



- (51) 국제특허분류:
C07F 9/90 (2006.01) C23C 16/44 (2006.01)
C23C 16/18 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/002056
- (22) 국제출원일: 2012 년 3 월 22 일 (22.03.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0039028 2011 년 4 월 26 일 (26.04.2011) KR
10-2012-0026274 2012 년 3 월 14 일 (14.03.2012) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국
화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF
CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 대전광역시
유성구 가정로 141 (장동), 305-343 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 정택모 (CHUNG, Taek-
Mo) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 672 번지 대
덕테크노밸리 6 단지아파트 610-2101, 305-509 Daejeon
(KR). 김창균 (KIM, Chang Gyoung) [KR/KR]; 대전광역시
유성구 신성동 삼성한울아파트 109-1603, 305-707
Daejeon (KR). 이영국 (LEE, Young Kuk) [KR/KR]; 대
전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 110-206, 305-755
Daejeon (KR). 안기석 (AN, Ki-Seok) [KR/KR]; 대전광

역시 유성구 관평동 대덕테크노밸리 9 단지아파트 909
동 902 호, 305-739 Daejeon (KR). 이선숙 (LEE, Sun
Sook) [KR/KR]; 대전광역시 중구 태평 2 동 버드네 2 단
지아파트 206-2002, 301-152 Daejeon (KR). 박보근
(PARK, Bo Keun) [KR/KR]; 강원도 원주시 명륜 2 동
480 단구 2 차아파트 208-101, 220-777 Gangwon-do
(KR). 정석중 (JEONG, Seog Jong) [KR/KR]; 대전광역
시 유성구 어은동 한빛아파트 127-1407, 305-755 Dae-
jeon (KR). 정인경 (JUNG, In Kyung) [KR/KR]; 대구광
역시 달서구 이곡 1 동 1332 성서무지개타운 105-901,
704-974 Daegu (KR). 전동주 (JEON, Dong Ju)
[KR/KR]; 대전광역시 유성구 신성동 140-6 번지, 305-
804 Daejeon (KR). 임종선 (LIM, Jongsun) [KR/KR]; 대
전광역시 유성구 어은동 99 번지 한빛아파트 108-
1303, 305-755 Daejeon (KR). 이창완 (LEE, Chang Wan)
[KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산 2 동 타임빌 805 호,
302-828 Daejeon (KR).

(74) 대리인: 김종선 (KIM, Jong-Sun); 서울특별시 강남구
역삼로 3 길 11, 광성빌딩 12 층, 135-936 Seoul (KR).

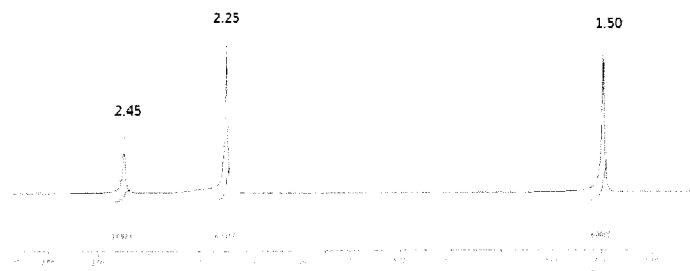
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ANTIMONY AMINO ALKOXIDE COMPOUND AND METHOD FOR PREPARING SAME, AND METHOD FOR FORMING A THIN FILM CONTAINING ANTIMONY USING THE ANTIMONY AMINO ALKOXIDE COMPOUND AND AN ATOMIC LAYER DEPOSITION TECHNIQUE

(54) 발명의 명칭: 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물 및 이의 제조 방법, 이 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물을 이용하
고 원자층 증착 기술을 이용하는 안티몬을 포함하는 박막의 형성 방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a novel antimony amino alkoxide compound and to a method for preparing a thin film containing antimony using same. The novel antimony amino alkoxide compound according to the present invention may be expressed as $Sb[O-A-NR_1R_2]_3$, where A is a linear or branched C2-C5 alkylene optionally substituted with a C1-C10 alkyl group; and R1 and R2 are an independent linear or branched C1-C10 alkyl group, respectively. According to the present invention, it is possible to provide an antimony precursor enabling a thin film of superior quality to be prepared.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물과 이를 이용하여 안티몬을 포함하는 박막을 제조하는 방법에 대한 것이다. 본 발명에 따른 신규한 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물은 $Sb[O-A-NR_1R_2]_3$ 으로 나타낼 수 있고, 상기 식에서, A는 C1-C10 선형 또는 분지형 알킬기로 치환 또는 비치환된 C2-C5의 알킬렌이고; R1 및 R2는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이다. 본 발명에 따르면, 품질이 우수한 박막을 제조할 수 있는 안티몬 전구체를 제공할 수 있다.





LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물 및 이의 제조 방법, 이 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물을 이용하고 원자층 증착 기술을 이용하는 안티몬을 포함하는 박막의 형성 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 신규한 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물 및 이의 제조 방법, 그리고 이 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물을 사용하여 원자층 증착 기술을 이용해서 안티몬을 함유하는 필름을 제조하는 방법에 대한 것이다.

배경기술

- [2] 삼산화안티몬(Sb_2O_3)는 촉매, 전기 전도체 물질, 광학 물질, 내연제 등의 기술분야에서 광범위하게 응용되고 있다(Kokkalas, D.E., Bikiaris, D.N., Karayannidis, G.P., J. Appl. Poly. Sci. 2003, 55, 787; Bryngelsson, Hl, Eskhult, J., Nyholm, L., Herranen, M., Alm, O., Edstram, K., Chem. Mater. 2007, 19, 1170; Tigau, N., Ciupina, V., Prodan, G. J. Optoelectro., Adv. Mater. 2006, 8, 37; Ballistreri, A., Foti, S., Montaudo, G., Pappalardo, S., Scamporrino, E., J Poly. Sci. Poly. Chem. Ed. 2003, 17, 2469; Brebu, M., Jakab, E., Sakata, Y., J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2007, 79, 346; Papaspyrides, C.D., Pavlidou, S., Vouyiouka, S.N., J. Mate. Design. Appl. 2009, 223, 91).
- [3] 한편, 정보화 기술이 발달함에 따라, 다양한 전자 장치가 증가하고 있다. 특히, 휴대 가능한 미디어 장치는 다양한 정보를 저장 및 제공하도록 고성능화되고, 대용량화되고 있다. 이러한 미디어 장치를 이용하여 대용량의 데이터를 저장 및 전송하기 위해 고집적 메모리 소자가 필요하다. 상기 고집적의 메모리 소자는 큰 용량을 가질 뿐 아니라, 빠른 속도, 비휘발성 및 저전력 소모와 같은 경제성 등 다양한 조건을 만족시켜야 한다. 현재 널리 사용되는 디램 및 플래시 메모리 소자는 앞서 언급된 조건들의 일부를 만족시킬 수 있다.
- [4] 그러나 디램의 단위 셀은 하나의 캐패시터 및 캐패시터를 제어하는 하나의 트랜지스터를 포함하므로 스트링 구조의 낸드플래시 메모리에 비해 상대적으로 큰 단위 셀 면적을 필요로 한다. 또한, 디램은 전원 공급이 중단되는 경우 저장된 데이터를 잃게 되는 휘발성 메모리 장치이다. 반면, 플래시 메모리는 전원 공급이 중단되더라도 저장된 데이터를 잃지 않는 비휘발성 메모리 장치이나, 터널링 현상에 기초하기 때문에 동작 속도가 느리다.
- [5] 이에 따라, 동작 속도가 빠르면서도 비휘발성 특성을 갖는 차세대 메모리로, 상변화 메모리 소자에 대한 연구가 증대되고 있다. 상변화 메모리 소자의 단위 셀은 데이터를 저장하는 요소로서 상변화 물질을 포함할 수 있다. 상변화 물질은 서로 다른 저항 값을 갖는 상태들을 가질 수 있다. 예를 들면, 결정상태의 상변화 물질은 비정질 상태의 상변화 물질에 비하여 낮은 저항 값을 가질 수

있다. 상변화 물질의 결정 상태는 용융 및 냉각 과정의 조건을 통해 제어될 수 있다. 상변화 메모리 소자의 물질적인 문제 및 구조적인 문제와 관련하여, 상변화 메모리 소자의 제조 공정 개발이 요구된다.

