



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0094131
(43) 공개일자 2024년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 16/40 (2006.01) C07F 17/00 (2006.01)
C07F 7/00 (2024.01) C23C 16/455 (2006.01)
H01L 27/108 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C23C 16/405 (2013.01)
C07F 17/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0165800

(22) 출원일자 2022년12월01일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

박중욱

서울특별시 강남구 압구정로 151, 101동 506호(압구정동, 현대아파트)

전우진

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732(서천동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

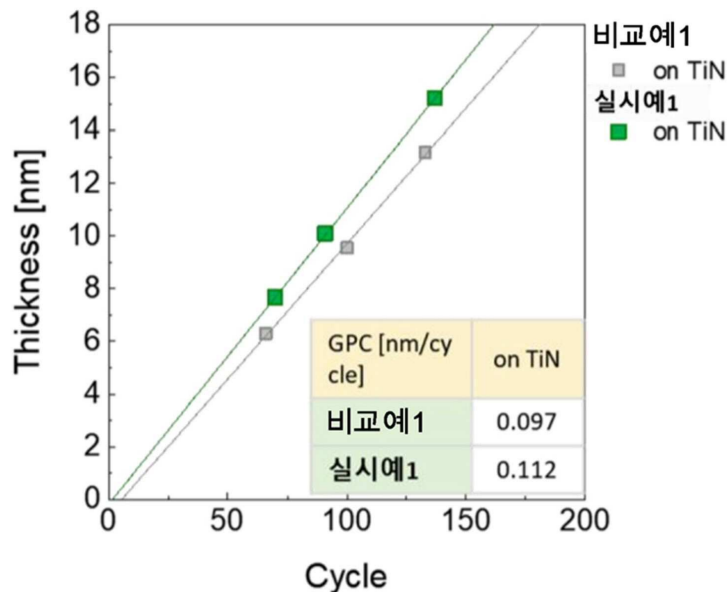
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 금속 산화물 박막 전구체, 이를 이용한 금속 산화물 박막 형성 방법 및 상기 금속 산화물 박막을 포함하는 반도체 소자

(57) 요약

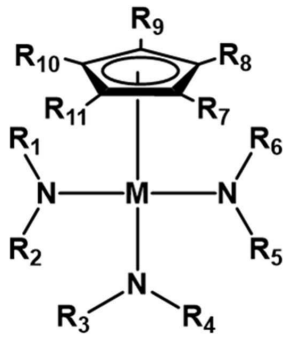
하기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체, 이를 이용한 금속 산화물 박막 형성 방법 및 상기 금속 산 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



화물 박막을 포함하는 반도체 소자를 제공한다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1의 정의는 상세한 설명에 기재된 바와 같다.)

(52) CPC특허분류

C07F 7/00 (2024.01)

C23C 16/45553 (2013.01)

H10B 12/033 (2023.02)

(72) 발명자

박선우

경기도 광주시 오포읍 양촌안길 51

이하윤

인천광역시 서구 솔빛로 93, 502동 704호 (경서동, 청라 SK뷰)

박상욱

경기도 파주시 조리읍 두루봉로 33-37, 103동 204호 (성호파크힐아파트)

최윤아

서울특별시 중랑구 동일로 476 (면목동, 늘푸른동아아파트) 103동 104호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345350438
 과제번호 2020R1A6A1A03048004
 부처명 교육부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 중점연구소지원(이공계분야)
 연구과제명 디스플레이 부품소재 지역혁신센터
 기 여 율 1/4
 과제수행기관명 경희대학교(국제캠퍼스)
 연구기간 2022.03.01~2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415182518
 과제번호 20017832
 부처명 산업통상부
 과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 소재부품기술개발-패키지형
 연구과제명 10나노 이하 메모리용 DRAM 커패시터 전극막 형성을 위한 TiN 계열 핵심 소재 및

ALD 증착 장비 개발

기 여 율 1/4
 과제수행기관명 유진테크
 연구기간 2022.04.01~2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415179141
 과제번호 20016813
 부처명 산업통산자원부
 과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 소재부품장비혁신lab기술개발사업(R&D)
 연구과제명 DRAM 커패시터 유전막 특성 향상을 위한 열적안정성이 향상된 ALD 전구체 개발
 기 여 율 1/4
 과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
 연구기간 2022.01.01~2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415180268
 과제번호 20017422
 부처명 산업통산자원부
 과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 소재부품기술개발(R&D)
 연구과제명 ArFi 레지스트용 원재료 소재 기술개발 및 공정 개발
 기 여 율 1/4
 과제수행기관명 경희대학교 산학협력단
 연구기간 2022.03.01~2022.12.31

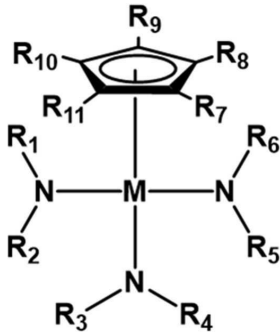
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,

R^1 내지 R^6 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알케닐기 또는 치환 또는 비치환된 실릴기이고,

R^7 내지 R^{11} 은 각각 독립적으로 다른 수소, 중수소, 할로겐 원소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 헤테로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 실릴기이고,

단 R^7 내지 R^{11} 중 적어도 하나 이상은 반드시 중수소이거나, R^1 내지 R^6 중 적어도 하나 이상은 반드시 중수소를 포함하고,

상기 R^1 내지 R^6 중 적어도 하나는 상기 R^7 내지 R^{11} 중 적어도 하나와 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고,

상기 R^1 및 R^2 는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고,

상기 R^3 및 R^4 는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고,

상기 R^5 및 R^6 는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고,

상기 R^1 및 R^2 중 적어도 하나와 상기 R^3 및 R^4 중 적어도 하나는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고,

상기 R^3 및 R^4 중 적어도 하나와 상기 R^5 및 R^6 중 적어도 하나는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고,

상기 R^1 및 R^2 중 적어도 하나와 상기 R^5 및 R^6 중 적어도 하나는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다.

청구항 2

제1항에서,

상기 R^1 내지 R^6 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기인 금속 산화물 박막 전구체.

청구항 3

제1항에서,

상기 R^7 내지 R^{11} 중 적어도 둘 이상은 반드시 중수소인 금속 산화물 박막 전구체.

청구항 4

제1항에서,

상기 R^7 내지 R^{11} 중 적어도 셋 이상은 반드시 중수소인 금속 산화물 박막 전구체.

청구항 5

제1항에서,

상기 R^7 내지 R^{11} 중 적어도 넷 이상은 반드시 중수소인 금속 산화물 박막 전구체.

청구항 6

제1항에서,

상기 R^7 내지 R^{11} 은 모두 중수소인 금속 산화물 박막 전구체.

청구항 7

제1항에서,

상기 R^1 내지 R^6 중 적어도 하나 이상은 중수소로 치환된 C1 내지 C6 알킬기인 금속 산화물 박막 전구체.

청구항 8

제1항에서,

상기 R^6 및 R^8 은 서로 연결되어 융합고리를 형성하는 금속 산화물 박막 전구체.

청구항 9

제8항에서,

상기 R^3 및 R^4 는 서로 연결되어 융합고리를 형성하는 금속 산화물 박막 전구체.

청구항 10

제8항에서,

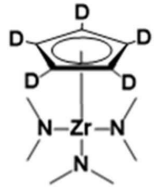
상기 R^4 및 R^5 는 서로 연결되어 융합고리를 형성하는 금속 산화물 박막 전구체.

청구항 11

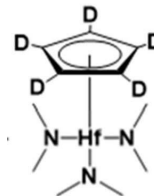
제1항에서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2-1 또는 화학식 2-2로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체.

