



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0060818
(43) 공개일자 2022년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/18 (2006.01) C07F 11/00 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/18 (2013.01)
C07F 11/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0146834
(22) 출원일자 2020년11월05일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
이원준
서울특별시 마포구 독막로42길 2, 108동 704호(염리동, 마포자이)
히다야트 로멜
서울특별시 광진구 동일로44길 17-1 B101(군자동)
김예원
경기도 하남시 신장로222번길 33
(74) 대리인
박전우, 이윤직

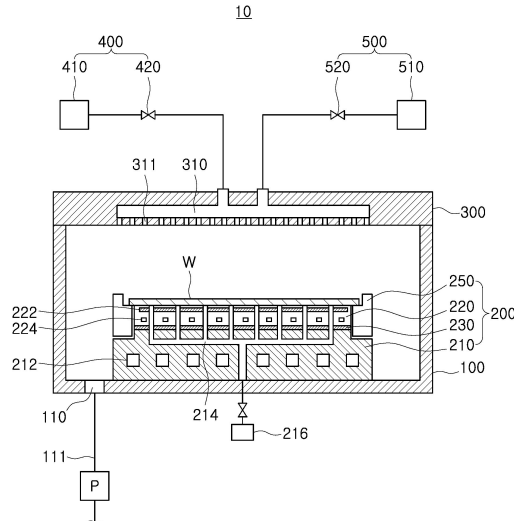
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 텅스텐 전구체, 이를 이용한 텅스텐 박막 증착 방법 및 증착 장치

(57) 요약

불소(F) 성분이 없는 새로운 텅스텐 전구체가 제시된다. 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체는, 텅스텐(W)과, 텅스텐(W)에 결합된 제1 리간드를 포함하는 텅스텐 전구체로서, 제1 리간드는 탄소 체인을 매개로 서로 연결된 산소(O)와 질소(N)를 포함하고, 제1 리간드의 산소(O)와 질소(N)는 각각 텅스텐에 직접 결합되어 있는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 16/45553 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20170844
과제번호	10080651
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업핵심기술개발사업
연구과제명	텅스텐 원자층증착을 위한 불소없는 액상 전구체 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	세종대학교산학협력단
연구기간	2017.06.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

텅스텐(W)과, 상기 텅스텐(W)에 결합된 제1 리간드를 포함하는 텅스텐 전구체로서,
제1 리간드는 탄소 체인을 매개로 서로 연결된 산소(O)와 질소(N)를 포함하고,
상기 제1 리간드의 산소(O)와 질소(N)는 각각 텅스텐에 직접 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 텅스텐 전구체.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 텅스텐(W)에 결합된 하나 이상의 제2 리간드를 더 포함하고,
상기 제2 리간드는 카보닐(CO)인 것을 특징으로 하는 텅스텐 전구체.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 텅스텐(W)에 결합된 하나 이상의 제3 리간드를 더 포함하고,
상기 제3 리간드는 수소(H)인 것을 특징으로 하는 텅스텐 전구체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1 리간드는 이미노 알콕시(imino-alkoxy), 아미도 알콕시(amido-alkoxy), 아미노 알콕시(amino-alkoxy), 이미노 에테르(imino-ether), 아미도 에테르(amido-ether), 아미노 에테르(amino-ether) 중 하나인 것을 특징으로 하는 텅스텐 전구체.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제1 리간드는 $O-CR_1R_2-CH-N-R_3$ 구조의 이미노 알콕시(imino-alkoxy), $O-CR_1R_2-C-N-R_3$ 구조의 아미도 알콕시(amido-alkoxy), $O-CR_1R_2-C-N-R_3R_4$ 구조의 아미노 알콕시(amino-alkoxy), $R_1-O-CR_2R_3-CH-N-R_4$ 구조의 이미노 에테르(imino-ether), $R_1-O-CR_2R_3-C-N-R_4$ 구조의 아미도 에테르(amido-ether), $R_1-O-CR_2R_3-C-N-R_4R_5$ 구조의 아미노 에테르(amino-ether) 중 하나이고,
상기 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 는 각각 알킬(alkyl) 또는 알킬실릴(alkylsilyl) 중 하나인 것을 특징으로 하는 텅스텐 전구체.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 텅스텐 전구체의 HOMO-LUMO 갭은 1.5 eV 이상인 것을 특징으로 하는 텅스텐 전구체.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 텅스텐 전구체의 HOMO-LUMO 갭은 2.0 eV 이상인 것을 특징으로 하는 텅스텐 전구체.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 제1 리간드는 이미노 알콕시(imino-alkoxy)이고,
 $(\text{imino-alkoxy})_x\text{W}(\text{CO})_y\text{H}_z$ 의 화학식을 가지며,
 x, y, z 는 각각 1, 3, 1인 것을 특징으로 하는 텅스텐 전구체.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 제1 리간드는 아미도 알콕시(amido-alkoxy)이고,
 $(\text{amido-alkoxy})_x\text{W}(\text{CO})_y$ 의 화학식을 가지며,
 x, y 는 각각 1, 5인 것을 특징으로 하는 텅스텐 전구체.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 제1 리간드는 아미노 알콕시(amino-alkoxy)이고,
 $(\text{amino-alkoxy})_x\text{W}(\text{CO})_y\text{H}_z$ 의 화학식을 가지며,
 x, y, z 는 각각 1, 3, 1인 것을 특징으로 하는 텅스텐 전구체.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 제1 리간드는 이미노 에테르(imino-ether)이고,
 $(\text{imino-ether})_x\text{W}(\text{CO})_y$ 의 화학식을 가지며,
 x, y 는 각각 1, 4인 것을 특징으로 하는 텅스텐 전구체.

청구항 12

제1항에 있어서,
상기 제1 리간드는 아미도 에테르(amido-ether)이고,
 $(\text{amido-ether})_x\text{W}(\text{CO})_y\text{H}_z$ 의 화학식을 가지며,
 x, y, z 는 각각 1, 3, 1인 것을 특징으로 하는 텅스텐 전구체.

청구항 13

제1항에 있어서,
상기 제1 리간드는 아미노 에테르(amino-ether)이고,
 $(\text{amino-ether})_x\text{W}(\text{CO})_y$ 의 화학식을 가지며,
 x 는 1이고, y 는 3 또는 4인 것을 특징으로 하는 텅스텐 전구체

청구항 14

제1항에 있어서,
상기 제1 리간드의 산소(O)와 질소(N) 중 하나는 텅스텐에 공유 결합으로 결합되고, 다른 하나는 배위 결합으로

결합되며,

상기 텅스텐(W)에 결합된 하나의 수소(H) 리간드를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 텅스텐 전구체.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 제1 리간드의 산소(O)와 질소(N)는 텅스텐에 모두 공유 결합으로 결합되거나 모두 배위 결합으로 결합되고,

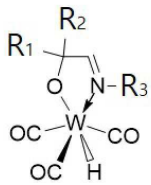
상기 텅스텐(W)에 결합된 복수의 카보닐(CO) 리간드를 더 포함하며,

수소(H) 리간드는 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 텅스텐 전구체.

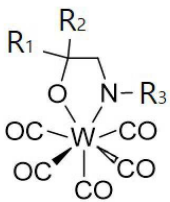
청구항 16

다음 중 어느 하나의 화학식으로 표시되는 텅스텐 전구체.