- [6] 게르마늄-안티몬-텔루륨($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) 막을 이용하는 상변화 칼코게나이드 비기화성 메모리 기법에서 안티몬은 게르마늄 및 텔루륨과 함께 핵심 성분으로서 사용되고 있다. Ge-Sb-Te (GST) 박막을 주성분으로 하는 상변화 임의 접근 메모리(Phase-change random access memory: PRAM) 장치는 결정 상태에서부터 막 물질의 저항성 변화와 관련된 비정질 상태로의 가역적 전이를 이용한다. 상업적 고속제조 및 성능의 이유를 위해 막 물질 자체는 바람직하게 화학 기상 증착(CVD) 및 원자층 증착(ALD) 등의 방법을 이용하여 형성된다.
- [7] 이들의 장래성에도 불구하고, 저온에서 CVD 및 ALD를 통해 재생 가능한 고품질의 안티몬화물, Sb_2Te_3 및 GST 막을 성장시키기 위한 노력에 직면한 실질적인 문제가 존재한다. 매우 제한된 수의 안티몬 CVD/ALD 전구체만이 현재 사용 가능한데, 대부분은 알킬계 화합물 예컨대 Me_3Sb , Et_3Sb , $(\text{iPr})_3\text{Sb}$ 및 Ph_3Sb 또는 하이드라이드계 화합물 예컨대 SbH_3 이고, 이들 전구체는 낮은 열안정성, 낮은 기화성, 합성 곤란성 및 높은 전달 온도를 비롯한 다양한 결점을 겪고 있다. (Sugiura, O., Kameda, H., Shiina, K., Matsuura, M., J. Electron. Mater., 1988, 17, 11.; Biefeld, R. M., Hebner, G. A., Appl. Phys. Lett. 1990, 57, 1563.; Stauff, G. T., Gaskill, D. K., Bottka, N., Gedridge, R. W. Jr., Appl. Phys. Lett. 1991, 58, 1311.)
- [8] 또한, 이러한 현재 이용 가능한 안티몬 전구체와 게르마늄 또는 텔루륨 전구체의 상용성은 마이크로 전자 장치 품질 GST 막을 재생 가능하게 성장시키는 능력에 관해서는 미확인되었고, 안티몬화물 막의 성장은 V/III 비율 및 분해온도에 대한 민감성을 비롯한 관련된 공정 어려움을 갖는다. 이러한 전구체로부터 형성된 침착 금속 막은 낮은 성장률, 빈약한 형태 및 막의 조성 편차를 일으킬 수 있는 전구체 유래 탄소 또는 이중원자 오염물에 민감하다(대한민국 특허 공개번호 10-2009-0091107).
- [9] 일반적으로 박막이나 나노 물질용 전구체를 고안하고 합성하기 위하여 높은 휘발성을 갖는 화합물의 합성이 가장 중요한 문제가 되고 있다.
- [10] 이상과 같이 종래에 알려진 안티몬 3가 화합물은 충분하지 못한 휘발성, 외부로부터 산소의 공급, 제조된 막에 생기는 탄소 및 염소의 오염 등의 문제점을 가지고 있다. 따라서 높은 휘발성을 갖고 있어 안티몬과 삼산화안티몬 박막 제조에 사용될 수 있는 전구체로서 안티몬 3가 화합물의 개발은 그 의미가 상당히 크다고 할 수 있다.
- [11] 또한, 종래에 알려진 통상적인 PRAM의 GST 막 제조 공정은 물리적 증착인 스퍼터링 방법으로 제조하거나, 또는 화학적 증착인 CVD를 이용하여 제조하였다. 그러나, 이와 같은 방법으로는 GST 막의 균일성을 확보할 수 없고, 쏜 채널 효과 등의 문제들을 야기하였다.
- [12] 이러한 이유로 ALD 공정을 적용하고자 하는 시도들이 있었지만, 종래의 GST

막 제조에 사용되던 전구체 물질 중 특히 안티몬 전구체가 ALD 공정에 적용되기 어려워 ALD 공정으로 GST 박막을 제조하는 것이 곤란하였다.

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 본 발명의 목적은 열안정성 및 휘발성이 우수하면서 보존성이 유리한 신규한 안티몬 아미노 알콕사이드 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[15] 또한, 본 발명의 목적은 낮은 온도에서 순수한 안티몬 또는 삼산화안티몬 제조가 가능하고, 할로젠 원소를 포함하지 않는 신규한 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[16] 또한, 본 발명의 목적은 질이 우수한 박막을 제조할 수 있으며, 특히 유기 금속 화학기상 증착법(MOCVD)이나 원자층 증착법(ALD)으로도 박막을 성장시킬 수 있는 신규한 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[17] 또한, 본 발명은 ALD 공정에 적합한 상기 안티몬 전구체를 활용하여 ALD 공정으로 안티몬 박막을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[18] 본 발명의 또다른 목적은 ALD 공정에 의해서 제조된 안티몬 박막을 제공하는 것이다.

[19]

과제 해결 수단

[20] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물을 제공한다:

[21] <화학식 1>

[22] $\text{Sb}[\text{O-A-NR}_1\text{R}_2]_3$

[23] 상기 화학식 1에서,

[24] A는 C1-C10 선형 또는 분지형 알킬기로 치환 또는 비치환된 C2-C5의 알킬렌이고;

[25] R1 및 R2는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[26] 본 발명은 하기 화학식 3으로 표시되는 안티몬 할라이드 화합물과 화학식 4로 표시되는 알코올의 알칼리 금속염을 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물의 제조방법을 제공한다:

[27] <화학식 3>

[28] SbX_3

[29] <화학식 4>

[30] $\text{M}[\text{O-A-NR}_1\text{R}_2]$

[31] 상기 화학식 1, 화학식 3 및 화학식 4에서,

[32] A는 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기로 치환 또는 비치환된 C2-C5의

알킬렌이고;

[33] R1 및 R2는 서로 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고;

[34] M은 Li, Na 또는 K이고;

[35] X는 Cl, Br 또는 I이다.

[36] 본 발명은 하기 화학식 3의 안티몬 할라이드 화합물과 하기 화학식 5로 표시되는 알칼리금속 화합물을 유기 용매 하에서 반응하여 하기 화학식 6으로 표시되는 안티몬 화합물을 제조하는 단계; 및 하기 화학식 6으로 표시되는 안티몬 화합물과 하기 화학식 7로 표시되는 알코올을 유기용매에서 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 1의 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물의 제조방법을 제공한다.