[화학식 2-1]



[화학식 2-2]

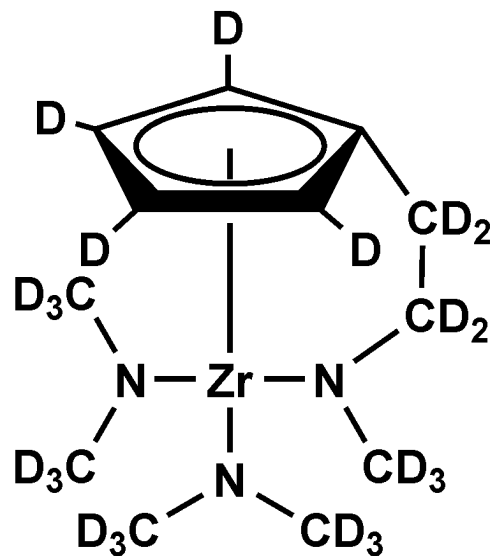


청구항 12

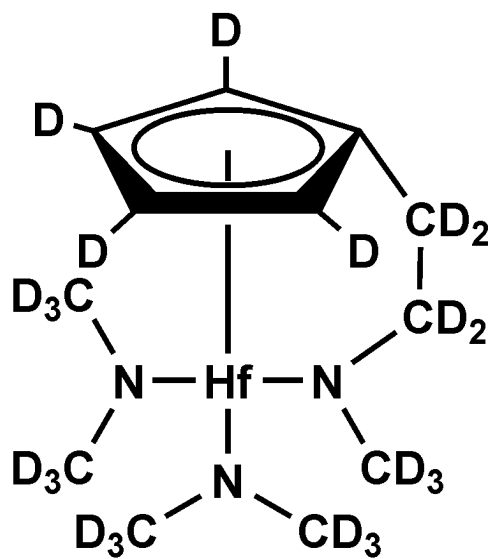
제1항에서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 3-1 내지 화학식 3-18 중 어느 하나로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체.

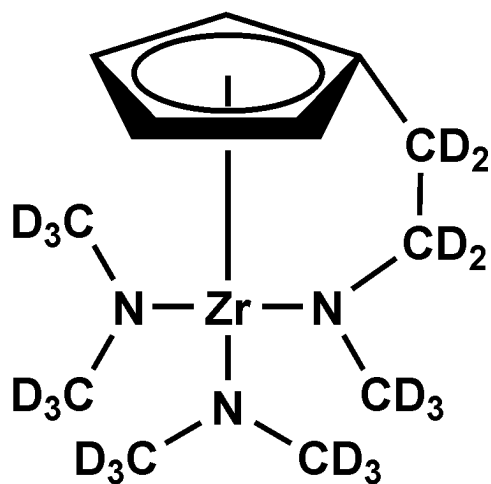
[화학식 3-1]



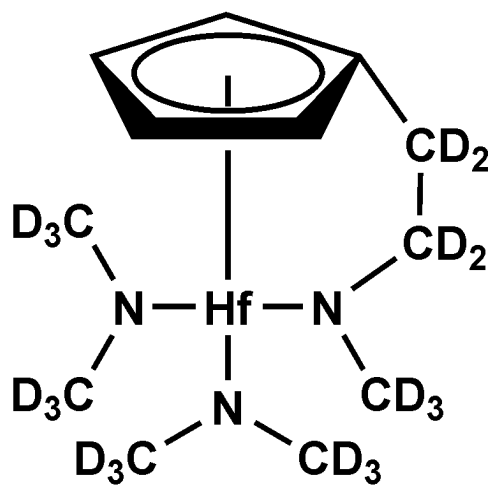
[화학식 3-2]



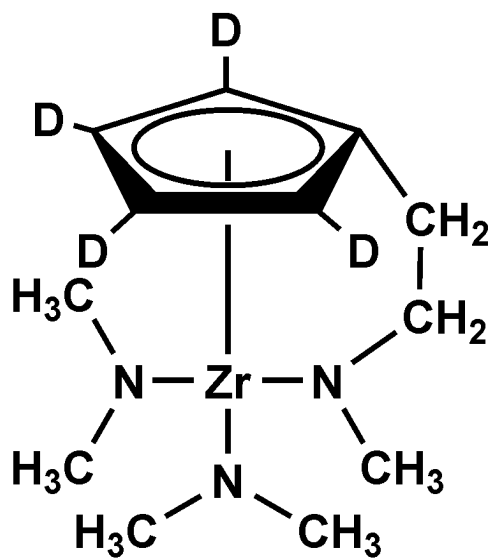
[화학식 3-3]



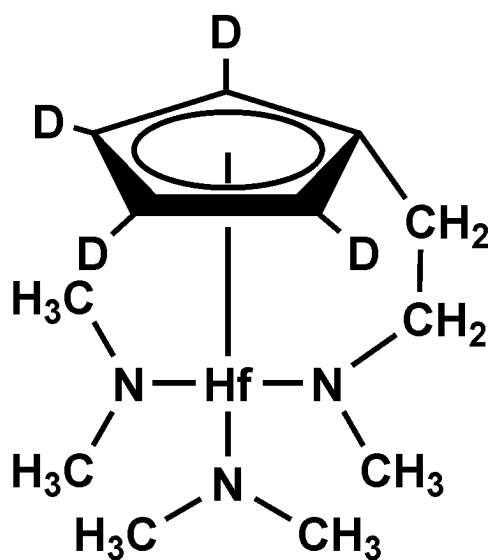
[화학식 3-4]



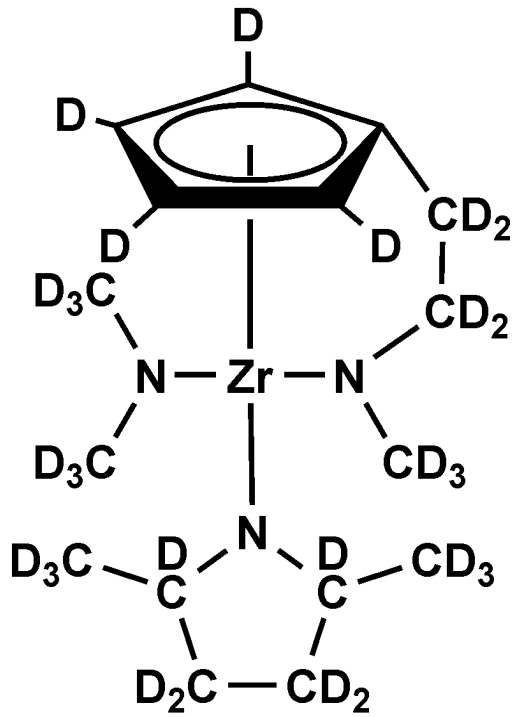
[화학식 3-5]



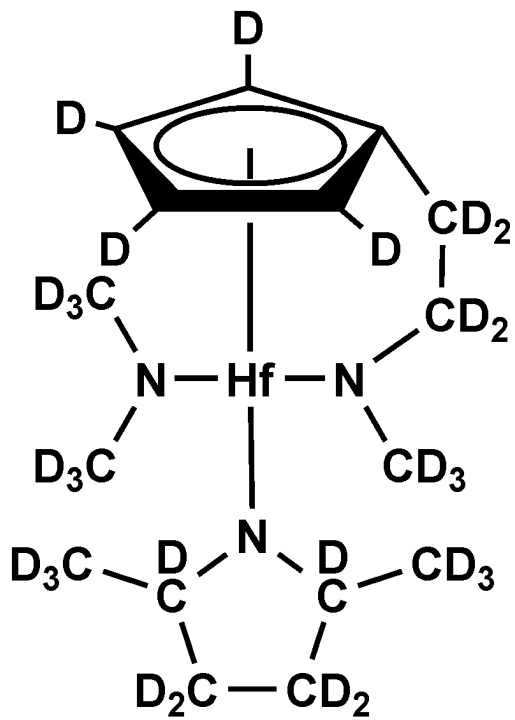
[화학식 3-6]