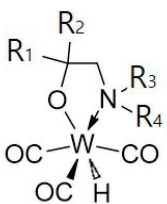
[화학식 1]



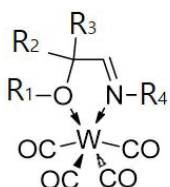
[화학식 2]



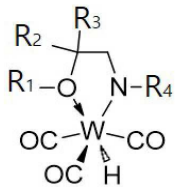
[화학식 3]



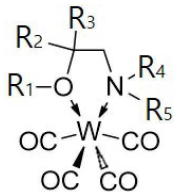
[화학식 4]



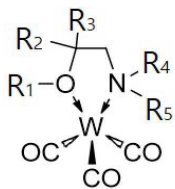
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



청구항 17

제16항에 있어서,

상기 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅는 각각 알킬(alkyl) 또는 알킬실릴(alkylsilyl) 중 하나인 것을 특징으로 하는 텅스텐 전구체.

청구항 18

제1항 또는 제16항의 텅스텐 전구체 및 환원제를 이용하여 텅스텐 박막을 증착하는 방법으로서,

상기 환원제는 상기 제1 리간드를 텅스텐(W)으로부터 분리하기 위한 물질인 것을 특징으로 하는 텅스텐 박막 증착 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 환원제는 B₂H₆, H₂, SiH₄, PH₃ 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 텅스텐 박막 증착 방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 텅스텐 증착 방법은, 원자층 증착법(ALD) 또는 화학 기상 증착법(CVD)중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 텅스텐 증착 방법.

청구항 21

제18항의 텅스텐 박막 증착 방법을 수행하기 위한 증착 장치로서,

기관이 배치되는 챔버;

상기 챔버 내로 상기 텅스텐 전구체를 공급하기 위한 텅스텐 전구체 공급 유닛;

상기 챔버 내로 상기 환원제를 공급하기 위한 환원제 공급 유닛;
을 포함하는 증착 장치.

청구항 22

제18항의 텅스텐 박막 증착 방법에 의해 증착된 텅스텐 박막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 텅스텐 전구체, 이를 이용한 텅스텐 박막 증착 방법 및 증착 장치에 관한 것으로, 특히 불소(F) 성분이 없으면서도 열안정성 및 반응성이 우수한 텅스텐 전구체와 이를 이용한 텅스텐 박막 증착 방법 및 증착 장치에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 텅스텐(W)은 메모리 또는 비메모리 반도체 소자에서 워드 라인(word line), 비트 라인(bit line) 등의 금속 배선이나, 금속 배선 사이를 연결하는 로컬 인터코넥트(local interconnect) 소재로 사용되고 있다.
- [0004] 텅스텐 박막은 텅스텐 전구체를 이용한 화학 기상 증착법(CVD; Chemical Vapor Deposition) 또는 원자층 증착법(ALD; Atomic Layer Deposition)에 의해 증착된다. 텅스텐 전구체로는 WF_6 기체가 일반적으로 사용되며, SiH_4 , H_2 등의 환원제(reducing agent)를 이용하여 WF_6 를 W로 환원시킴으로써 기판 상에 텅스텐(W) 박막이 증착되도록 한다. 텅스텐 박막은 보통 티타늄 질화막(TiN) 등의 배리어 금속막 위에 증착된다.
- [0005] 한편 WF_6 전구체를 사용하여 기판 상에 텅스텐 박막을 증착하는 과정에서, 기판에 형성되어 있는 절연막이나 금속막 등이 텅스텐 전구체에 포함된 불소(F)와 반응 부산물인 HF에 의해 손상되는 문제가 있다. 이는 반도체 소자의 전기적 특성 및 신뢰성 저하를 유발할 수 있다. 특히 소자가 미세화됨에 따라 배리어 금속막의 두께도 감소되는 경향이 있어, 불소(F)에 의한 문제는 더욱 심각해 지고 있다.
- [0006] 따라서 불소(F)가 없는(F-free) 텅스텐 전구체로서, 높은 열안정성을 가져 안정적인 합성이 가능함과 동시에 환원제에 의해 쉽게 환원되어 우수한 막질의 텅스텐 박막 증착을 가능하게 하는 텅스텐 전구체에 대한 요구가 높아지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) KR 10-2016-0140448 A (2016. 12. 07)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 불소(F) 성분이 없는 새로운 텅스텐 전구체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 또한 본 발명은, 불소(F) 성분이 없으면서도 높은 열안정성을 가져 안정적인 합성이 가능함과 동시에 환원제에 의해 쉽게 환원되는 텅스텐 전구체를 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.
- [0011] 또한 본 발명은, 상기한 텅스텐 전구체를 이용한 텅스텐 박막 증착 방법 및 증착 장치를 제공하는 것을 또 다른

목적으로 한다.

[0012] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체는, 텅스텐(W)과, 상기 텅스텐(W)에 결합된 제1 리간드를 포함하는 텅스텐 전구체로서, 제1 리간드는 탄소 체인을 매개로 서로 연결된 산소(O)와 질소(N)를 포함하고, 상기 제1 리간드의 산소(O)와 질소(N)는 각각 텅스텐에 직접 결합되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체는, 텅스텐(W)에 결합된 하나 이상의 제2 리간드를 더 포함하고, 상기 제2 리간드는 카보닐(CO)일 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체는, 상기 텅스텐(W)에 결합된 하나 이상의 제3 리간드를 더 포함하고, 상기 제3 리간드는 수소(H)일 수 있다.

[0017] 상기 제1 리간드는 이미노 알콕시(imino-alkoxy), 아미도 알콕시(amido-alkoxy), 아미노 알콕시(amino-alkoxy), 이미노 에테르(imino-ether), 아미도 에테르(amido-ether), 아미노 에테르(amino-ether) 중 하나일 수 있다. 구체적으로는, 상기 제1 리간드는 $O-CR_1R_2-CH-N-R_3$ 구조의 이미노 알콕시(imino-alkoxy), $O-CR_1R_2-C-N-R_3$ 구조의 아미도 알콕시(amido-alkoxy), $O-CR_1R_2-C-N-R_3R_4$ 구조의 아미노 알콕시(amino-alkoxy), $R_1-O-CR_2R_3-CH-N-R_4$ 구조의 이미노 에테르(imino-ether), $R_1-O-CR_2R_3-C-N-R_4$ 구조의 아미도 에테르(amido-ether), $R_1-O-CR_2R_3-C-N-R_4R_5$ 구조의 아미노 에테르(amino-ether) 중 하나이고, 상기 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 는 각각 알킬(alkyl) 또는 알킬실릴(alkylsilyl) 중 하나일 수 있다.

[0018] 이때, 상기 텅스텐 전구체의 HOMO-LUMO 갭은 1.5 eV 이상, 바람직하게는 2.0 eV 이상일 수 있다.

[0019] 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체에서, 상기 제1 리간드는 이미노 알콕시(imino-alkoxy)이고, $(imino-alkoxy)_xW(CO)_yH_z$ 의 화학식을 가지며, x , y , z 는 각각 1, 3, 1인 것일 수 있다.

[0020] 또는, 상기 제1 리간드는 아미도 알콕시(amido-alkoxy)이고, $(amido-alkoxy)_xW(CO)_y$ 의 화학식을 가지며, x , y 는 각각 1, 5인 것일 수 있다.