[37] <화학식 1>

[38] $\text{Sb}[\text{O-A-NR1R2}]_3$

[39] <화학식 3>

[40] SbX_3

[41] <화학식 5>

[42] $\text{M}[\text{NR52}]$

[43] <화학식 6>

[44] $\text{Sb}[\text{NR52}]_3$

[45] <화학식 7>

[46] HO-A-NR1R2

[47] 상기 화학식 1, 화학식 3, 화학식 5, 화학식 6, 및 화학식 7에서,

[48] A는 C1-C10 선형 또는 분지형 알킬기로 치환 또는 비치환된 C2-C5의 알킬렌이고;

[49] R1 및 R2는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고;

[50] R5는 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 SiR63이고, R6는 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고;

[51] M은 Li, Na 또는 K이며;

[52] X는 Cl, Br 또는 I이다.

[53] 본 발명은 상기 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물을 전구체로 사용하여 안티몬을 포함하는 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 박막의 형성방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[54] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 안티몬 박막을 제조하는 방법은 진공 챔버 내에 기판을 준비하는 단계;

[55] 안티몬 전구체 물질을 준비하는 단계;

[56] 상기 안티몬 전구체 물질로 소스가스를 준비하는 단계;

[57] 수소 가스를 포함하는 반응가스를 준비하는 단계;

[58] 퍼지가스를 준비하는 단계;

[59] 금속 전구체 물질로 금속 전구체 가스를 준비하는 단계; 및

- [60] 상기 진공챔버 내에 상기 소스가스, 반응가스, 퍼지가스 및 상기 금속 전구체 가스를 순차적으로 공급하는 1사이클의 공정을 실시하여 상기 기판 상에 안티몬-금속의 단원자층 박막을 형성하는 단계;를 포함하고,
- [61] 상기 안티몬 전구체 물질은 상기 화학식 1로 표시되는 안티몬 아미노알콕사이드인 것을 특징으로 한다.
- [62] 상기 안티몬 박막의 제조 방법은 상기 기판 상에 안티몬-금속의 단원자층 박막을 형성하는 단계를 반복 수행하여 상기 박막의 두께를 제어하는 것이 바람직하다.
- [63] 상기 기판은 60°C 내지 160°C 이내의 온도 범위로 유지되는 것이 바람직하다.
- [64] 상기 퍼지가스는 아르곤인 것이 바람직하다.
- [65] 상기 금속은 텔루라이드인 것이 바람직하다.
- [66] 상기 진공챔버 내에 상기 소스가스, 반응가스, 퍼지가스 및 상기 금속 전구체 가스를 순차적으로 공급하는 1사이클의 공정에 있어서, 상기 소스가스를 공급한 후 제1 플라즈마를 더 공급하는 단계, 및 상기 금속 전구체 가스를 공급한 후 제2 플라즈마를 더 공급하는 단계,를 추가적으로 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [67] 상기 안티몬 전구체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.
- [68] <화학식 2>
- [69] $\text{Sb}[\text{O}-\text{CR}^3\text{R}^4(\text{CH}_2)_m-\text{NR}^1\text{R}^2]_3$
- [70] 상기 화학식 2에서,
- [71] R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 C_1 - C_{10} 의 선형 또는 분지형 알킬기이고;
- [72] m 은 1 내지 3의 정수이다.
- [73] 상기 화학식 2에서,
- [74] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필 또는 t-부틸이고;
- [75] 상기 m 이 1 또는 2인 것이 바람직하다.
- [76] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 안티몬 박막은 상기한 방법에 의해서 제조된 것을 특징으로 한다.

[77]

발명의 효과

- [78] 본 발명에 따른 신규한 안티몬 전구체는 산소 원자 리간드와 결합하므로, 안티몬을 포함하는 박막의 제조에 유리하다.
- [79] 또한, 본 발명에 따른 신규한 안티몬 전구체는 아미노 알콕사이드와 결합하므로, 열안정성 및 휘발성이 우수해지고 이로 인해 보존성이 우수해진다.
- [80] 또한, 본 발명에 따른 신규한 안티몬 전구체는 질이 우수한 박막을 제조할 수 있으며, 특히 유기 금속 화학기상 증착법(MOCVD)이나 원자층 증착법(ALD)으로 박막을 제조할 때 유용하게 이용할 수 있다.
- [81] 또한, ALD 공정에 의해서 저온에서 안티몬 박막을 제조할 수 있어서 양산성을

향상시키는 효과가 있다.

[82]

도면의 간단한 설명

[83] 도 1은 실시예1에서 제조한 Sb(dmamp)₃ 화합물의 ¹H NMR 분석 결과이다.

[84] 도 2는 실시예1에서 제조한 Sb(dmamp)₃ 화합물의 ¹³C NMR 스펙트럼이다.

[85] 도 3은 실시예1에서 제조한 Sb(dmamp)₃ 화합물의 열중량 분석(TGA) 및 시차열분석(DTA) 결과를 나타내는 그래프이다.

[86] 도 4는 실시예3에서 제조한 Sb(dmamb)₃ 화합물의 ¹H NMR 분석 결과이다.

[87] 도 5는 실시예3에서 제조한 Sb(dmamb)₃ 화합물의 ¹³C NMR 스펙트럼이다.

[88] 도 6은 실시예3에서 제조한 Sb(dmamb)₃ 화합물의 열중량 분석(TGA) 및 시차열분석(DTA) 결과를 나타내는 그래프이다.

[89] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 안티몬 박막을 제조하는 성장율과 성장 온도에 대한 상관 관계를 그래프로 도시한 것이다.

[90] 도 8의 a는 본 발명의 일 실시예에 따라 60°C에서 제조한 안티몬 박막의 SEM 이미지를 나타낸 것이고, b는 본 발명의 일 실시예에 따라 80°C에서 제조한 안티몬 박막의 SEM 이미지를 나타낸 것이며, c는 본 발명의 일 실시예에 따라 100°C에서 제조한 안티몬 박막의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[91] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 안티몬 박막의 XRD 회절패턴 분석 결과를 그래프로 도시한 것이다.

[92]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[93] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[94] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물을 제공한다.

[95] <화학식 1>

[96] Sb[O-A-NR₁R₂]₃

[97] 상기 화학식 1에서, C₁-C₁₀의 선형 또는 분지형 알킬기로 치환 또는 비치환된 C₂-C₅의 알킬렌이고; R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 C₁-C₁₀의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[98] 상기 화학식 1로 표시되는 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물의 형태는 특별히 한정하지 않으나, 액체상태인 것이 바람직하다.

[99]

[100] 상기 화학식 1로 표시되는 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물일 수 있다.