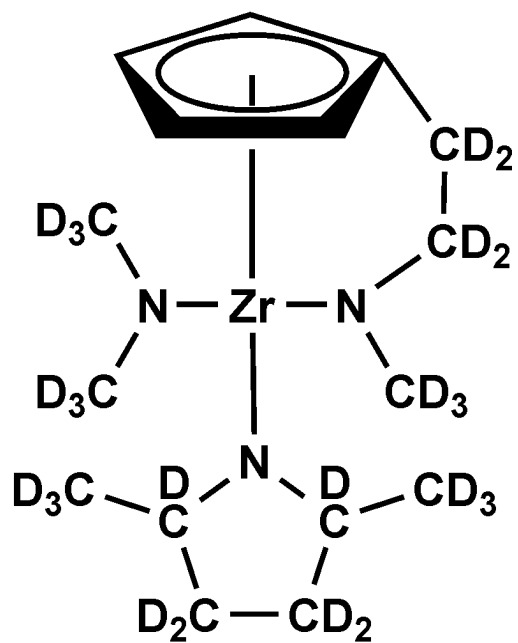
[화학식 3-7]



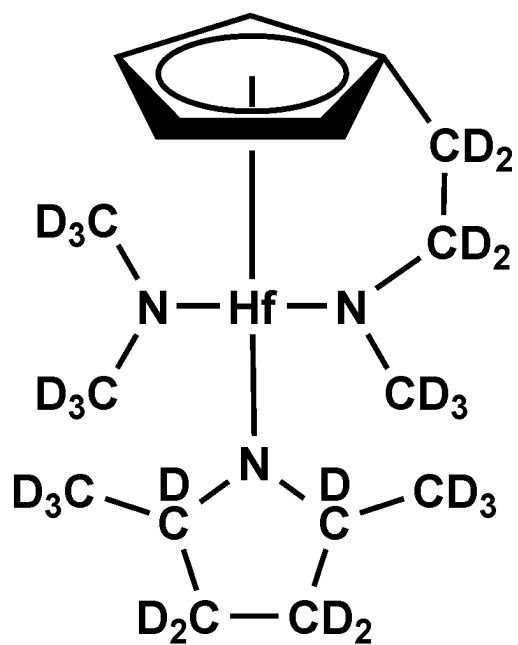
[화학식 3-8]



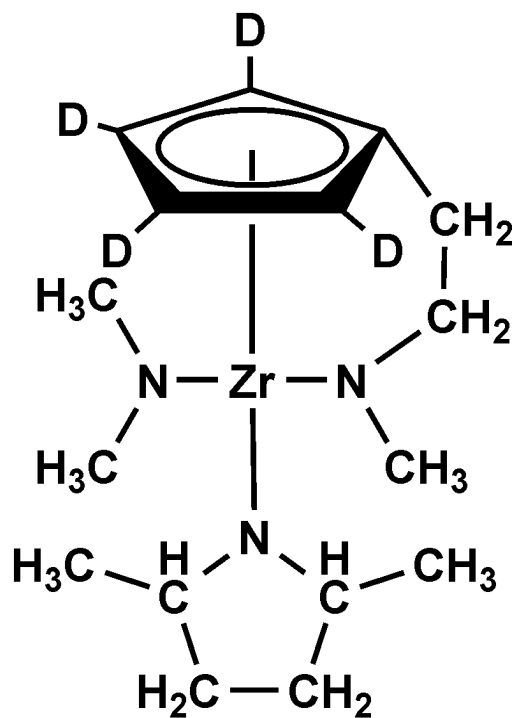
[화학식 3-9]



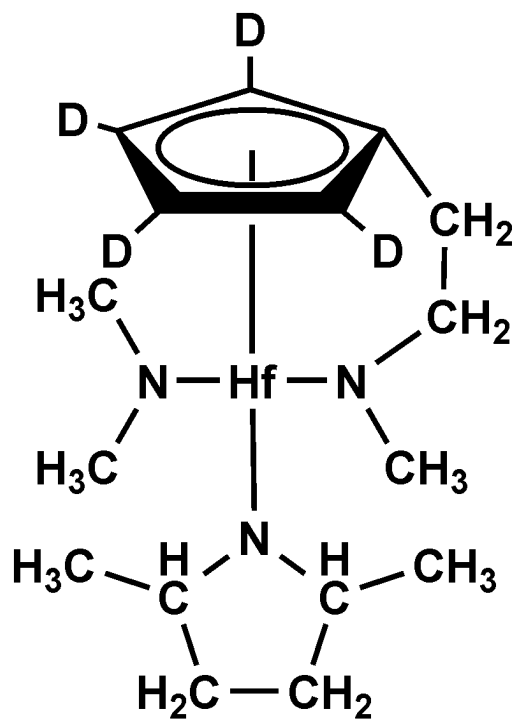
[화학식 3-10]



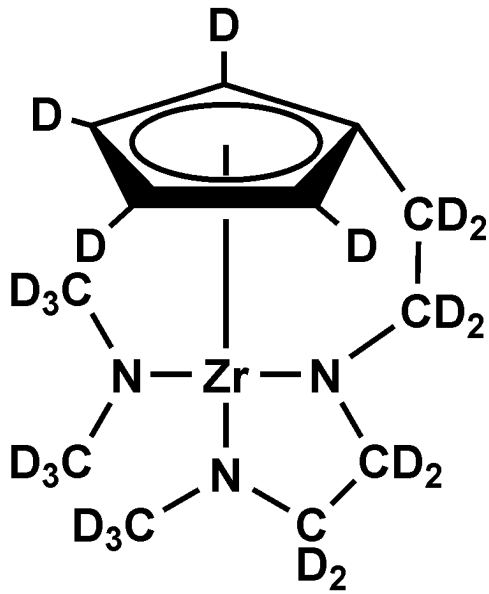
[화학식 3-11]



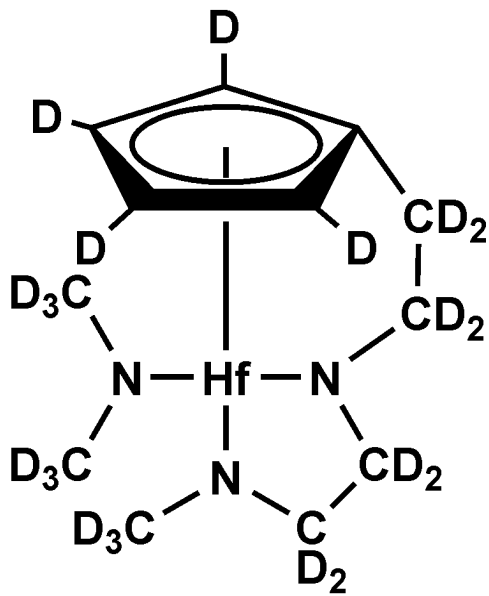
[화학식 3-12]



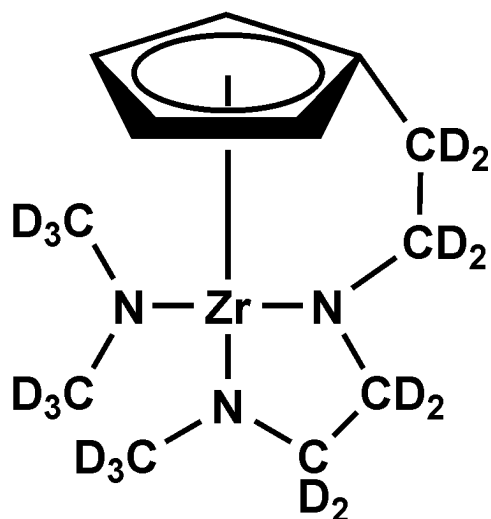
[화학식 3-13]



