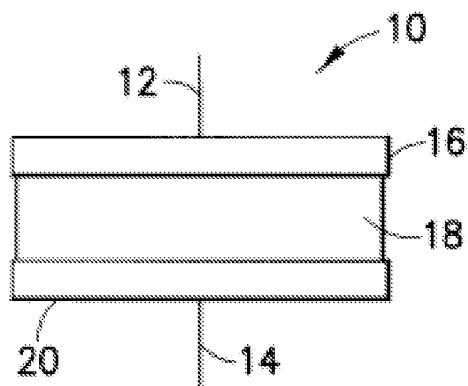
이, 이러한 온도에서, 특히 전구체의 100 서브필스에서, 우수한 증착 성능이 얻어졌다.

[0159]

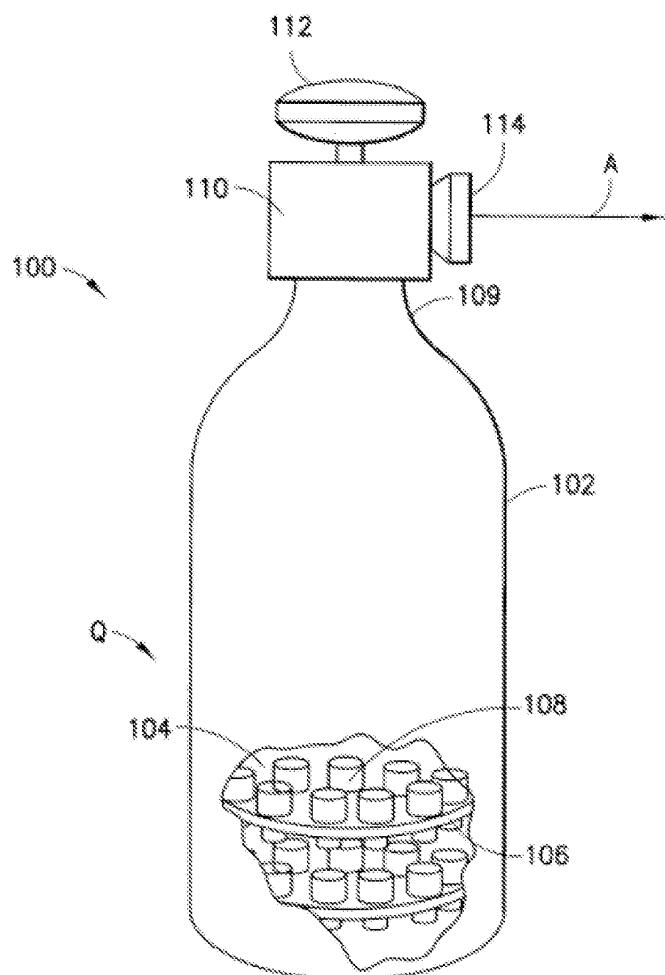
본 개시는 특정 양태, 특징 및 예시적인 실시형태를 참조하여 본원에 기재하였지만, 본 개시의 유용성은 이에 한정되지 않고, 본원의 상세한 설명에 기초하여 본 개시의 분야의 통상의 기술자에게 자명한 다른 변경, 변형 및 대안적인 실시형태에까지 확대되고 이를 포함하는 것임이 이해될 것이다. 따라서, 이하에서 청구된 발명은 이러한 모든 변경, 변형 및 대안적인 실시형태들을 그의 취지 및 범위 내에서 포함하는 것으로 폭넓게 이해되고 해석되어야 한다.