[101] <화학식 2>

[102] Sb[O-CR₃R₄(CH₂)_m-NR₁R₂]₃

[103] 상기 화학식 2에서,

- [104] R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고, 바람직하게는 R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필 또는 t-부틸이다.
- [105] 그리고, m은 1 내지 3의 정수이고, 바람직하게는 1 또는 2인 것이다.
- [106] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물은 하기 두 가지 방법으로 제조될 수 있다.
- [107] 첫번째 방법은, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 안티몬 할라이드 화합물과 화학식 4로 표시되는 알코올의 알칼리 금속염을 반응시켜 제조하는 것이다. 반응식은 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다.
- [108] <화학식 3>
- [109] SbX_3
- [110] <화학식 4>
- [111] $M[O-A-NR_1R_2]$
- [112] 상기 화학식 3 및 화학식 4에서,
- [113] M은 Li, Na 또는 K이고; X는 Cl, Br 또는 I이다.
- [114] 별도로 기재되지 않은 치환기는 상기 화학식 1과 설명이 동일하다.
- [115] 상기 화학식 3으로 표시되는 안티몬 할라이드 화합물과 화학식 4로 표시되는 알코올의 알칼리 금속염은 유기용매의 존재 하에 반응시키는 것이 바람직한데, 상온에서 12시간~36시간 동안 반응시키는 것이 바람직하다. 상기 유기용매는 당 업계에서 이용하는 것이라면 특별히 한정하지 않으나, 헥산, 톨루엔, 에틸 에테르, 테트라하이드로퓨란, 디클로로메탄을 이용할 수 있다.
- [116] <반응식 1>
- [117] $SbX_3 + M[O-A-NR_1R_2] \rightarrow Sb[O-A-NR_1R_2]_3$
- [118]
- [119] 그리고, 두번째 방법은 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물이, 상기 화학식 3의 안티몬 할라이드 화합물과 하기 화학식 5로 표시되는 알칼리금속 화합물을 유기 용매 하에서 반응하여 하기 화학식 6으로 표시되는 안티몬 화합물을 제조하는 단계; 및 하기 화학식 6으로 표시되는 안티몬 화합물과 하기 화학식 7로 표시되는 알코올, 바람직하게는 3당량을 유기용매에서 반응시키는 단계로 제조되는 것이다. 반응식은 하기 반응식 2로 나타낼 수 있다.
- [120] <화학식 5>
- [121] $M[NR_5R_2]$
- [122] <화학식 6>
- [123] $Sb[NR_5R_2]_3$
- [124] <화학식 7>
- [125] $HO-A-NR_1R_2$

- [126] 상기 화학식 5, 화학식 6, 및 화학식 7에서,
- [127] R5는 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 SiR63이고, R6는 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고; M은 Li, Na 또는 K이며; X는 Cl, Br 또는 I이다.
- [128] 별도로 기재되지 않은 치환기는 상기 화학식 1 내지 화학식 3과 설명이 동일하다.
- [129] 상기 유기용매는 당 업계에서 이용하는 것이라면 특별히 한정하지 않으나, 헥산, 톨루엔, 에틸 에테르, 테트라하이드로퓨란, 디클로로메탄을 이용할 수 있다.
- [130] <반응식 2>
- [131] $SbX_3 + M[NR52] \rightarrow Sb[NR52]_3 + HO-A-NR1R2 \rightarrow Sb[O-A-NR1R2]_3$
- [132]
- [133] 한편, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물을 전구체로 사용하여 안티몬을 포함하는 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 박막의 형성방법을 제공한다.
- [134] 여기서, 상기 안티몬을 포함하는 박막은 유기 금속 화학 기상 증착법(MOCVD) 또는 원자층 증착법(ALD)으로 형성하는 것이 바람직하다.
- [135]
- [136] 본 발명에 따른 신규한 안티몬 전구체는 산소 원자 리간드와 결합하므로, 안티몬을 포함하는 박막의 제조에 유리하다. 또한, 본 발명에 따른 신규한 안티몬 전구체는 아미노 알콕사이드와 결합하므로, 열안정성 및 휘발성이 우수해지고 이로 인해 보존성이 우수해진다. 또한, 본 발명에 따른 신규한 안티몬 전구체는 질이 우수한 박막을 제조할 수 있으며, 유기 금속 화학기상 증착법(MOCVD)이나 원자층 증착법(ALD)으로 박막을 제조할 때 유용하게도 이용할 수 있다.
- [137] 특히, 본 발명의 안티몬 전구체에서 알콕사이드 산소에 대해 α -탄소 위치에 비극성 알킬기가 결합해 있는 경우, 유기 용매에 대한 친화성이 높고, 중심 금속이 이웃한 리간드의 산소와 분자간 상호작용을 일으키지 못하도록 입체 장애를 주기 때문에 단위체로 존재할 수 있다. 이러한 구조적 특징으로 인해, 본 발명의 안티몬 전구체는 상온에서 안정한 액체로서 유기용매, 예를 들면 벤젠, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 클로로포름 등에 대한 용해도가 높고, 휘발성이 뛰어날 뿐만 아니라, 할로젠 원소를 포함하지 않기 때문에, 이들을 사용하여 질이 더 좋은 안티몬을 포함하는 박막을 얻을 수 있다.
- [138] 본 발명은 또한 ALD 공정을 이용하여 안티몬 박막을 제조하는 방법 및 그에 의해서 제조된 안티몬 박막에 대한 것이다.
- [139] 본 발명의 안티몬 박막의 제조 방법은 진공 챔버 내에 기판을 준비하는 단계;
- [140] 안티몬 전구체 물질을 준비하는 단계;
- [141] 상기 안티몬 전구체 물질로 소스가스를 준비하는 단계;
- [142] 수소 가스를 포함하는 반응가스를 준비하는 단계;

- [143] 퍼지가스를 준비하는 단계;
- [144] 금속 전구체 물질로 금속 전구체 가스를 준비하는 단계; 및
- [145] 상기 진공챔버 내에 상기 소스가스, 반응가스, 퍼지가스 및 상기 금속 전구체 가스를 순차적으로 공급하는 1사이클의 공정을 실시하여 상기 기판 상에 안티몬-금속의 단원자층 박막을 형성하는 단계;를 포함하고,
- [146] 상기 안티몬 전구체 물질은 다음 화학식 1로 표시되는 안티몬 아미노알콕사이드인 것을 특징으로 하는 안티몬 박막의 제조 방법:
- [147] <화학식 1>
- [148] $\text{Sb}[\text{O}-\text{A}-\text{NR}^1\text{R}^2]_3$
- [149] 상기 식 중, A는 C_1 내지 C_{10} 의 선형 또는 분지형 알킬기로 치환 또는 비치환된 C_2 내지 C_5 의 알킬렌이고;
- [150] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 의 선형 또는 분지형 알킬기이다.
- [151] ALD 공정이란 Atomic Layer Deposition의 약칭으로 원자층 증착 공정으로서 화학적으로 달라붙는 단원자층의 현상을 이용한 나노 박막 증착 기술이다. 화학기상증착보다 낮은 온도에서 막을 형성할 수 있어서 시스템온칩 등에 적합한 기술로 이해된다.
- [152] PRAM용 GST 박막의 제조 공정에도 응용이 될 수 있지만, ALD 공정에 적용하기 위해서는 저온에서 증착이 가능한 전구체가 필요하다. GST 박막을 제조하는 데 있어서 필요한 전구체 물질 중, 특히 안티몬 전구체가 저온 증착이 곤란한 점이 있어서 ALD 공정 적용이 힘들었다.
- [153] 본 발명에서는 화학식 1의 안티몬 전구체를 사용하여 ALD 공정에 적용함으로써, 안티몬을 포함하는 박막을 형성한다. 화학식 1의 안티몬 전구체는 산소 원자 리간드와 결합하고 있어서 안티몬 박막의 제조에 유리한 것으로 추측된다.
- [154] 먼저 진공 챔버 내에 기판을 준비한다. 기판은 반도체 공정에서 사용가능한 공지의 기판을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 실리콘 기판, 이산화실리콘 기판 등이 있다. 실리콘 기판은 예를 들면, 비정질 실리콘 또는 다결정질 실리콘 기판일 수 있다.
- [155] 진공 챔버 내에 기판이 준비되면, 챔버 내의 기판의 온도가 안티몬 막을 형성하기에 적절한 온도가 되도록 가열한다.
- [156] 기판이 원하는 공정 온도까지 승온이 되면, ALD 방법에 의해 안티몬 막을 형성한다. 기판의 공정 온도는 60 내지 160°C인 것이 바람직하며, 반응이 계속되는 동안 이 온도 범위 내로 유지되는 것이 바람직하다.
- [157] 온도가 이 범위를 벗어나게 되면 반응이 일어나지 않거나, 원하는 반응들이 생겨 안티몬 원자층의 형성을 방해하게 된다.
- [158] 그러나, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니며, 공정 온도가 비교적 낮거나 높은 경우에도 다른 공정 변수, 예를 들면 압력 및 소스 가스의 유량을 제어함으로써 반응 속도를 증가시켜 안티몬 원자를 증착할 수도 있다.