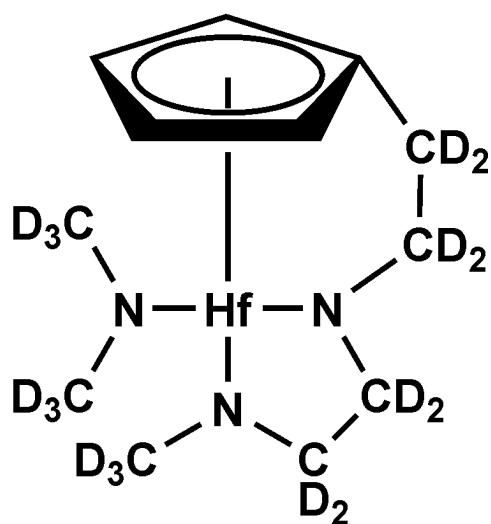
[화학식 3-14]



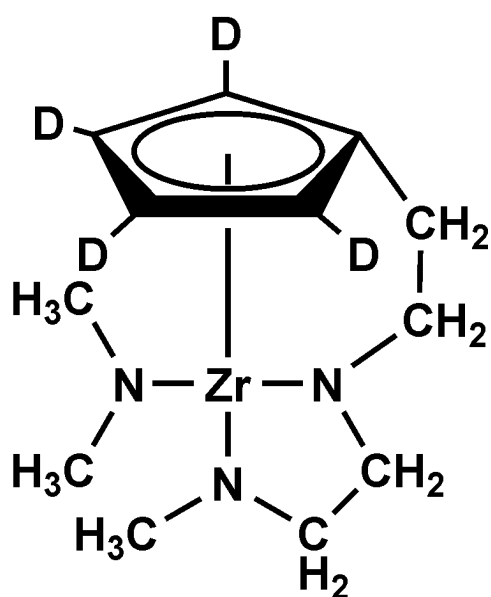
[화학식 3-15]



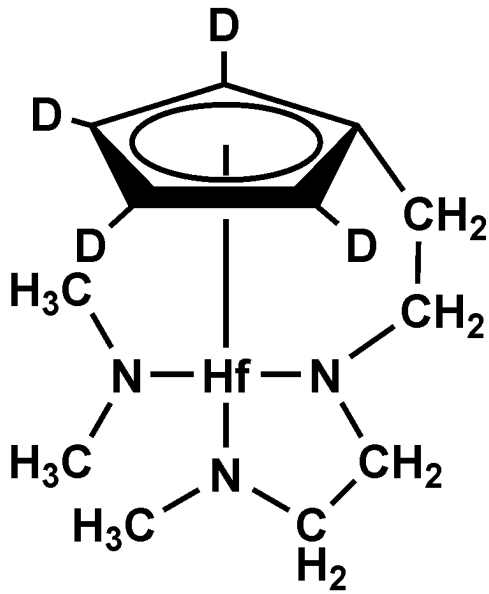
[화학식 3-16]



[화학식 3-17]



[화학식 3-18]

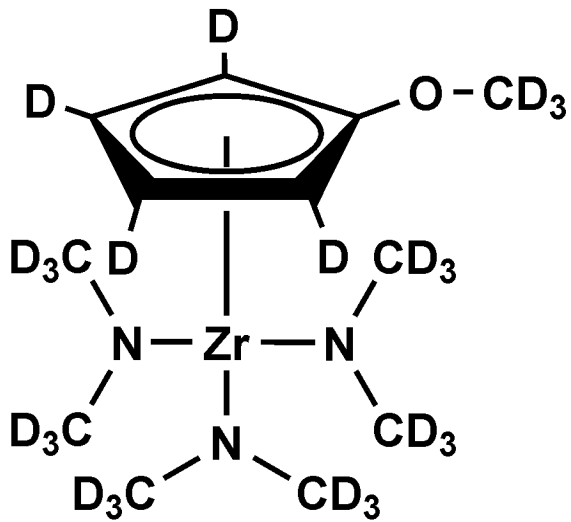


청구항 13

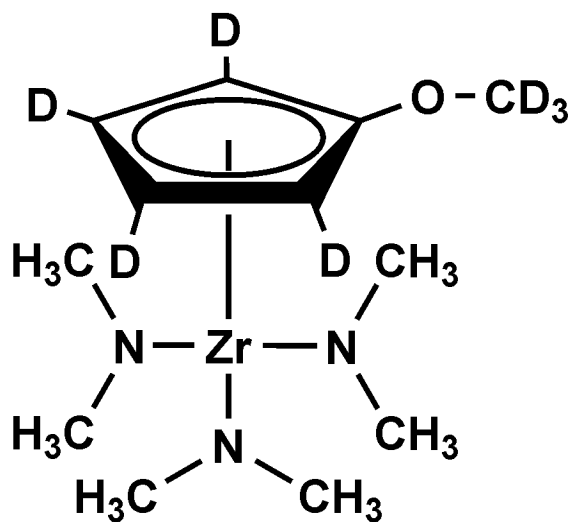
제1항에서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 4-1 내지 화학식 4-24 중 어느 하나로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체.

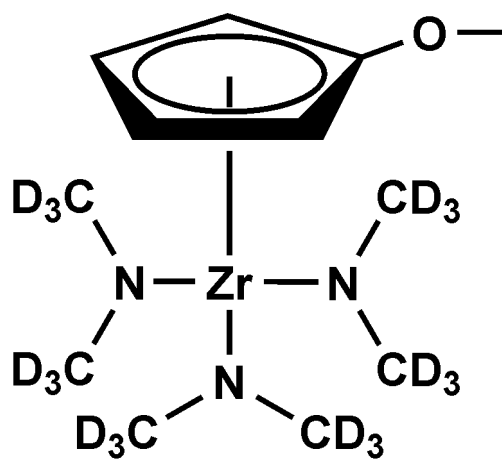
[화학식 4-1]



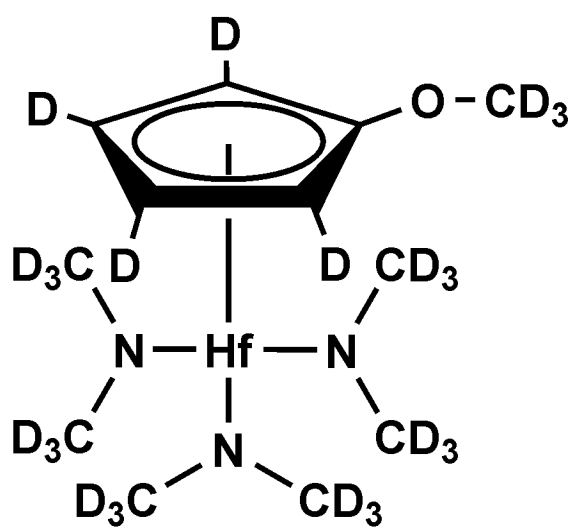
[화학식 4-2]



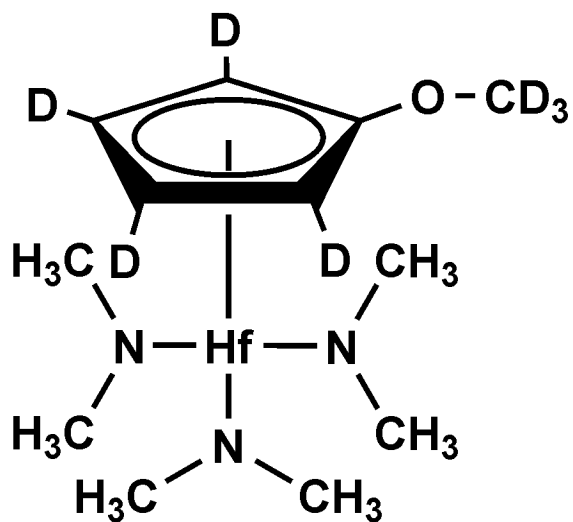
[화학식 4-3]