[0021] 또는, 상기 제1 리간드는 아미노 알콕시(amino-alkoxy)이고, $(amino-alkoxy)_xW(CO)_yH_z$ 의 화학식을 가지며, x , y , z 는 각각 1, 3, 1인 것일 수 있다.

[0022] 또는, 상기 제1 리간드는 이미노 에테르(imino-ether)이고, $(imino-ether)_xW(CO)_y$ 의 화학식을 가지며, x , y 는 각각 1, 4인 것일 수 있다.

[0023] 또는, 상기 제1 리간드는 아미도 에테르(amido-ether)이고, $(amido-ether)_xW(CO)_yH_z$ 의 화학식을 가지며, x , y , z 는 각각 1, 3, 1인 것일 수 있다.

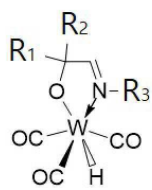
[0024] 또는, 상기 제1 리간드는 아미노 에테르(amino-ether)이고, $(amino-ether)_xW(CO)_y$ 의 화학식을 가지며, x 는 1이고, y 는 3 또는 4인 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체에서, 상기 제1 리간드의 산소(O)와 질소(N) 중 하나는 텅스텐에 공유 결합으로 결합되고, 다른 하나는 배위 결합으로 결합되며, 상기 텅스텐(W)에 결합된 하나의 수소(H) 리간드를 더 포함할 수 있다.

[0026] 또는, 상기 제1 리간드의 산소(O)와 질소(N)는 텅스텐에 모두 공유 결합으로 결합되거나 모두 배위 결합으로 결합되고, 상기 텅스텐(W)에 결합된 복수의 카보닐(CO) 리간드를 더 포함하며, 수소(H) 리간드는 포함하지 않을 수 있다.

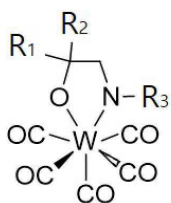
[0027] 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체는, 다음 중 어느 하나의 화학식으로 표시되는 텅스텐 전구체일 수 있다.

[0028] [화학식 1]



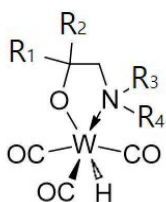
[0029]

[0030] [화학식 2]



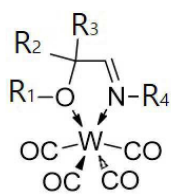
[0031]

[0032] [화학식 3]



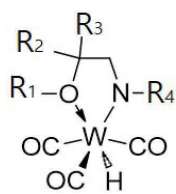
[0033]

[0034] [화학식 4]



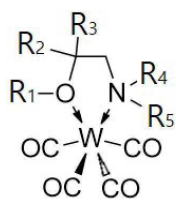
[0035]

[0036] [화학식 5]



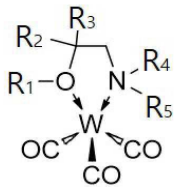
[0037]

[0038] [화학식 6]



[0039]

[0040] [화학식 7]



[0041]

[0042] 상기 화학식 1 내지 화학식 7에서, 상기 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 는 각각 알킬(alkyl) 또는 알킬실릴(alkylsilyl) 중 하나일 수 있다.

[0044] 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 박막 증착 방법은, 상술한 텅스텐 전구체 및 환원제를 이용하여 텅스텐 박막을 증착하는 방법으로서, 상기 환원제는 상기 제1 리간드를 텅스텐(W)으로부터 분리하기 위한 물질일 수 있다.

[0045] 이때, 상기 환원제는 B_2H_6 , H_2 , SiH_4 , PH_3 중 어느 하나일 수 있다.

[0046] 또한 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 증착 방법은, 원자층 증착법(ALD) 또는 화학 기상 증착법(CVD)중 어느 하나일 수 있다.

[0048] 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 박막 증착 장치는, 상기 텅스텐 박막 증착 방법을 수행하기 위한 증착 장치로서, 기판이 배치되는 챔버, 상기 챔버 내로 상기 텅스텐 전구체를 공급하기 위한 텅스텐 전구체 공급 유닛, 상기 챔버 내로 상기 환원제를 공급하기 위한 환원제 공급 유닛을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0050] 본 발명에 의하면, 텅스텐(W)과, 탄소 체인을 매개로 서로 연결된 산소(O)와 질소(N)가 각각 텅스텐에 직접 결합된 구조의 제1 리간드를 포함하는, 불소(F) 성분이 없는 새로운 텅스텐 전구체를 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0051] 특히 본 발명에 의하면, 불소(F) 성분이 없으면서도 높은 열안정성을 가져 안정적인 합성이 가능함과 동시에 환원제에 의해 쉽게 환원되는 텅스텐 전구체를 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0052] 또한, 본 발명의 의하면, 불소(F) 성분이 없는 새로운 텅스텐 전구체를 이용하여 반도체 소자의 전기적 특성이나 신뢰성 저하가 없는 우수한 막질의 텅스텐 박막을 증착할 수 있는 증착 방법 및 증착 장치를 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0053] 다만, 본 발명의 효과는 위에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체를 이용하여 텅스텐 박막을 증착하기 위한 증착 장치의 일 구현 예이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 이하 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다. 이하의 설명은 구체적인 실시예들을 포함하지만, 본 발명이 설명된 실시예들에 의해 한정되거나 제한되는 것은 아니다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

- [0058] 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체는, 텅스텐(W)과, 상기 텅스텐(W)에 하나 이상이 결합된 제1 리간드를 포함하는 텅스텐 전구체로서, 제1 리간드는 탄소 체인을 매개로 서로 연결된 산소(O)와 질소(N)를 포함하고, 제1 리간드의 산소(O)와 질소(N)는 각각 텅스텐에 직접 결합되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0059] 제1 리간드는 이미노 알콕시(imino-alkoxy), 아미도 알콕시(amido-alkoxy), 아미노 알콕시(amino-alkoxy), 이미노 에테르(imino-ether), 아미도 에테르(amido-ether), 아미노 에테르(amino-ether) 중 하나일 수 있다.
- [0060] 구체적으로, 제1 리간드는 $O-CR_1R_2-CH-N-R_3$ 구조의 이미노 알콕시(imino-alkoxy), $O-CR_1R_2-C-N-R_3$ 구조의 아미도 알콕시(amido-alkoxy), $O-CR_1R_2-C-N-R_3R_4$ 구조의 아미노 알콕시(amino-alkoxy), $R_1-O-CR_2R_3-CH-N-R_4$ 구조의 이미노 에테르(imino-ether), $R_1-O-CR_2R_3-C-N-R_4$ 구조의 아미도 에테르(amido-ether), $R_1-O-CR_2R_3-C-N-R_4R_5$ 구조의 아미노 에테르(amino-ether) 중 하나일 수 있다. 이때, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 는 알킬(alkyl) 또는 알킬실릴(alkylsilyl)일 수 있고, 예를 들어 각각 Me, Et, iPr, nPr, tBu, nBu, sBu, SiMe₃ 중 하나일 수 있다.
- [0061] 제1 리간드의 산소(O)와 질소(N)는 텅스텐(W)과 공유 결합 또는 배위 결합으로 결합될 수 있다. 즉, 산소(O)와 질소(N)는 모두 텅스텐(W)과 공유 결합할 수 있고, 모두 배위 결합할 수도 있으며, 어느 하나는 공유 결합하고 다른 하나는 배위 결합할 수 있다.
- [0062] 제1 리간드는 텅스텐 전구체에 열 안정성을 부여하는 기능을 할 수 있다. 제1 리간드는 환원제에 의해 환원되어 분리되기 전까지는 텅스텐과의 결합을 안정적으로 유지할 수 있다. 이로 인해, 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체는 화학기상증착법이나 원자층 증착법에 의한 텅스텐 박막 증착에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0064] 아래의 표 1은 본 발명의 바람직한 실시예들에 따른 제1 리간드와 텅스텐(W)의 결합 구조를 제1 리간드의 종류에 따라 나타낸 것이다.