- [159] 그 다음, 안티몬 전구체 물질로 소스가스를 준비하여 챔버 내로 공급하여 기판 상에 안티몬 원자층으로 이루어지는 소정 두께의 안티몬 층을 형성한다.
- [160] 여기서, 안티몬 전구체로 상기 화학식 1의 안티몬 전구체를 사용하며, 바람직하기로는 <화학식 2>의 $\text{Sb}[\text{O}-\text{CR}^3\text{R}^4(\text{CH}_2)_m-\text{NR}^1\text{R}^2]_3$ 이다.
- [161] 이 화학식 에서, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 C_1-C_{10} 의 선형 또는 분지형 알킬기이고; m 은 1 내지 3의 정수이다. 더욱 바람직하기로는 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, *n*-프로필, *i*-프로필 또는 *t*-부틸이고; 상기 m 이 1 또는 2인 것이 바람직하다.
- [162] 안티몬 전구체 물질을 챔버 내로 공급할 때 필요에 따라 캐리어 가스로서 불활성 가스, 예를 들면 아르곤을 사용할 수 있으며, 다만 사용할 수 있는 캐리어 가스가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [163] 안티몬 전구체 물질을 챔버 내로 공급한 후, 선택적으로 챔버 내에 플라즈마를 공급하여 반응을 촉진할 수 있다.
- [164] 그 다음, 기판 상에 형성된 안티몬 원자층 위에 반응가스를 공급하여 상기 안티몬 원자층의 표면에 안티몬-프리사이트를 제공한다. 반응 가스로는 수소 가스를 공급할 수 있으며, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [165] 그 다음, 퍼지 가스를 챔버 내로 공급하여 퍼지 공정을 수행한다. 퍼지 가스로는 불활성 가스, 예를 들면 아르곤 가스를 사용할 수 있으며, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [166] 그 다음, 안티몬과 결합을 하게 될 금속 전구체 물질로 형성된 가스를 공급한다.
- [167] 금속 전구체 물질을 챔버 내로 공급할 때 필요에 따라 캐리어 가스로서 불활성 가스, 예를 들면 아르곤을 사용할 수 있으며, 다만 사용할 수 있는 캐리어 가스가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [168] 금속 전구체 물질을 챔버 내로 공급한 후, 선택적으로 챔버 내에 플라즈마를 공급하여 반응을 촉진할 수 있다.
- [169] 금속은 텔루라이드를 사용할 수 있으며, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 텔루라이드는 PRAM의 상변화층인 GST 막의 한 구성인 성분으로서, 안티몬과 텔루라이드를 ALD 공정을 이용하여 제조할 경우, GST 막 전체를 ALD 공정으로 제조할 수 있음을 보여준다.
- [170] 진공 챔버 내에 소스가스, 반응가스, 퍼지가스 및 금속 전구체 가스를 순차적으로 공급하는 1사이클의 공정을 실시하여 안티몬-금속의 원자층을 기판 상에 형성한 후, 박막의 두께가 원하는 두께가 되도록 사이클을 복수 회 실시할 수 있다.
- [171] 원하는 두께의 박막을 형성한 후, 챔버 내에 잔류하는 증착 부산물들을 제거하기 위하여 챔버로부터 배기 공정을 행한다.
- [172] 이러한 안티몬 박막의 제조 방법에 따르면, 저온에서 ALD 공정을 이용하여 박막의 표면층의 편평성이 향상된 안티몬 박막을 제공할 수 있고, 특히, 안티몬-텔루라이드 층을 제공할 수 있으므로, 궁극적으로 PRAM용 GST 막

형성에 유용하다.

- [173] 이하 본 발명은 하기 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는 것일 뿐이며 본 발명의 범위를 하기 실시예에 제한하는 것은 아니다.

[174]

발명의 실시를 위한 형태

[175] 실시예

[176] 안티몬 아미노 알콕사이드의 제조예

- [177] 모든 실험은 장갑 상자 또는 슈렌크 관(Schlenk line)을 이용하여 비활성 아르곤 또는 질소 분위기에서 수행하였다. 반응 생성물의 구조는 양성자 핵자기 공명 분광법(^1H NMR), 탄소 원자 핵자기 공명 분광법(^{13}C NMR) 및 열무게 분석법/시차 열분석법(thermogravimetric analysis/differential thermal analysis, TGA/DTA)을 이용하여 분석하였다.

[178]

[179] 실시예1: 트리스[1-디메틸아미노-2-메틸-2-프로폭시]안티몬[$\text{Sb}(\text{dmamp})_3$]의 합성 I

[180]

- [181] 125ml 슈렌크 플라스크에 SbCl_3 [2.0g, 8.8mmol]와 $\text{Na}(\text{dmamp})$ [1-디메틸아미노-2-메틸-2-프로폭시 나트륨, 3.66g, 26.3mmol]을 첨가한 후 헥산 (100ml)을 첨가했다. 이 혼합 용액을 하루 동안 상온 교반하고, 용액을 여과한 후 감압 하에서 용매를 제거하였다. 얻어진 액체를 진공 증류로 정제하여($120^\circ\text{C}/10\text{-}2\text{ Torr}$) 화학식 1로 나타낸 세 개의 아미노 알콕사이드가 결합한 안티몬 화합물을 무색 액체로 얻었다(3.2 g, 수율 77.7%).

[182] ^1H NMR (C_6D_6 , 300.13MHz): 1.50, (s, 12H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$), 2.25 (s, 4H, NCH_2C), 2.45 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

[183] ^{13}C NMR (C_6D_6 , 75.47MHz): 33.2, 47.1, 70.7, 74.8.

[184]

[185] 실시예2: 트리스[1-디메틸아미노-2-메틸-2-프로폭시]안티몬[$\text{Sb}(\text{dmamp})_3$]의 합성 II

[186]

- [187] 125ml 슈렌크 플라스크에 SbCl_3 [2.0g, 8.8mmol]와 $\text{Li}(\text{btsa})$ [lithium bistrimethylsilylamide, 4.4 g, 26.3 mmol]를 넣은 후 톨루엔(100ml)을 첨가한 후 반응하여 용액을 여과한 후 감압 하에서 용매를 제거하여 노란색 액체인 $\text{Sb}(\text{btsa})_3$ 를 얻었다. 헥산(50ml)이 들어있는 125ml 슈렌크 플라스크에 $\text{Sb}(\text{btsa})_3$ [5.3g, 8.8mmol]를 넣은 후, 헥산(20ml)에 녹인 dmampH [1-디메틸아미노-2-메틸-2-프로판올, 3.09 g, 26.4 mmol]를 천천히 첨가했다. 이 혼합 용액을 하루 동안 교반하고, 감압 하에서 용매를 제거하였다. 얻어진 무색

액체를 정제하여(120°C/10-2Torr) 화학식 1로 나타낸 세 개의 아미노 알콕사이드가 결합한 안티몬 화합물을 무색 액체로 얻었다(3.0 g, 수율 72.8%).