도면

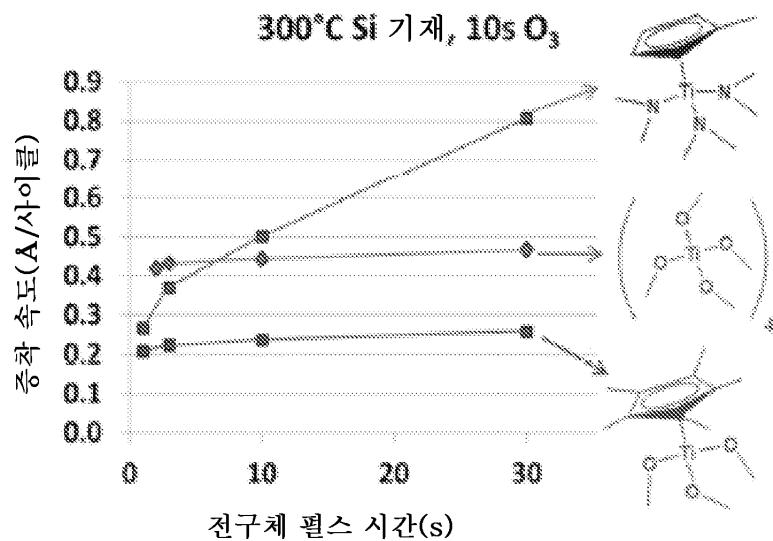
도면1



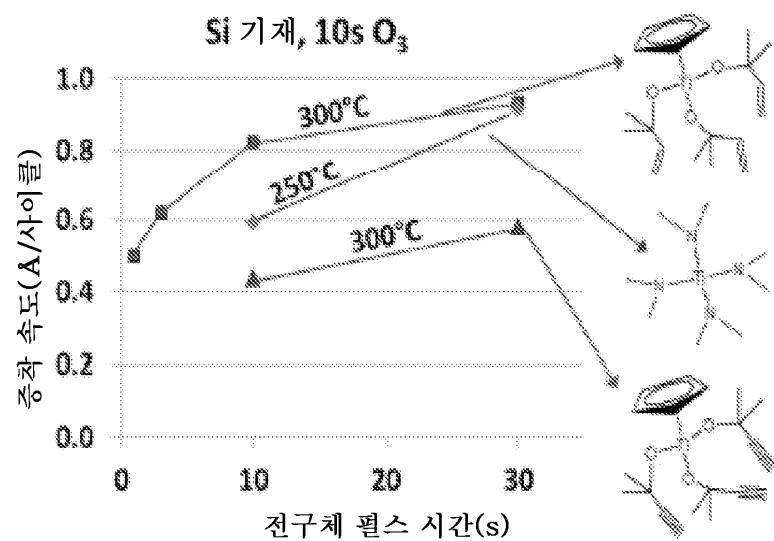
도면2



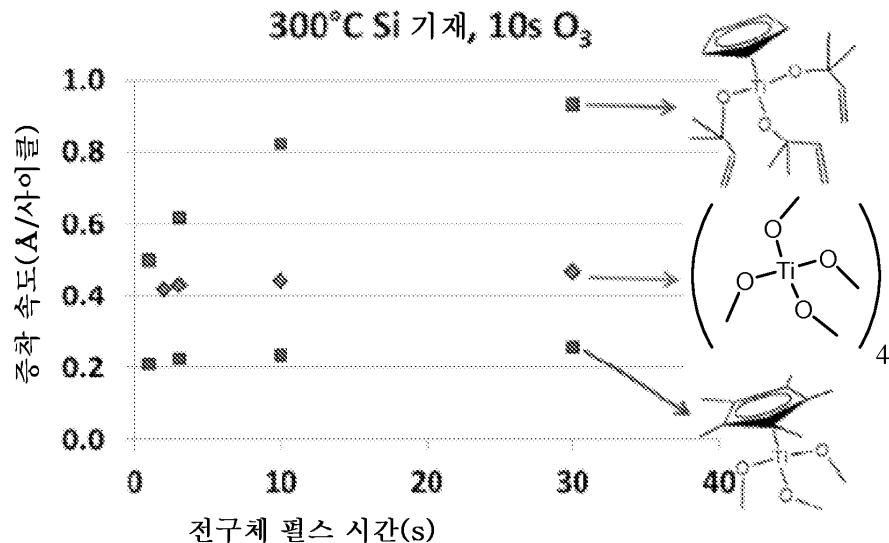