표 1

실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
Imino-alkoxy	Amido-alkoxy	Amino-alkoxy	Imino-ether	Amido-ether	Amino-ether

- [0068] 표 1에 나타난 것처럼,
- [0069] 제1 리간드가 이미노 알콕시(Imino-alkoxy)인 경우, 제1 리간드의 산소(O)는 텅스텐(W)과 공유 결합하고, 제1 리간드의 질소(N)는 텅스텐(W)과 배위 결합할 수 있고,
- [0070] 제1 리간드가 아미도 알콕시(Amido-alkoxy)인 경우, 제1 리간드의 산소(O)와 질소(N)는 모두 텅스텐(W)과 공유 결합할 수 있고,
- [0071] 제1 리간드가 아미노 알콕시(Amino-alkoxy)인 경우, 제1 리간드의 산소(O)는 텅스텐(W)과 공유 결합하고, 제1 리간드의 질소(N)는 텅스텐(W)과 배위 결합할 수 있고,
- [0072] 제1 리간드가 이미노 에테르(Imino-ether)인 경우, 제1 리간드의 산소(O)와 질소(N)는 모두 텅스텐(W)과 배위 결합할 수 있고,
- [0073] 제1 리간드가 아미도 에테르(Amido-ether)인 경우, 제1 리간드의 산소(O)는 텅스텐(W)과 배위 결합하고, 제1 리간드의 질소(N)는 텅스텐(W)과 공유 결합할 수 있고,
- [0074] 제1 리간드가 아미노 에테르(Amino-ether)인 경우, 제1 리간드의 산소(O)와 질소(N)는 모두 텅스텐(W)과 배위 결합할 수 있다.
- [0075] 표 1의 제1 리간드에 포함된 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 는 알킬(alkyl) 또는 알킬실릴(alkylsilyl)일 수 있고, 예를 들

어 각각 Me, Et, iPr, nPr, tBu, nBu, sBu, SiMe₃ 중 하나일 수 있다.

[0077] 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체는, 텅스텐(W)에 결합된 하나 이상의 제2 리간드를 더 포함할 수 있다. 여기서 제2 리간드는 카보닐(CO)일 수 있다. 제2 리간드로서의 카보닐(CO)은 텅스텐(W)에 3개 이상 결합될 수 있다. 제1 리간드의 종류에 따라, 제2 리간드인 카보닐(CO)은 텅스텐(W)에 3개, 4개 또는 5개 결합될 수 있다.

[0078] 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체는, 텅스텐(W)에 결합된 하나 이상의 제3 리간드를 더 포함할 수 있다. 여기서 제3 리간드는 수소(H)일 수 있다.

[0079] 제3 리간드로서의 수소(H)는 제1 리간드의 산소(O) 및 질소(N)와 텅스텐(W)의 결합에 따라 포함되거나 포함되지 않을 수 있다. 제1 리간드의 산소(O) 및 질소(N) 중 어느 하나는 텅스텐(W)과 공유 결합으로 결합되고, 다른 하나는 배위 결합으로 결합되는 경우, 하나의 제3 리간드로서의 수소(H)가 텅스텐(W)과 결합될 수 있다. 반면, 제1 리간드의 산소(O) 및 질소(N)가 텅스텐(W)과 모두 공유 결합으로 결합되거나 모두 배위 결합으로 결합되는 경우, 제3 리간드로서의 수소(H)는 텅스텐 전구체에 포함되지 않을 수 있다. 이 경우, 텅스텐 전구체는 텅스텐(W)에 하나 이상의 제1 리간드와 복수의 제2 리간드가 결합된 구조로 형성될 수 있다.

[0080] 제2 리간드 및/또는 제3 리간드는 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체와 기관의 반응성을 향상시키는 기능을 할 수 있다. 즉, 제2 리간드 및/또는 제3 리간드에 의해 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체는 기관에 쉽게 흡착될 수 있다.

[0082] 이하 본 발명의 각 실시예에 따른 텅스텐 전구체의 열 안정성을 제2 리간드 및 제3 리간드의 결합 수에 따라 시뮬레이션 분석한 결과를 설명한다.

[0084] 1. 텅스텐 전구체의 열 안정성 시뮬레이션 분석

[0085] 각 실시예에 따른 텅스텐 전구체의 열 안정성을 미국 BioVia 사의 Materials Studio 7.0 소프트웨어의 DMol3 패키지를 사용하여 분석하였다. 열 안정성은 전구체 화합물이 분해되지 않고 안정적으로 형성되는 구조에서 HOMO-LUMO 갭의 값으로 평가하였다. 계산을 위해, Generalized Gradient Approximation (GGA)과 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 보정을 사용하였으며, Double numerical polarization (DNP) 4.4 베이스 세트와 Effective core potential (ECP)을 사용하였다. 다양한 스핀에 대해 서로 다른 궤도로 계산을 수행하기 위해 무제한 스핀 옵션을 적용하였다. 기하학 최적화에 사용된 총 에너지 차이, 원자 힘 및 궤도 점유에 대한 스미어링의 수렴 허용 오차는 10^{-6} Ha, 2×10^{-4} Ha / Å 및 9×10^{-4} Ha (1 Ha = 27.2114 eV)이었다.

[0087] (1) 실시예 1

[0088] 표 1에 나타난 것과 같이 실시예 1에 따른 텅스텐 전구체는 제1 리간드가 이미노 알콕시(Imino-alkoxy)이고, 제1 리간드의 산소(O)는 텅스텐(W)과 공유 결합하고 제1 리간드의 질소(N)는 텅스텐(W)과 배위 결합한 구조로서, 제1 리간드인 이미노 알콕시, 제2 리간드인 카보닐(CO), 제3 리간드인 수소(H)의 개수에 따라 (imino-alkoxy)_xW(CO)_yH_z 로 표시할 수 있다.

[0089] 아래의 표 2는 x, y, z 값에 따른 HOMO, LUMO 및 HOMO-LUMO 갭을 나타낸 것이다. 계산을 위해, 제1 리간드에 포함된 R₁, R₂, R₃는 각각 Me, iPr, tBu로 가정하였다.