[188]

[189] 상기 실시예1에서 합성한 안티몬 전구체의 양성자 핵자기 공명 분광(^1H NMR) 분석 결과를 도 1에, 탄소 원자 핵자기 공명 분광(^{13}C NMR) 분석 결과를 도 2에, 열중량 분석 (TGA) 및 시차열분석 (DTA) 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3으로부터, $\text{Sb}(\text{dmamb})_3$ 화합물은 180 °C 이하에서 급격한 무게 감소가 일어난다. 잔류량은 288 °C에서 13%이다. 실시예2에서 제조한 안티몬 화합물의 결과도 동일하였다.

[190]

[191] 실시예3: 트리스[1-디메틸아미노-2-메틸-2-부톡시] 안티몬 $[\text{Sb}(\text{dmamb})_3]$ 의 합성 III

[192]

[193] 125ml 숄랭크 플라스크에 SbCl_3 [2.0g, 8.8mmol]와 $\text{Na}(\text{dmamb})$ [1-디메틸아미노-2-메틸-2-부톡시 나트륨, 4.03g, 26.3mmol]을 첨가한 후 헥산 (100ml)을 첨가했다. 이 혼합 용액을 하루 동안 교반하고, 용액을 여과한 후 감압 하에서 용매를 제거하여 얻어진 연노란색 액체를 진공 증류로 정제하여(160 °C/10-2 Torr) 화학식 1로 나타낸 세 개의 아미노 알콕사이드가 결합한 안티몬 화합물을 연노란색 액체로 얻었다. (3.1 g, 수율 69.1%).

[194] ^1H NMR (C_6D_6 , 300.13MHz): 1.09, (t, 3H, CCH_2CH_3), 1.40 (bs, 3H, CCH_3), 1.71, 1.83 (m, 2H, CCH_2CH_3), 2.23 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.45 (m, 2H, NCH_2C).

[195] ^{13}C NMR (C_6D_6 , 75.47MHz): 9.6, 29.4, 38.0, 47.3, 69.5, 76.3.

[196]

[197] 실시예4: 트리스[1-디메틸아미노-2-메틸-2-부톡시] 안티몬 $[\text{Sb}(\text{dmamb})_3]$ 의 합성 IV

[198]

[199] 헥산 (50ml)이 들어있는 125ml 숄랭크 플라스크에 $\text{Sb}(\text{btsa})_3$ [5.3 g, 8.8 mmol]를 첨가한 후 헥산 (20ml)에 녹인 dmambH [1-디메틸아미노-2-메틸-2-부탄올, 3.46g, 26.4mmol]을 천천히 첨가했다. 이 혼합 용액을 하루 동안 교반하고, 감압 하에서 용매를 제거하여 얻어진 연노란색 액체를 정제하여(160°C/10-2Torr) 화학식 1로 나타낸 세 개의 아미노 알콕사이드가 결합한 안티몬 화합물을 연노란색 액체로 얻었다. (2.9 g, 수율 64.6%).

[200]

[201] 상기 실시예3에서 합성한 안티몬 전구체의 양성자 핵자기 공명 분광(^1H NMR) 분석 결과를 도 4에, 탄소 원자 핵자기 공명 분광(^{13}C NMR) 분석 결과를 도 5에, 열중량 분석 (TGA) 및 시차열분석 (DTA) 결과를 도 6에 나타내었다. $\text{Sb}(\text{dmamb})_3$ 화합물은 130°C 이하에서 급격한 무게 감소가 일어난다. 잔류량은 309 °C에서 19%이다. 실시예4에서 제조한 안티몬 화합물의 결과도 동일하였다.

[202]

[203] 실시예로부터 제조된 유기 안티몬 3가 화합물인 안티몬(III) 아미노 알콕사이드 화합물은 상온에서 액체로서 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔 및 헥산 등과 같은 유기 용매에 대한 용해도가 매우 좋은 것으로 나타났다. 이와 같이 본 발명의 화합물들의 높은 휘발성 및 유기 용매에 대한 뛰어난 용해도 등은 아미노 알콕사이드 리간드 3개가 안티몬 3가 이온에 6배위를 함으로써 안티몬 이온의 배위수를 충족시켜 준다. 뿐만 아니라 알파 탄소 위치에 있는 2개의 알킬기와 아민의 질소 원자에 치환된 2개의 메틸기가 효과적으로 산소와 질소를 가려 줌으로써 분자 간 상호 작용을 감소시켜 줌과 동시에 유기 용매에 대한 친화성을 높여준 것에서 기인한다.

[204]

[205] 안티몬 박막의 제조예

[206]

[207] 실시예 5

[208] ALD 공정을 적용할 기판으로 Si 상에 이산화실리콘층이 형성되어 있는 기판을 사용하였다.

[209] 챔버 내에 기판을 공급한 후, 기판의 온도가 60°C가 되도록 승온하였고, 반응이 끝날 때까지 기판의 온도를 60°C로 유지하였다.

[210] 기판을 공급한 후, 트리스[1-디메틸아미노-2-메틸-2-프로폭시]안티몬을 소스 가스로 하여 아르곤(50 sccm)과 함께 챔버 내로 공급하였다.

[211] 트리스[1-디메틸아미노-2-메틸-2-프로폭시]안티몬을 공급한 후 20W로 플라즈마를 공급하였다.

[212] 플라즈마 주입 후에 수소 가스(200 sccm)를 챔버 내로 공급하고, 이어서 아르곤 가스(200 sccm)를 챔버 내로 공급하였다.

[213] 아르곤 가스를 공급한 후 디실릴텔루라이드를 아르곤 가스(50 sccm)와 함께 챔버 내로 공급하였다.

[214] 디실릴텔루라이드를 공급한 후, 20W로 플라즈마를 공급하였다.

[215] 반응 전 과정에서 압력은 1Torr로 유지하였고, 전 과정이 완료된 후 반응 부산을 제거하기 위하여 배기 공정을 하였다.

[216] 이렇게 하여 챔버 내의 기판 상에 형성된 안티몬-텔루라이드(Sb_2Te_3) 박막의 두께는 60nm였고, 성장율은 사이클당 0.4nm 였다. 제조된 박막의 SEM 사진을 도 8a에 나타내었다.

[217]

[218] 실시예 6

[219] 실시예 5에서 기판의 온도가 80°C로 하여 반응시키는 것을 제외하고는 상기 실시예 5과 동일한 방법으로 Sb_2Te_3 의 박막을 제조하였다.

[220] 제조된 Sb_2Te_3 의 박막의 두께는 60nm였고, 성장율은 사이클당 0.4nm 였다. 제조된 박막의 SEM 사진을 도 8B에 나타내었다.

[221]

[222] 실시에 7

[223] 실시예 5에서 기판의 온도가 100°C로 하여 반응시키는 것을 제외하고는 상기 실시예 5과 동일한 방법으로 Sb_2Te_3 의 박막을 제조하였다.

[224] 제조된 Sb_2Te_3 의 박막의 두께는 80nm였고, 성장율은 사이클당 0.53nm 였다. 제조된 박막의 SEM 사진을 도 8C에 나타내었다.

[225]

[226] {평가}

[227] 상기 실시예 5 내지 실시예 7에 따라 제조된 안티몬-텔루라이드 박막에 대하여, 성장율과 성장온도간 상관 관계를 도 1에 나타내었다.

[228] 도 7을 참조하면, 제조 동안의 기판의 온도가 60°C 내지 80°C 의 범위 이내에서는 성장율이 사이클당 0.4nm인 것을 확인할 수 있다. 반면, 80°C 내지 100°C 의 범위에서는 온도가 상승하면 성장율도 높아짐을 알 수 있다. 즉, 60°C 내지 80°C 의 저온구간에서, 성장속도가 낮으면서 일정한 ALD 윈도우가 존재하는 것으로 확인되었다.