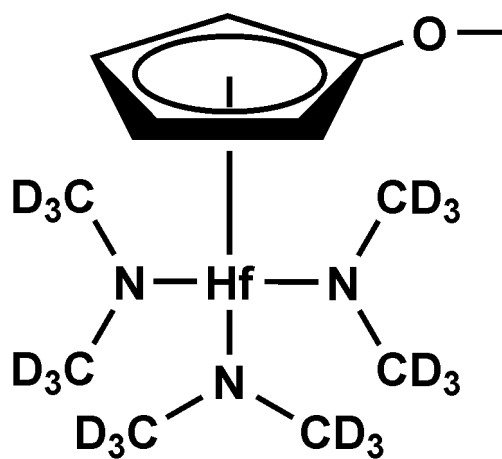
[화학식 4-4]



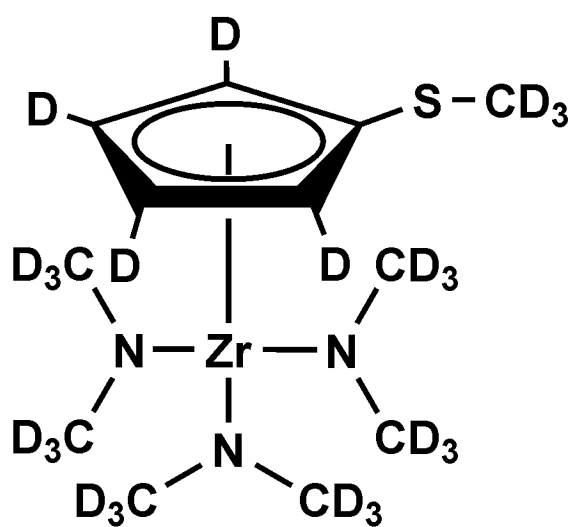
[화학식 4-5]



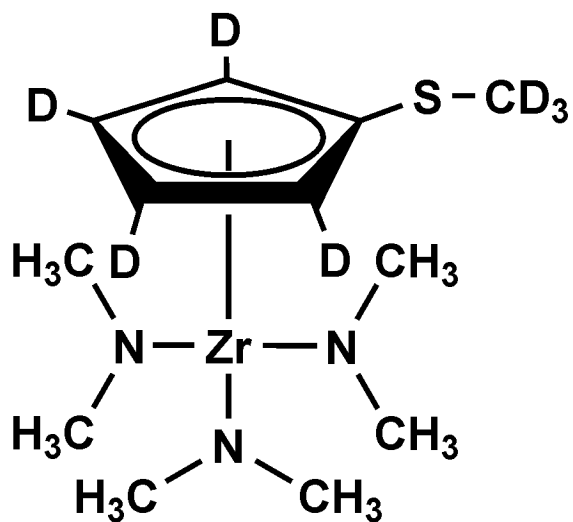
[화학식 4-6]



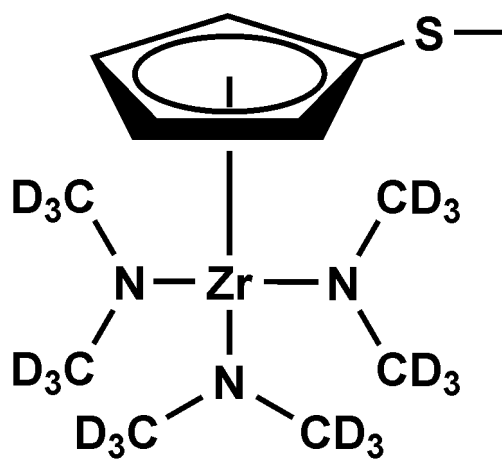
[화학식 4-7]



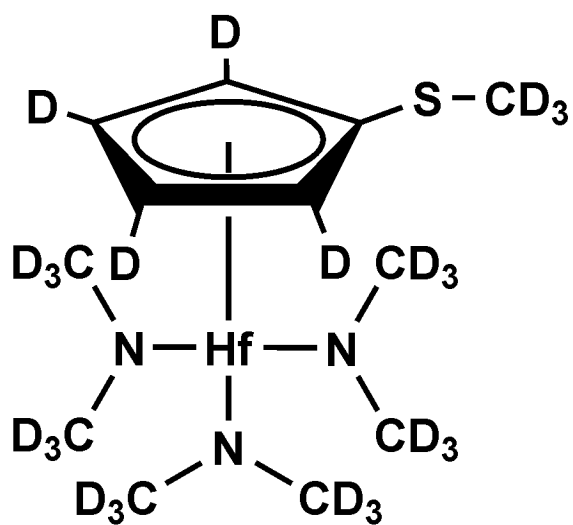
[화학식 4-8]



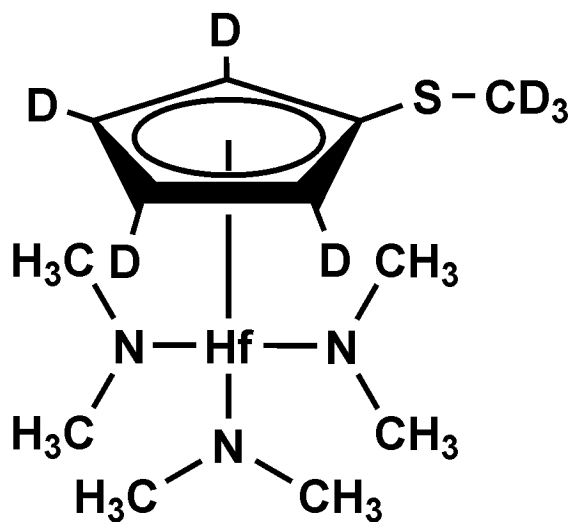
[화학식 4-9]



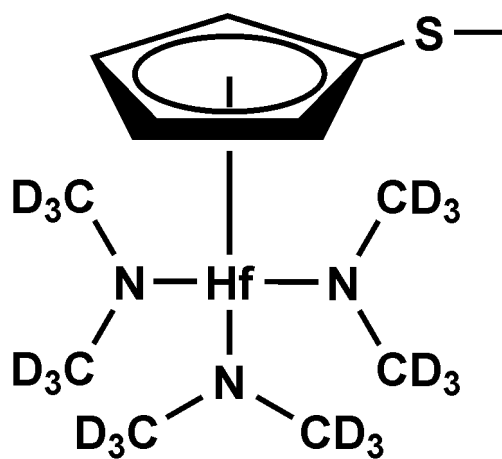
[화학식 4-10]



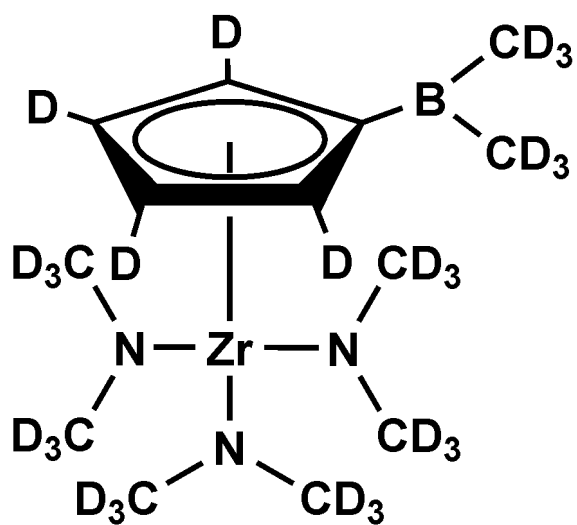
[화학식 4-11]