표 2

No	Combination of ligand			HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO - LUMO Gap (eV)	비고
	x	y	z				
1	1	5	0	-4.923	-2.970	1.953	분해
2	1	4	0	-5.024	-4.527	0.497	
3	1	3	0	-4.986	-4.504	0.482	
4	1	2	0	-4.726	-3.080	1.646	
5	1	1	0	-3.788	-3.297	0.491	
6	1	4	1	-5.000	-3.406	1.594	
7	1	3	1	-5.248	-2.688	2.560	
8	1	2	1	-4.837	-4.140	0.697	
9	1	1	1	-4.352	-3.610	0.742	
10	2	3	0	-4.593	-2.935	1.658	
11	2	2	0	-3.813	-3.282	0.531	
12	2	1	1	-3.521	-2.993	0.528	
13	3	0	0	-2.731	-1.834	0.897	
14	2	0	0	-2.755	-1.853	0.902	

[0091]

[0093]

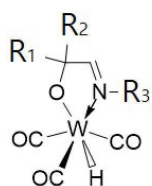
표 2에서 알 수 있듯이, (x, y, z)가 각각 (1, 2, 0), (1, 3, 1), (2, 3, 0)인 (imino-alkoxy)W(CO)₂, (imino-alkoxy)W(CO)₃H, (imino-alkoxy)₂W(CO)₃의 경우 HOMO-LUMO 갭이 1.5 eV 이상으로 나타나 상대적으로 열 안정성이 우수한 것으로 계산되었으며, 특히 (imino-alkoxy)W(CO)₃H가 HOMO-LUMO 갭이 2.56 eV로 가장 안정하였다. (imino-alkoxy)W(CO)₅의 경우에는 HOMO-LUMO 갭은 1.95 eV로 높은 편이었으나, 화합물이 안정적으로 형성되지 않았다.

[0094]

이상의 결과에 의하면, 아래의 화학식 1의 텅스텐 전구체가 제1 리간드가 이미노 알콕시인 본 발명의 실시예 1 중 가장 바람직한 전구체임을 알 수 있다.

[0096]

[화학식 1]



[0097]

[0098]

(R₁, R₂, R₃는 알킬(alkyl) 또는 알킬실릴(alkylsilyl))

[0100]

(2) 실시예 2

[0101]

표 1에 나타난 것과 같이 실시예 2에 따른 텅스텐 전구체는 제1 리간드가 아미도 알콕시(Amido-alkoxy)이고, 제1 리간드의 산소(O)와 질소(N)는 모두 텅스텐(W)과 공유 결합한 구조로서, 제1 리간드인 아미도 알콕시, 제2 리간드인 카보닐(CO), 제3 리간드인 수소(H)의 개수에 따라 (amido-alkoxy)_xW(CO)_yH_z로 표시할 수 있다.

[0102]

아래의 표 3은 x, y, z 값에 따른 HOMO, LUMO 및 HOMO-LUMO 갭을 나타낸 것이다. 계산을 위해, 제1 리간드에 포함된 R₁, R₂, R₃는 각각 Me, iPr, tBu로 가정하였다.

표 3

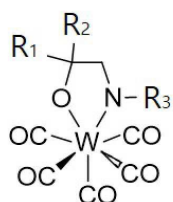
No	Combination of ligand			HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO - LUMO Gap (eV)	비고
	x	y	z				
1	1	5	0	-5.100	-3.294	1.806	
2	1	4	0	-5.097	-4.647	0.450	
3	1	3	0	-5.041	-4.452	0.589	
4	1	2	0	-4.661	-3.669	0.992	
5	1	1	0	-3.990	-3.333	0.657	
6	1	4	1	-5.222	-4.490	0.732	분해
7	1	3	1	-4.975	-4.145	0.830	
8	1	2	1	-4.563	-3.799	0.764	
9	1	1	1	-4.196	-3.610	0.586	

[0104]

[0106] 표 3에서 알 수 있듯이, (x, y, z)가 (1, 5, 0)인 (amido-alkoxy)W(CO)₅의 경우 HOMO-LUMO 갭이 1.5 eV 이상으로 나타나 가장 열 안정성이 우수한 것으로 계산되었다.

[0107] 이상의 결과에 의하면, 아래의 화학식 2의 텅스텐 전구체가 제1 리간드가 아미도 알콕시인 본 발명의 실시예 2 중 가장 바람직한 전구체임을 알 수 있다.

[0109] [화학식 2]



[0110]

[0111] (R₁, R₂, R₃는 알킬(alkyl) 또는 알킬실릴(alkylsilyl))

[0113] (3) 실시예 3

[0114] 표 1에 나타난 것과 같이 실시예 3에 따른 텅스텐 전구체는 제1 리간드가 아미도 알콕시(Amino-alkoxy)이고, 제1 리간드의 산소(O)는 텅스텐(W)과 공유 결합하고, 질소(N)는 텅스텐(W)과 배위 결합한 구조로서, 제1 리간드인 아미도 알콕시, 제2 리간드인 카보닐(CO), 제3 리간드인 수소(H)의 개수에 따라 (amino-alkoxy)_xW(CO)_yH_z 로 표시할 수 있다.

[0115] 아래의 표 4은 x, y, z 값에 따른 HOMO, LUMO 및 HOMO-LUMO 갭을 나타낸 것이다. 계산을 위해, 제1 리간드에 포함된 R₁, R₂, R₃, R₄는 각각 Me, iPr, tBu, Me로 가정하였다.

표 4

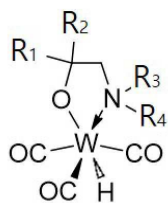
No	Combination of ligand			HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO - LUMO Gap (eV)	비고
	x	y	z				
1	1	5	0	-5.079	-4.612	0.467	분해
2	1	4	0	-5.110	-4.595	0.515	
3	1	3	0	-5.021	-4.537	0.484	
4	1	2	0	-4.337	-3.666	0.671	
5	1	1	0	-3.421	-2.232	1.189	
6	1	4	1	-5.209	-2.920	2.289	분해
7	1	3	1	-5.151	-2.513	2.638	
8	1	2	1	-4.609	-3.852	0.757	
9	1	1	1	-3.747	-2.637	1.110	

[0117]

[0119] 표 4에서 알 수 있듯이, (x, y, z)가 각각 (1, 3, 1)인 (amino-alkoxy)W(CO)₃H가 HOMO-LUMO 갭이 2.638 eV로 나타나 가장 안정하였다. (amino-alkoxy)W(CO)₄H의 경우에는 HOMO-LUMO 갭은 2.289 eV로 높은 편이었으나, 제2 리간드인 CO와 제3 리간드인 H의 반응에 의해 화합물이 안정적으로 형성되지 않았다.

[0120] 이상의 결과에 의하면, 아래의 화학식 3의 텅스텐 전구체가 제1 리간드가 아미노 알콕시인 본 발명의 실시예 3 중 가장 바람직한 전구체임을 알 수 있다.

[0122] [화학식 3]



[0123]

[0124] (R₁, R₂, R₃, R₄는 알킬(alkyl) 또는 알킬실릴(alkylsilyl))

[0126] (4) 실시예 4

[0127] 표 1에 나타난 것과 같이 실시예 4에 따른 텅스텐 전구체는 제1 리간드가 이미노 에테르(Imino-ether)이고, 제1 리간드의 산소(O)와 질소(N)는 모두 텅스텐(W)과 배위 결합한 구조로서, 제1 리간드인 이미노 에테르, 제2 리간드인 카보닐(CO), 제3 리간드인 수소(H)의 개수에 따라 (imino-ether)_xW(CO)_yH_z 로 표시할 수 있다.

[0128] 아래의 표 5은 x, y, z 값에 따른 HOMO, LUMO 및 HOMO-LUMO 갭을 나타낸 것이다. 계산을 위해, 제1 리간드에 포함된 R₁, R₂, R₃, R₄는 각각 Me, Me, iPr, tBu로 가정하였다.