[229]

[230] 도 8a 내지 도 8c에 나타낸 SEM 사진을 참조하면, 저온에서 성장된 Sb_2Te_3 의 박막의 SEM 사진을 보면, 대체적으로 편평한 표면을 형성한 것을 확인할 수 있으며, 특히, 상대적으로 저온(60°C)에서 증착된 박막의 경우(도 8a)의 경우가 100°C에서 증착된 경우(도 8C)보다 더 편평한 표면을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[231]

[232] 도 9은 실시예 5 내지 실시예 7에 의해 제조된 박막의 XRD 회절 패턴을 분석한 것을 나타낸 것이다. 도 9을 참조하면, 실시예 5 내지 실시예 7에 제시된 온도의 범위에 상관 없이 모든 온도 범위에서 다결정의 Sb_2Te_3 의 박막이 확인되어, 해당 온도 범위에서 ALD 공정에 의한 Sb_2Te_3 의 박막의 저온 증착이 가능함을 확인할 수 있다.

[233]

[234] 이상에서는 본 발명의 일 실시예 및 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 설명하였으나, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물:
 <화학식 1>

$$\text{Sb}[\text{O-A-NR}_1\text{R}_2]_3$$
 상기 화학식 1에서,
 A는 C1-C10 선형 또는 분지형 알킬기로 치환 또는 비치환된 C2-C5의 알킬렌이고;
 R1 및 R2는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이다.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물.
 <화학식 2>

$$\text{Sb}[\text{O-CR}_3\text{R}_4(\text{CH}_2)_m\text{-NR}_1\text{R}_2]_3$$
 상기 화학식 2에서,
 R3 및 R4는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고;
 m은 1 내지 3의 정수이다.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서,
 상기 화학식 2에서,
 R1, R2, R3 및 R4는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필 또는 t-부틸이고;
 상기 m이 1 또는 2인 것을 특징으로 하는 안티몬 아미노 알콕사이드.
- [청구항 4] 하기 화학식 3으로 표시되는 안티몬 할라이드 화합물과 화학식 4로 표시되는 알코올의 알칼리 금속염을 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물의 제조방법:
 <화학식 1>

$$\text{Sb}[\text{O-A-NR}_1\text{R}_2]_3$$
 <화학식 3>

$$\text{SbX}_3$$
 <화학식 4>

$$\text{M}[\text{O-A-NR}_1\text{R}_2]$$
 상기 화학식 1, 화학식 3 및 화학식 4에서,
 A는 C1-C10 선형 또는 분지형 알킬기로 치환 또는 비치환된 C2-C5의 알킬렌이고;

R1 및 R2는 서로 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고;

M은 Li, Na 또는 K이고;

X는 Cl, Br 또는 I이다.

[청구항 5]

하기 화학식 3의 안티몬 할라이드 화합물과 하기 화학식 5로 표시되는 알칼리금속 화합물을 유기 용매 하에서 반응하여 하기 화학식 6으로 표시되는 안티몬 화합물을 제조하는 단계; 및 하기 화학식 6으로 표시되는 안티몬 화합물과 하기 화학식 7로 표시되는 알코올을 유기용매에서 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 1의 안티몬 아미노 알콕사이드 화합물의 제조방법:

<화학식 1>

$Sb[O-A-NR_1R_2]_3$

<화학식 3>

SbX_3

<화학식 5>

$M[NR_5]_2$

<화학식 6>

$Sb[NR_5]_3$

<화학식 7>

$HO-A-NR_1R_2$

상기 화학식 1, 화학식 3, 화학식 5, 화학식 6, 및 화학식 7에서, A는 C1-C10 선형 또는 분지형 알킬기로 치환 또는 비치환된 C2-C5의 알킬렌이고;

R1 및 R2는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고;

R5는 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 SiR_6 이고, R6는 C1-C10의 선형 또는 분지형 알킬기이고;

M은 Li, Na 또는 K이며;

X는 Cl, Br 또는 I이다.

[청구항 6]

진공 챔버 내에 기판을 준비하는 단계;

안티몬 전구체 물질을 준비하는 단계;

상기 안티몬 전구체 물질로 소스가스를 준비하는 단계;

수소 가스를 포함하는 반응가스를 준비하는 단계;

퍼지가스를 준비하는 단계;

금속 전구체 물질로 금속 전구체 가스를 준비하는 단계; 및

상기 진공챔버 내에 상기 소스가스, 반응가스, 퍼지가스 및 상기 금속 전구체 가스를 순차적으로 공급하는 1사이클의 공정을

실시하여 상기 기판 상에 안티몬-금속의 단원자층 박막을 형성하는 단계;를 포함하고,
상기 안티몬 전구체 물질은 다음 화학식 1로 표시되는 안티몬 아미노알콕사이드인 것을 특징으로 하는 안티몬 박막의 제조 방법:

<화학식 1>



상기 식 중, A는 C₁ 내지 C₁₀의 선형 또는 분지형 알킬기로 치환 또는 비치환된 C₂ 내지 C₅의 알킬렌이고;

R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 C₁ 내지 C₁₀의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[청구항 7]

제 6항에 있어서,

상기 기판 상에 안티몬-금속의 단원자층 박막을 형성하는 단계를 반복 수행하여 상기 박막의 두께를 제어하는 것을 특징으로 하는 안티몬 박막의 제조 방법.

[청구항 8]

제 6항에 있어서,

상기 기판은 60°C 내지 160°C 이내의 온도 범위로 유지되는 것을 특징으로 하는 안티몬 박막의 제조 방법.

[청구항 9]

제 6항에 있어서,

상기 퍼지가스는 아르곤인 것을 특징으로 하는 안티몬 박막의 제조 방법.

[청구항 10]

제 6항에 있어서,

상기 금속은 텔루라이드인 것을 특징으로 하는 안티몬 박막의 제조 방법.

[청구항 11]

제 6항에 있어서,

상기 진공챔버 내에 상기 소스가스, 반응가스, 퍼지가스 및 상기 금속 전구체 가스를 순차적으로 불어넣는 1사이클의 공정에 있어서, 상기 소스가스를 불어 넣은 후 제1 플라즈마를 더 불어 넣는 단계, 및 상기 금속 전구체 가스를 불어 넣은 후 제2 플라즈마를 더 불어 넣는 단계,를 추가적으로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 안티몬 박막의 제조 방법.

[청구항 12]

제 6항에 있어서,

상기 안티몬 전구체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 안티몬 박막의 제조 방법.

<화학식 2>

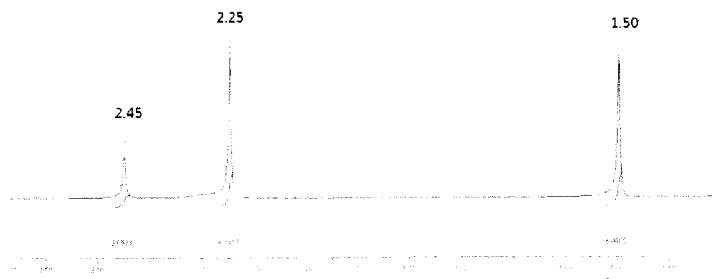


상기 화학식 2에서,

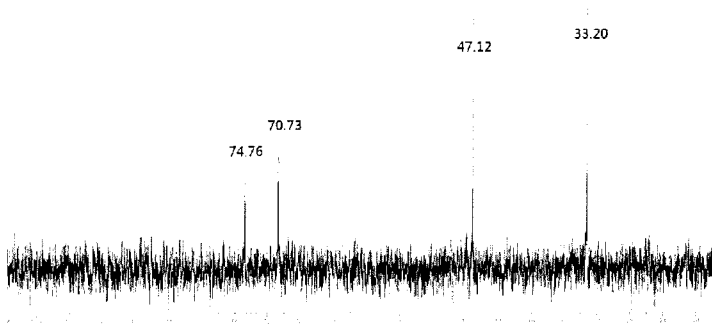
R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 C₁-C₁₀의 선형 또는 분지형

- [청구항 13] 알킬기이고;
 m 은 1 내지 3의 정수이다.
제 12항에 있어서,
상기 화학식 2에서,
 R^1, R^2, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, n -프로필, i -프로필
또는 t -부틸이고;
상기 m 이 1 또는 2인 것을 특징으로 하는 안티몬 박막의 제조 방법.
- [청구항 14] 제 6항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해서 제조된
것을 특징으로 하는 안티몬 박막.