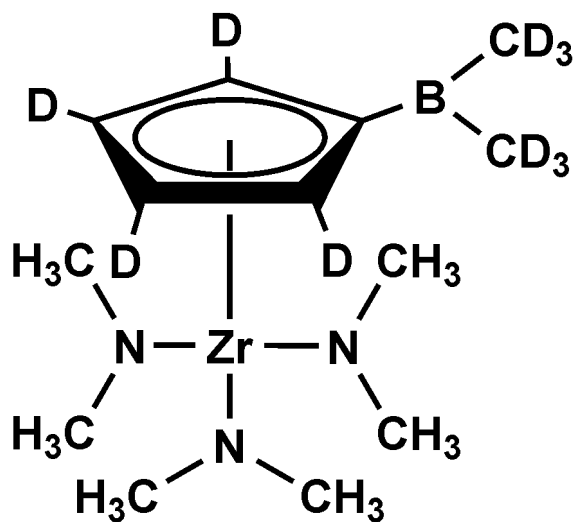
[화학식 4-12]



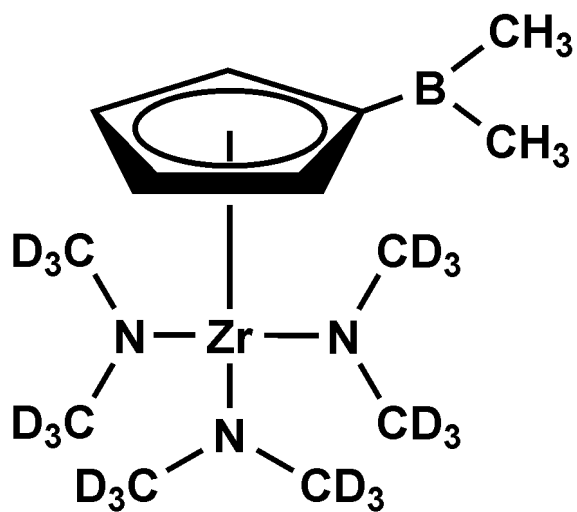
[화학식 4-13]



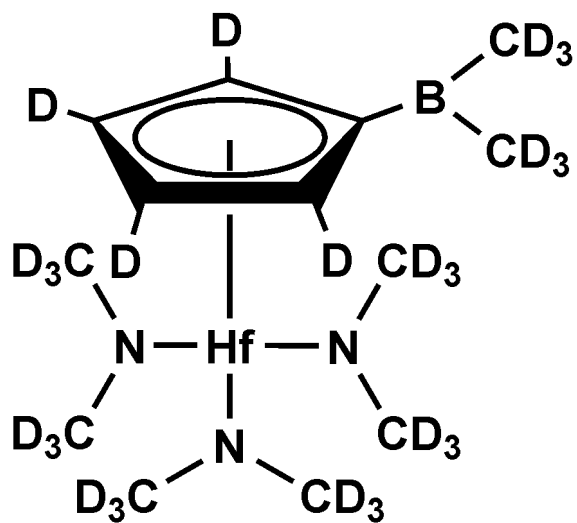
[화학식 4-14]



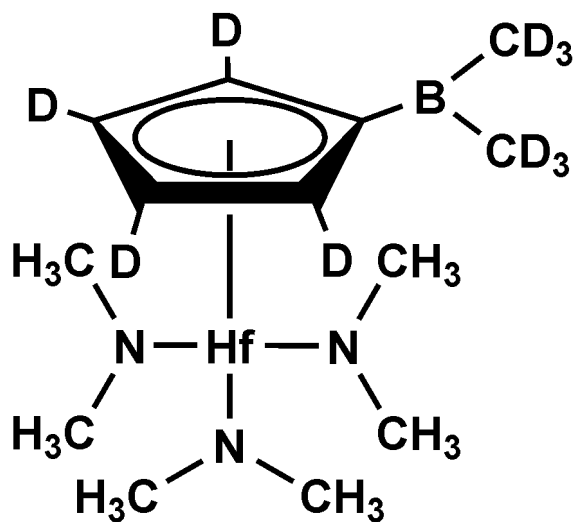
[화학식 4-15]



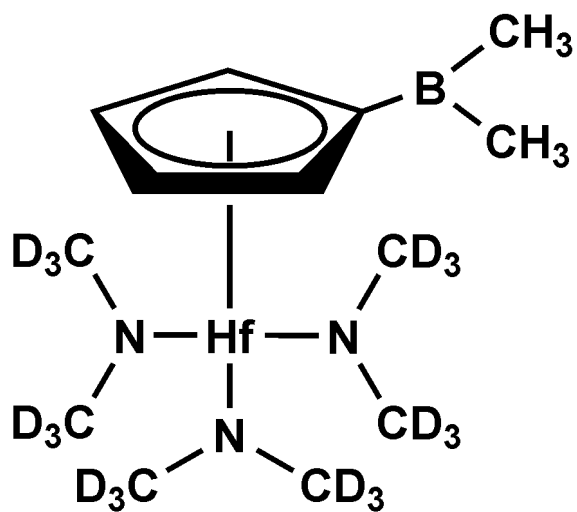
[화학식 4-16]



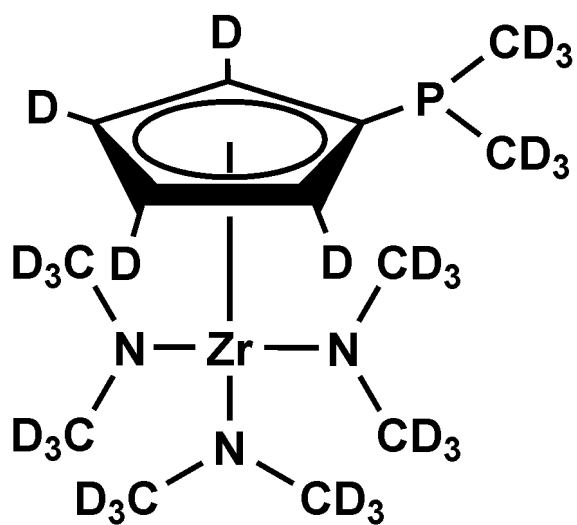
[화학식 4-17]



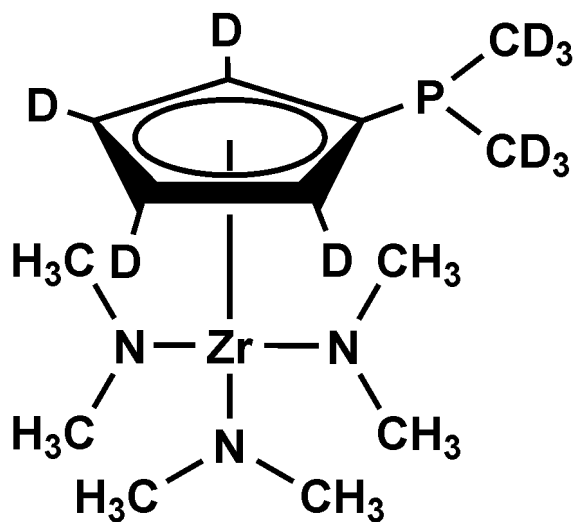
[화학식 4-18]



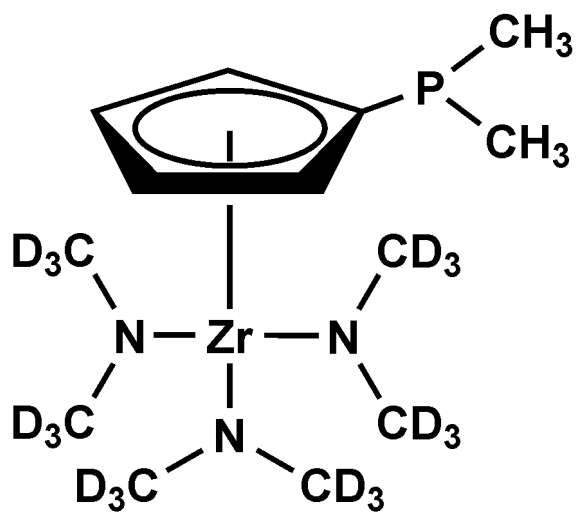
[화학식 4-19]