표 5

No	Combination of ligand			HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO - LUMO Gap (eV)	비고
	x	y	z				
1	1	5	0	-5.232	-2.408	2.824	분해
2	1	4	0	-4.731	-2.324	2.407	
3	1	3	0	-4.404	-2.570	1.834	
4	1	2	0	-3.714	-2.055	1.659	
5	1	1	0	-3.031	-2.450	0.581	
6	1	4	1	-3.467	-3.036	0.431	분해
7	1	3	1	-4.317	-3.427	0.890	
8	1	2	1	-4.006	-3.163	0.843	
9	1	1	1	-3.432	-2.184	1.248	

[0130]

[0132]

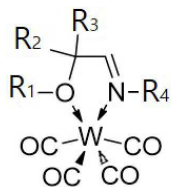
표 5에서 알 수 있듯이, (x, y, z)가 각각 (1, 4, 0)인 (imino-ether)W(CO)₄가 HOMO-LUMO 갭이 2.407 eV로 나타나 가장 안정하였다. (imino-ether)W(CO)₅의 경우에는 HOMO-LUMO 갭은 2.824 eV로 더 높았으나, 화합물이 안정적으로 형성되지 않았다.

[0133]

이상의 결과에 의하면, 아래의 화학식 4의 텅스텐 전구체가 제1 리간드가 이미노 에테르인 본 발명의 실시예 4 중 가장 바람직한 전구체임을 알 수 있다.

[0135]

[화학식 4]



[0136]

[0137]

(R₁, R₂, R₃, R₄는 알킬(alkyl) 또는 알킬실릴(alkylsilyl))

[0139]

(5) 실시예 5

[0140]

표 1에 나타난 것과 같이 실시예 5에 따른 텅스텐 전구체는 제1 리간드가 아미도 에테르(Amido-ether)이고, 제1 리간드의 산소(O)는 텅스텐(W)과 배위 결합하고, 질소(N)는 텅스텐(W)과 공유 결합한 구조로서, 제1 리간드인 아미도 에테르, 제2 리간드인 카보닐(CO), 제3 리간드인 수소(H)의 개수에 따라 (amido-ether)_xW(CO)_yH_z 로 표시할 수 있다.

[0141]

아래의 표 6은 x, y, z 값에 따른 HOMO, LUMO 및 HOMO-LUMO 갭을 나타낸 것이다. 계산을 위해, 제1 리간드에 포함된 R₁, R₂, R₃, R₄는 각각 Me, Me, iPr, tBu로 가정하였다.

표 6

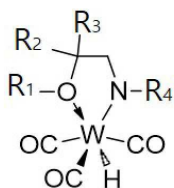
No	Combination of ligand			HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO - LUMO Gap (eV)	비고
	x	y	z				
1	1	5	0	-5.099	-4.220	0.879	분해
2	1	4	0	-4.773	-4.052	0.721	
3	1	3	0	-4.466	-3.891	0.575	
4	1	2	0	-4.260	-3.442	0.818	
5	1	1	0	-3.155	-2.102	1.053	
6	1	4	1	-4.623	-2.845	1.778	분해
7	1	3	1	-5.008	-2.298	2.710	
8	1	2	1	-4.513	-3.839	0.674	
9	1	1	1	-3.597	-2.421	1.176	

[0143]

[0145] 표 6에서 알 수 있듯이, (x, y, z)가 각각 (1, 3, 1)인 (amido-ether)W(CO)₃H가 HOMO-LUMO 갭이 2.710 eV로 나타나 가장 안정하였다.

[0146] 이상의 결과에 의하면, 아래의 화학식 5의 텅스텐 전구체가 제1 리간드가 아미도 에테르인 본 발명의 실시예 5 중 가장 바람직한 전구체임을 알 수 있다.

[0148] [화학식 5]



[0149]

[0150] (R₁, R₂, R₃, R₄는 알킬(alkyl) 또는 알킬실릴(alkylsilyl))

[0152] (6) 실시예 6

[0153] 표 1에 나타낸 것과 같이 실시예 6에 따른 텅스텐 전구체는 제1 리간드가 아미노 에테르(Amino-ether)이고, 제1 리간드의 산소(O)와 질소(N)는 모두 텅스텐(W)과 배위 결합한 구조로서, 제1 리간드인 아미노 에테르, 제2 리간드인 카보닐(CO), 제3 리간드인 수소(H)의 개수에 따라 (amino-ether)_xW(CO)_yH_z 로 표시할 수 있다.

[0154] 아래의 표 7은 x, y, z 값에 따른 HOMO, LUMO 및 HOMO-LUMO 갭을 나타낸 것이다. 계산을 위해, 제1 리간드에 포함된 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅는 각각 Me, Me, iPr, tBu, Me로 가정하였다.

표 7

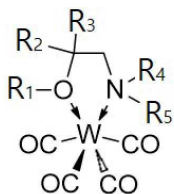
No	Combination of ligand			HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO - LUMO Gap (eV)	비고
	x	y	z				
1	1	5	0	-5.588	-2.870	2.718	분해
2	1	4	0	-4.835	-2.120	2.715	
3	1	3	0	-4.442	-1.698	2.744	
4	1	2	0	-3.375	-2.587	0.788	
5	1	1	0	-2.508	-1.554	0.954	
6	1	4	1	-3.825	-3.324	0.501	분해
7	1	3	1	-4.350	-3.545	0.805	
8	1	2	1	-3.791	-2.986	0.805	
9	1	1	1	-3.126	-1.908	1.218	

[0156]

[0158] 표 7에서 알 수 있듯이, (x, y, z)가 각각 (1, 4, 0)인 (amino-ether)W(CO)₄와 (1, 3, 0)인 (amino-ether)W(CO)₃가 HOMO-LUMO 갭이 각각 2.715 eV, 2.744 eV로 나타나 가장 안정하였다. (amino-ether)W(CO)₅의 경우에는 HOMO-LUMO 갭이 2.718 eV로 높았으나, 화합물이 안정적으로 형성되지 않았다.

[0159] 이상의 결과에 의하면, 아래의 화학식 6 및 화학식 7의 텅스텐 전구체가 제1 리간드가 아미노 에테르인 본 발명의 실시예 5 중 가장 바람직한 전구체임을 알 수 있다.

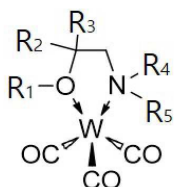
[0161] [화학식 6]



[0162]

[0163] (R₁, R₂, R₃, R₄, R₅는 알킬(alkyl) 또는 알킬실릴(alkylsilyl))

[0165] [화학식 7]



[0166]

[0167] (R₁, R₂, R₃, R₄, R₅는 알킬(alkyl) 또는 알킬실릴(alkylsilyl))

[0169] 2. 텅스텐 전구체의 환원성 시뮬레이션 분석

[0170] 본 발명의 실시예들에 따른 텅스텐 전구체를 이용하여 텅스텐 박막을 증착하기 위해서는 환원제에 의해 텅스텐 전구체에서 제1 리간드가 분리되는 환원 반응이 쉽게 일어나야 하므로, 각 실시예에 따른 텅스텐 전구체에서 제1 리간드가 환원제에 의해 쉽게 분리되는지 여부를 동일한 시뮬레이션 툴을 이용하여 계산하였다.

[0171] 텅스텐 박막이 증착되고 있는 기판 상에 텅스텐 전구체가 흡착된 상태에서 제1 리간드가 환원제에 의해 분리되는 환원 반응을 최대한 유사하게 모사하기 위해, 다음 식 1 내지 식 5의 반응을 가정하고 각 식에 따른 반응 에너지를 계산하였다. 여기서 L은 제1 리간드이다.