도면3



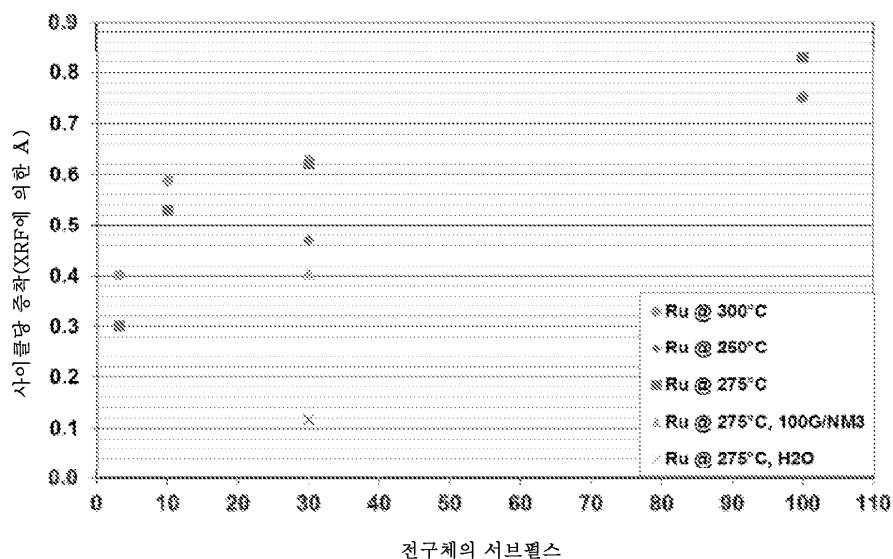
도면4



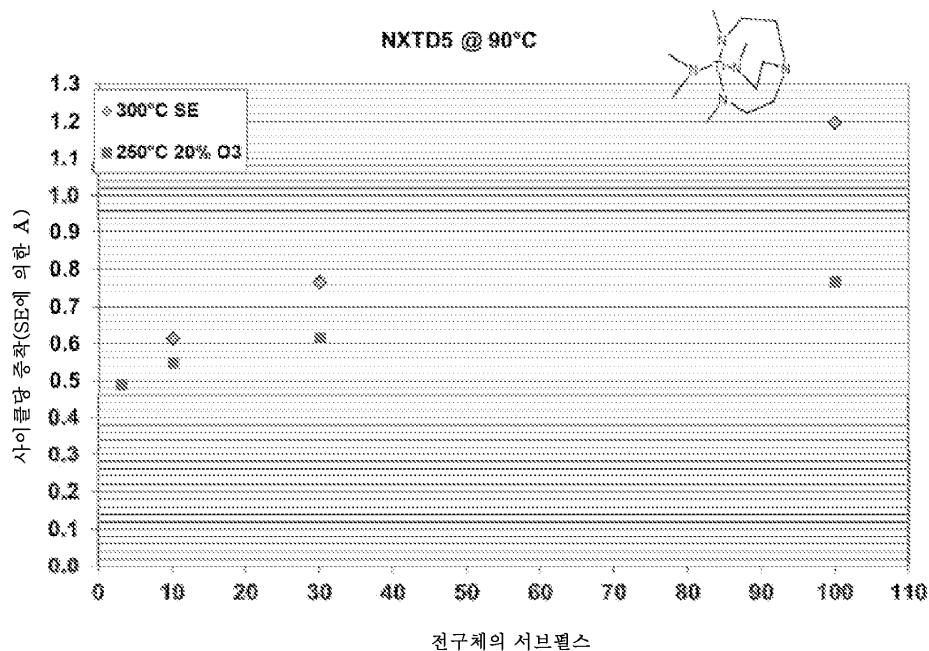
도면5



도면6



도면7



도면8