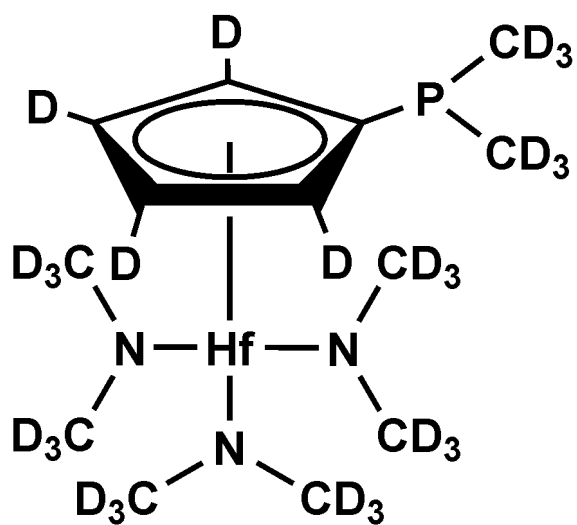
[화학식 4-20]



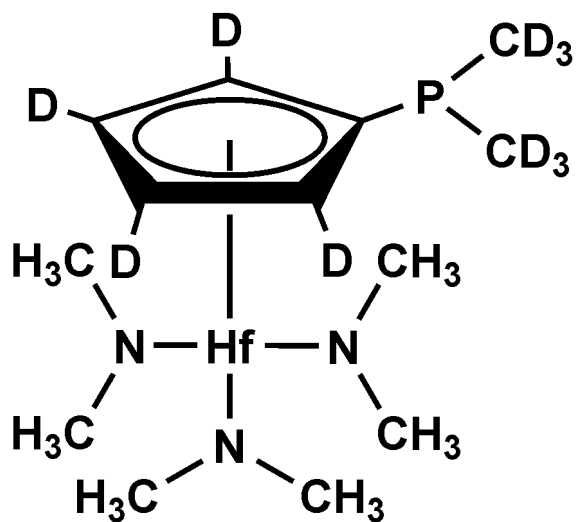
[화학식 4-21]



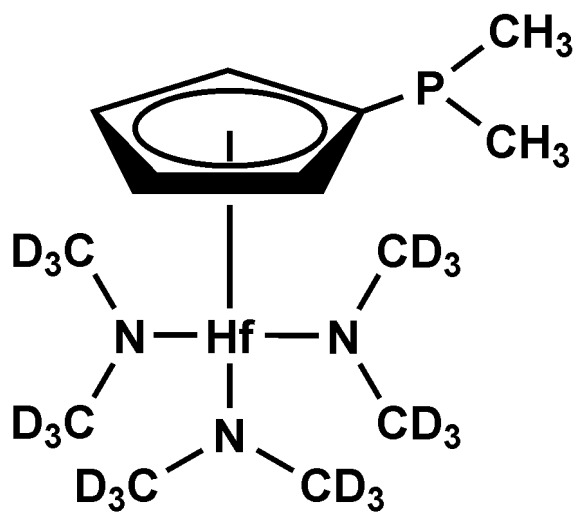
[화학식 4-22]



[화학식 4-23]



[화학식 4-24]

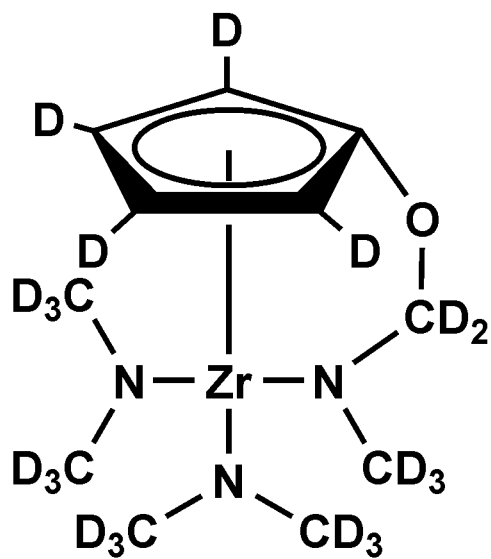


청구항 14

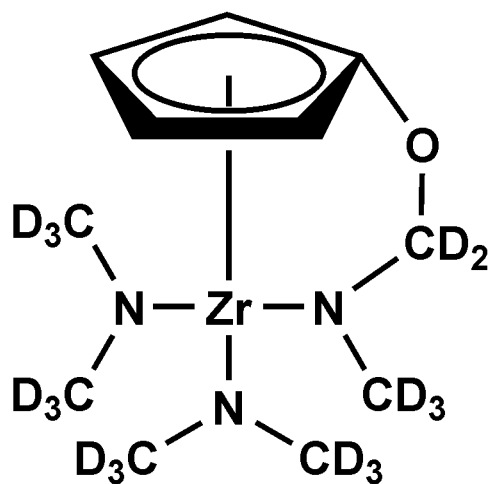
제1항에서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 5-1 내지 화학식 5-15 중 어느 하나로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체.

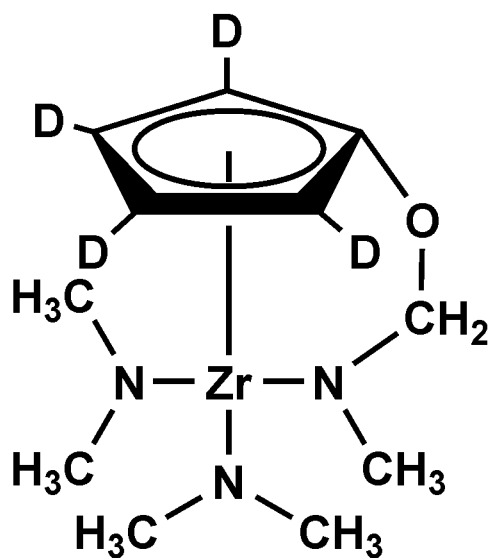
[화학식 5-1]



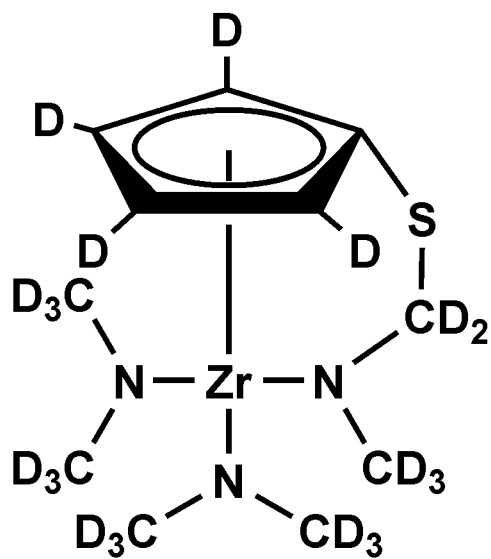
[화학식 5-2]



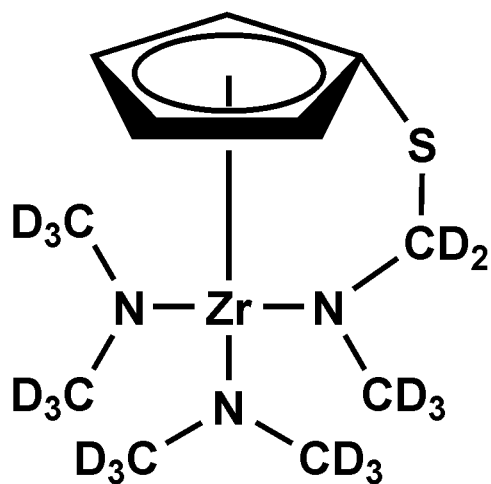
[화학식 5-3]