[0173] (식 1) $W_4H_4L_4 + R^1-H \rightarrow W_4H_5L_3 + R^1-L$ ($R^1-H = H_2, BH_3, SiH_4, PH_3, NH_3$)

[0174] (식 2) $W_4L_4 + R^2-H_2 \rightarrow W_4H_2L_3 + R^2-L$ ($R^2-H_2 = BH_3, SiH_4, PH_3, NH_3$)

[0175] (식 3) $W_4L_4 + H_2 \rightarrow W_4L_3 + H_2-L$

[0176] (식 4) $W_4L_4 + R^4-H \rightarrow W_4HL_3 + R^4-L$ ($R^4 = BH_3, SiH_4, PH_3, NH_3$)

[0177] (식 5) $W_4L_4 + H_2 \rightarrow W_4L_3H_2 + L$

[0179] 아래의 표 8은 제1 리간드 및 환원제에 따른 반응 에너지를 계산한 결과이다. 표 8에 기재된 반응 에너지는 식 1 내지 식 5에서 계산된 수치 중 가장 낮은 수치(즉, 가장 안정한 반응에 의한 반응 에너지)를 기재하였다.

표 8

W ₄ H ₄ L ₄ / W ₄ L ₄		Reaction energy (eV)				
실시예	L = ligands	H ₂	BH ₃	SiH ₄	PH ₃	NH ₃
1	Imino-alkoxy	+1.64	-1.01	+0.75	+2.55	+4.35
2	Amido-alkoxy	+0.16	-3.62	-2.17	-0.80	+2.43
3	Amino-alkoxy	+0.43	-0.79	+0.60	+1.50	+3.55
4	Imino-ether	-0.62	-2.37	+1.02	+1.76	+3.13
5	Amido-ether	+0.30	-0.65	+0.21	+1.02	+2.09
6	Amino-ether	-1.49	-2.10	x	x	+2.40

[0180]

[0182] 표 8의 결과에 의하면, BH₃ 환원제를 사용할 경우 본 발명의 실시예 1 내지 6에 따른 텅스텐 전구체의 환원 반응이 모두 발열 반응으로 나타났다. 이는 BH₃ 환원제, 즉 B₂H₆ 가스를 환원 가스로 사용하여 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체와 반응시킴으로써 텅스텐 박막을 증착하는 것이 가능하다는 것을 의미한다.

[0183] 또한, 실시예 4, 6에 따른 텅스텐 전구체는 H₂ 가스를 환원제로 사용할 수 있고, 실시예 2에 따른 텅스텐 전구체는 SiH₄ 가스 및 PH₃ 가스를 환원제로 사용할 수 있음을 알 수 있다.

[0184] 이처럼 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체는 열 안정성이 우수할 뿐만 아니라, B₂H₆ 가스 등을 환원제로 사용하여 텅스텐 박막 증착이 가능함을 알 수 있다. 특히, 불소(F) 성분이 없는 전구체이므로, 반도체 소자의 전기적 특성 및 신뢰성 저하를 유발하지 않고 미세한 반도체 소자 제조 공정에 적용할 수 있다.

- [0186] 3. 텅스텐 박막 증착 장치 및 증착 방법
- [0187] 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체는 텅스텐 박막 증착을 위해 유용하게 사용될 수 있다.
- [0188] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체를 이용하여 텅스텐 박막을 증착하기 위한 증착 장치의 일 구현 예이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 증착 장치(10)는 챔버(100), 기관 지지 유닛(200), 가스 분사 유닛(300), 텅스텐 전구체 공급 유닛(400) 및 환원제 공급 유닛(500)을 포함할 수 있다.
- [0189] 챔버(100)는 텅스텐 박막 증착 공정을 수행하기 위한 내부 공간을 제공한다. 텅스텐 박막 증착 공정은 진공 분위기에서 수행될 수 있으며, 이를 위해 챔버(100)에는 배기구(110)가 형성된다. 배기구(110)에는 배기라인(111)을 통해 진공 펌프(P)가 연결된다.
- [0190] 기관 지지 유닛(200)은 텅스텐 박막을 증착하기 위한 기관(W)을 지지하기 위한 구성으로, 기관(W)을 흡착하여 고정하기 위한 정전척(220), 정전척(220)을 지지하는 베이스 플레이트(210)를 포함하여 구성될 수 있다. 정전척(220)과 베이스 플레이트(210)는 본딩층(230)에 의해 접착될 수 있고, 본딩층(230)은 실리콘(Silicone) 등으로 형성될 수 있다. 선택적으로, 기관(W) 및 정전척(220)의 가장자리 부분을 보호하기 위한 링 부재(250)가 더 포함될 수 있다.
- [0191] 정전척(220)은 알루미늄 등의 유전체판으로 이루어질 수 있으며, 내부에 정전기력(Electrostatic force)을 발생시키기 위한 척 전극(222)이 구비될 수 있다. 도시를 생략한 전원에 의해 척 전극(222)에 전압이 인가되면, 정전기력이 발생하여 기관(W)이 정전척(220)에 흡착 고정된다. 정전척(220)에는 기관(W)을 소정 온도로 가열하기 위한 히터(224)가 구비될 수 있다.
- [0192] 베이스 플레이트(210)는 정전척(220)의 하부에 위치하며, 알루미늄 등의 금속 물질로 이루어질 수 있다. 베이스 플레이트(210)는 내부에 냉각 유체가 흐르는 냉매 유로(212)가 형성되어, 정전척(220)을 냉각시키는 냉각 수단의 기능을 수행할 수 있다. 냉매 유로(212)는 냉각 유체가 순환하는 순환 통로로서 제공될 수 있다.
- [0193] 또한 기관 지지 유닛(200)에는 열전달 가스 유로(214)를 형성하여 열전달 가스 공급원(216)으로부터 헬륨(He) 등의 열전달 가스를 기관 배면으로 제공할 수 있다. 열전달 가스는 베이스 플레이트(210)와 기관(W) 사이의 열전달을 원활하게 하여 기관(W)의 냉각을 촉진시킬 수 있다.
- [0194] 본 발명에 있어서 기관 지지 유닛(200)은 정전척(220)을 포함하는 것으로 한정되는 것은 아니며, 기관(W)을 안정적으로 지지하기 위한 구성이면 다양한 방식의 기관 지지 유닛이 사용될 수 있다.
- [0195] 가스 분사 유닛(300)은 텅스텐 박막 증착을 위한 가스를 챔버 내로 공급하기 위한 구성으로, 텅스텐 전구체 공급 유닛(400)과 환원제 공급 유닛(500)에 각각 연결되어 챔버 내로 텅스텐 전구체 및 환원제를 공급할 수 있도록 구성된다. 가스 분사 유닛(300)은 가스 공급 유닛(400, 500)과 연결된 확산 챔버(310) 및 복수의 분사홀(311)을 포함하는 샤워헤드 타입으로 형성될 수 있다. 복수의 분사홀(311)은 기관(W)과 대향하는 면에 형성되어, 확산 챔버(310)로 공급된 처리 가스를 기관(W) 상면으로 분사할 수 있다.
- [0196] 도 1에는 하나의 확산 챔버(310)로 텅스텐 전구체와 환원제가 공급되는 것으로 도시하였으나, 본 발명은 이에 한정되지 않는다. 즉, 텅스텐 전구체와 환원제가 공급되는 경로를 분리하여 가스 분사 유닛(300)에서는 서로 혼합되지 않도록 구성할 수 있다. 이를 위해, 가스 분사 유닛(300)은 텅스텐 전구체 공급용 확산 챔버 및 분사홀과, 환원제 공급용 확산 챔버 및 분사홀을 포함하도록 구성될 수 있다.
- [0197] 또한 도 1에서는 가스 분사 유닛(300)이 샤워헤드 형태인 것으로 설명하였으나, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 챔버(100)의 측벽에 구비된 가스 분사 노즐을 통해 텅스텐 전구체 및/또는 환원제가 챔버(100) 내로 공급되도록 구성될 수도 있다.
- [0198] 텅스텐 전구체 공급 유닛(400)은 텅스텐 전구체 공급원(410)과 텅스텐 전구체 공급 밸브(420)를 포함할 수 있다. 텅스텐 전구체 공급원(410)은 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체 물질이 저장된 캐니스터로 제공될 수 있고, 텅스텐 전구체 공급 밸브(420)는 텅스텐 전구체 공급을 제어하는 온오프(ON/OFF) 밸브 또는 유량을 제어하는 유량 제어 밸브 등일 수 있다. 경우에 따라서는, 별도의 캐리어 가스 공급원이 함께 구비될 수 있다.
- [0199] 환원제 공급 유닛(500)은 환원제 공급원(510)과 환원제 공급 밸브(520)를 포함할 수 있다. 환원제 공급원(510)은 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체를 환원시킬 수 있는 환원제가 저장된 캐니스터로 제공될 수 있다.