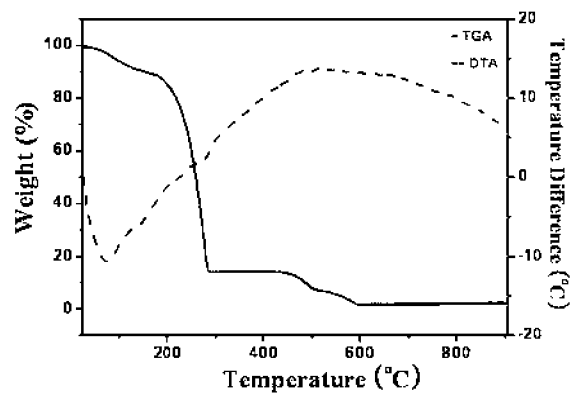
[Fig. 1]



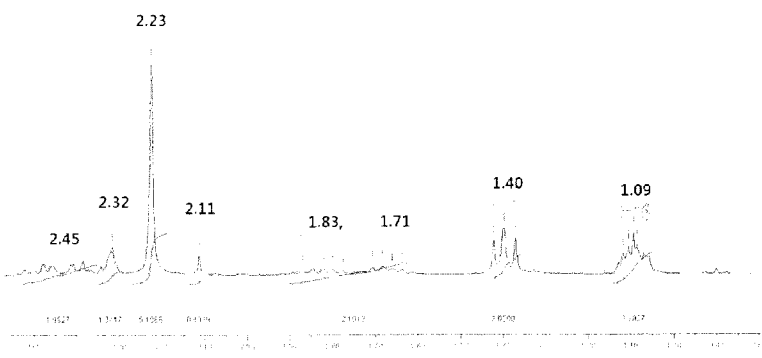
[Fig. 2]



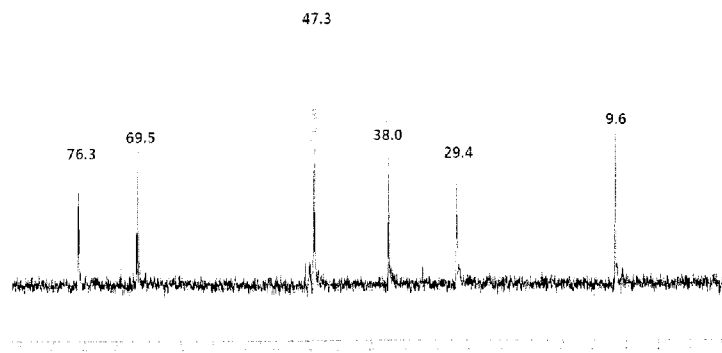
[Fig. 3]



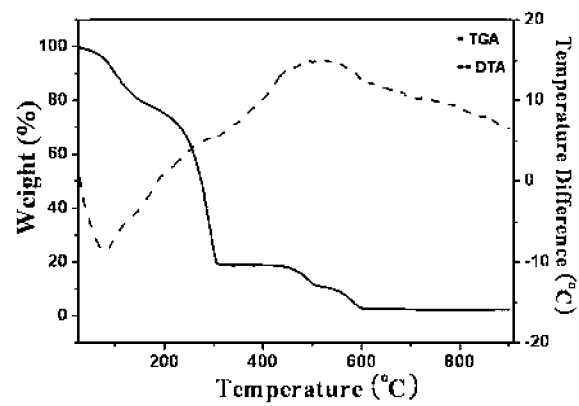
[Fig. 4]



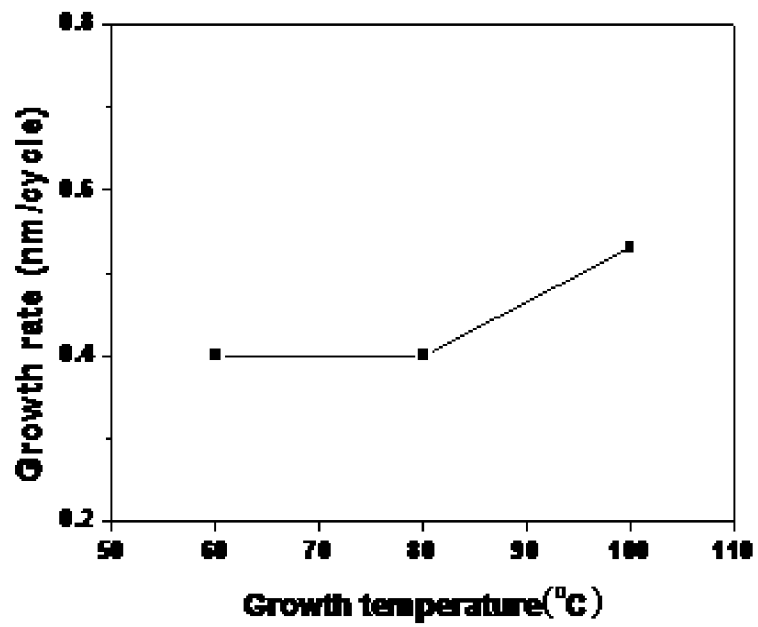
[Fig. 5]



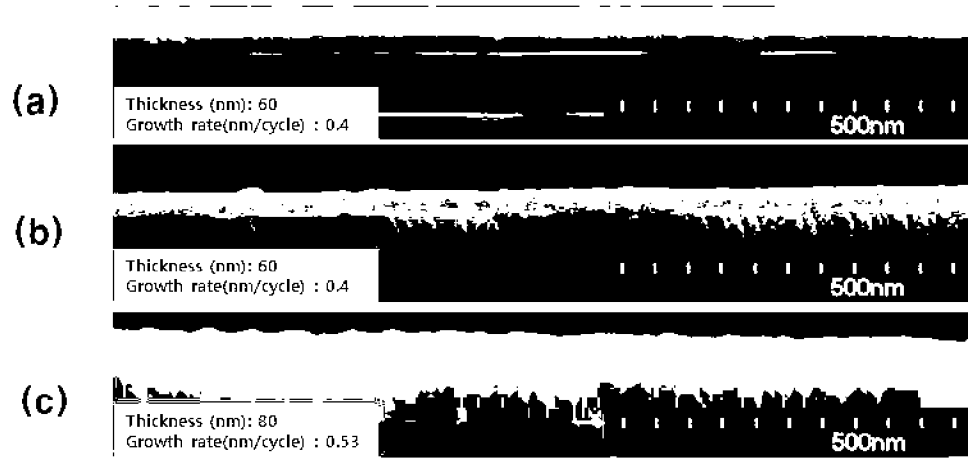
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]