환원제는 BH_3 , H_2 , SiH_4 , PH_3 등일 수 있다. 또한, 환원제 공급 밸브(520)는 환원제 공급을 제어하는 온오프(ON/OFF) 밸브 또는 유량을 제어하는 유량 제어 밸브 등일 수 있다.

- [0201] 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체를 이용한 텅스텐 박막 증착 방법은 화학 기상 증착법(CVD; Chemical Vapor Deposition) 또는 원자층 증착법(ALD; Atomic Layer Deposition)에 의해 증착될 수 있다. 이때 증착 방법을 수행하기 위한 증착 장치로는 도 1의 증착 장치가 사용될 수 있다.
- [0202] 화학 기상 증착을 위해서는 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체와 환원제를 기관(W)이 배치된 챔버(100) 내로 함께 공급할 수 있다. 텅스텐 전구체와 환원제는 각각 텅스텐 전구체 공급 유닛(400)과 환원제 공급 유닛(500)을 이용하여 공급될 수 있다.
- [0203] 텅스텐 전구체는, 텅스텐(W)과, 상기 텅스텐(W)에 하나 이상이 결합된 제1 리간드를 포함하는 텅스텐 전구체로서, 제1 리간드는 탄소 체인을 매개로 서로 연결된 산소(O)와 질소(N)를 포함하고, 제1 리간드의 산소(O)와 질소(N)는 각각 텅스텐에 직접 결합되어 있는 것일 수 있다. 이때, 제1 리간드는 이미노 알콕시(imino-alkoxy), 아미도 알콕시(amido-alkoxy), 아미노 알콕시(amino-alkoxy), 이미노 에테르(imino-ether), 아미도 에테르(amido-ether), 아미노 에테르(amino-ether) 중 하나일 수 있다. 바람직하게는, 텅스텐 전구체는 상술한 화학식 1 내지 화학식 7의 전구체일 수 있다.
- [0204] 환원제는 텅스텐 전구체로부터 제1 리간드를 분리하기 위한 물질일 수 있다. 예를 들어, 환원제는 B_2H_6 , H_2 , SiH_4 , PH_3 등일 수 있다.
- [0205] 기관(W)은 텅스텐 전구체를 챔버 내로 공급하기 전에 공정 온도로 가열될 수 있다. 기관(W)의 가열은 기관 지지 유닛(200)에 구비된 히터(224)를 이용하여 이루어질 수 있다.
- [0206] 챔버(100) 내에 공급된 텅스텐 전구체와 환원제는 기관(W) 상면에서 반응하여 기관(W) 상면에 텅스텐 박막이 증착될 수 있다.
- [0207] 원자층 증착을 위해서는 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체와 환원제를 기관(W)이 배치된 챔버(100) 내로 교대로 공급할 수 있다. 텅스텐 전구체와 환원제는 각각 텅스텐 전구체 공급 유닛(400)과 환원제 공급 유닛(500)을 이용하여 공급될 수 있고, 텅스텐 전구체 공급 밸브(420) 및 환원제 공급 밸브(520)를 개폐 제어하여 교대로 공급되도록 할 수 있다.
- [0208] 예를 들어, 텅스텐 전구체 공급 밸브(420)를 개방(ON)하여 텅스텐 전구체가 챔버(100) 내로 공급되는 동안 환원제 공급 밸브(520)는 폐쇄(OFF)하여 환원제가 챔버(100) 내로 공급되지 않도록 하는 제1 단계와, 텅스텐 전구체 공급 밸브(420)를 폐쇄(OFF)하여 텅스텐 전구체가 챔버(100) 내로 공급되지 않는 동안 환원제 공급 밸브(520)를 개방(ON)하여 환원제가 챔버(100) 내로 공급되도록 하는 제2 단계를 반복할 수 있다. 이러한 과정을 통해, 제1 단계에서 기관(W) 상면에 흡착된 텅스텐 전구체가 제2 단계에서 환원제에 의해 환원되어 기관(W) 상면에 텅스텐 박막이 증착될 수 있다.
- [0209] 이때, 제1 단계와 제2 단계 사이에 챔버(100) 내부를 퍼지하기 위한 퍼지 단계를 수행할 수 있다. 퍼지 단계에서는 챔버(100) 내부로 아르곤(Ar) 등의 불활성 가스를 공급하면서 챔버(100) 내부를 배기함으로써, 챔버(100) 내부에 잔류하는 텅스텐 전구체 및/또는 환원제가 배기되도록 할 수 있다.
- [0210] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체를 이용한 텅스텐 박막 증착 방법은, 텅스텐 전구체 및 환원제 중 어느 하나를 연속적으로 공급하는 상태에서, 나머지 하나를 단속적으로 공급하는 방식으로 이루어질 수도 있다.
- [0211]
- [0212] 본 발명의 실시예에 따른 텅스텐 전구체를 이용한 텅스텐 박막 증착 방법에 의하면, 불소(F) 성분이 없는 텅스텐 전구체를 이용하여 텅스텐 박막을 증착하므로, 반도체 소자의 전기적 특성 및 신뢰성 저하를 유발하지 않고 미세한 반도체 소자 제조 공정에 적용할 수 있는 우수한 막질의 텅스텐 박막을 증착할 수 있다.
- [0214] 이상 한정된 실시예 및 도면을 참조하여 설명하였으나, 이는 실시예일뿐이며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 다양한 변형 실시가 가능하다는 점은 통상의 기술자에게 자명할 것이다.

[0215] 따라서, 본 발명의 보호범위는 특허청구범위의 기재 및 그 균등 범위에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

[0216] 10; 증착 장치
100; 챔버
200; 기판 지지 유닛
300; 가스 분사 유닛
400; 텅스텐 전구체 공급 유닛
500; 환원제 공급 유닛

도면

도면1