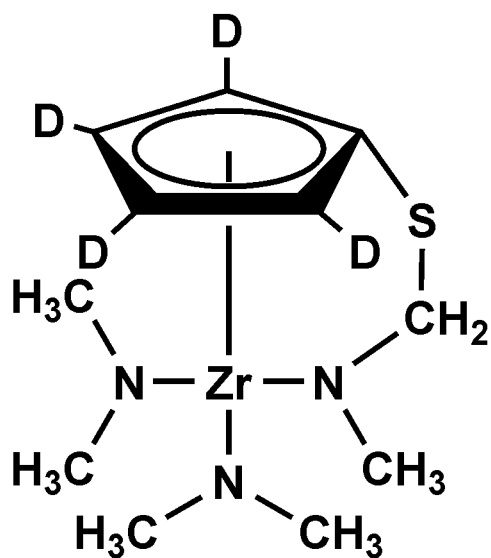
[화학식 5-4]



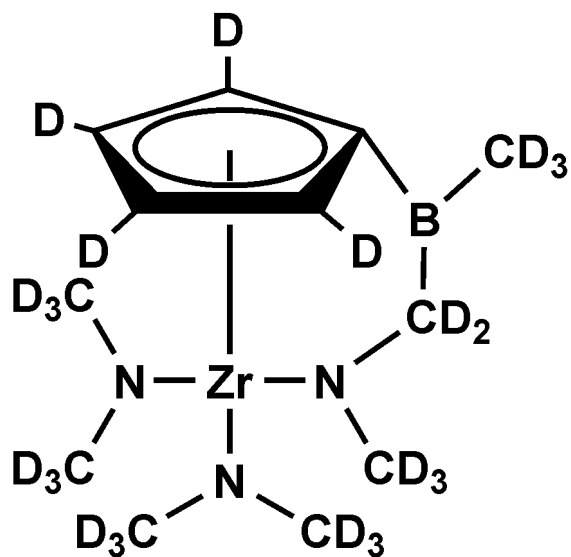
[화학식 5-5]



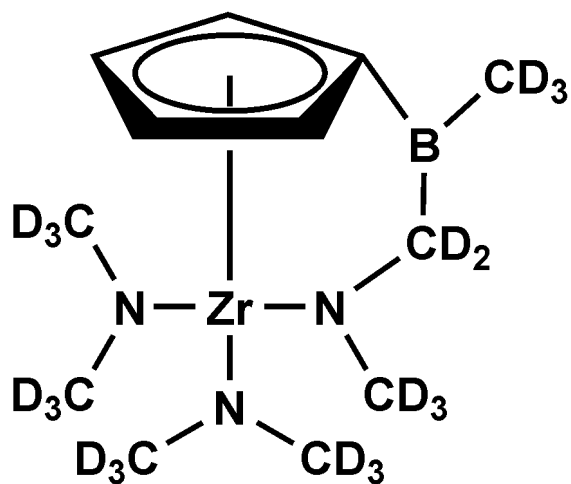
[화학식 5-6]



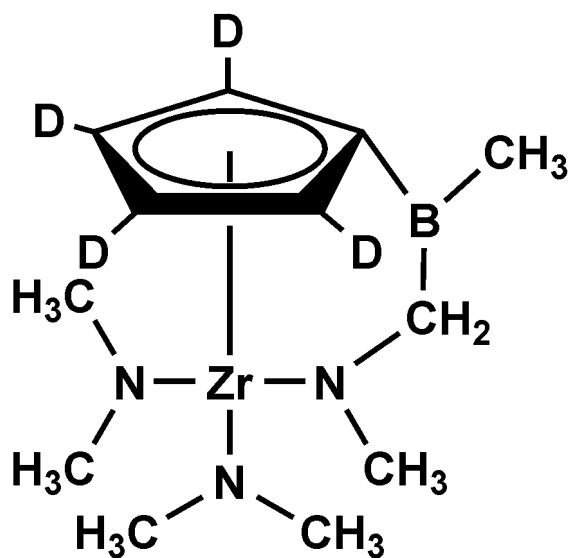
[화학식 5-7]



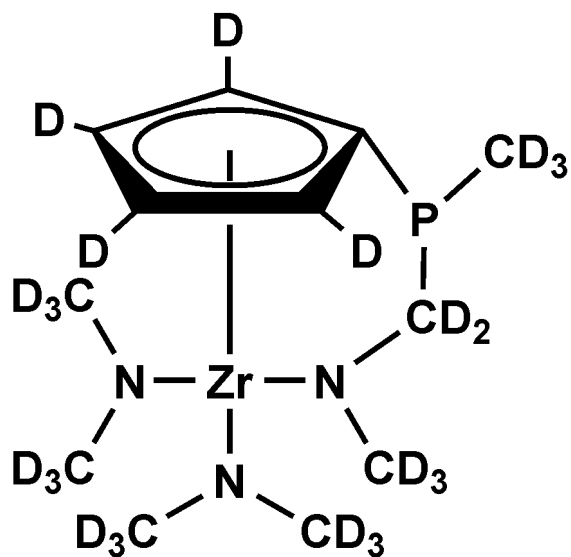
[화학식 5-8]



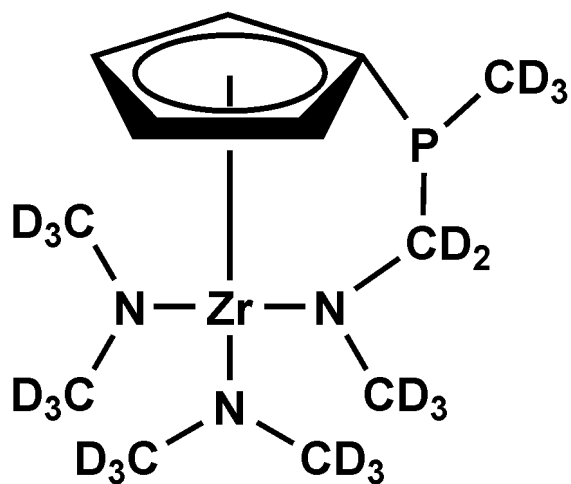
[화학식 5-9]



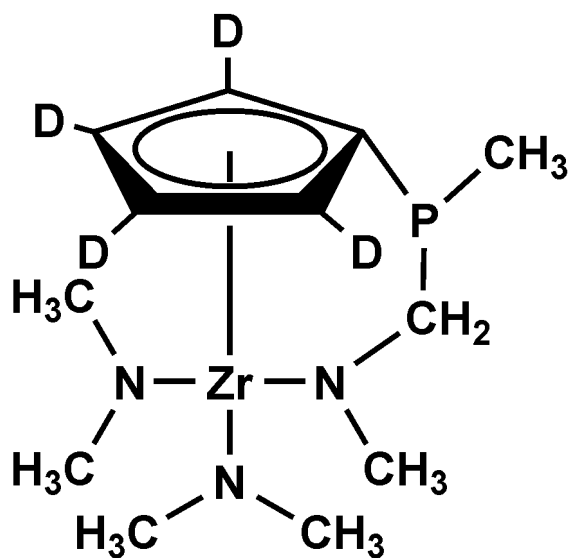
[화학식 5-10]



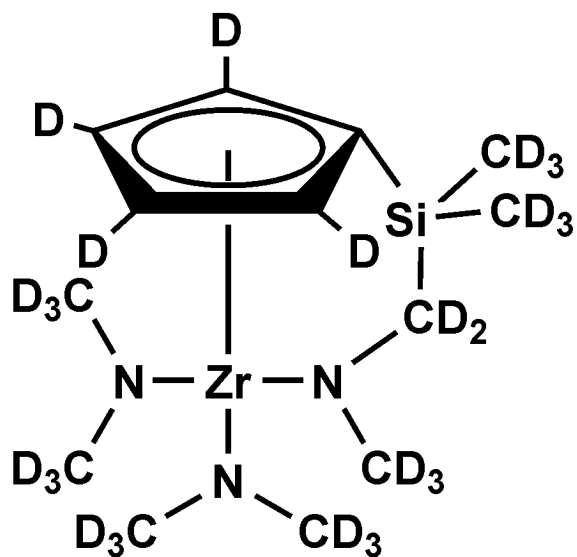
[화학식 5-11]



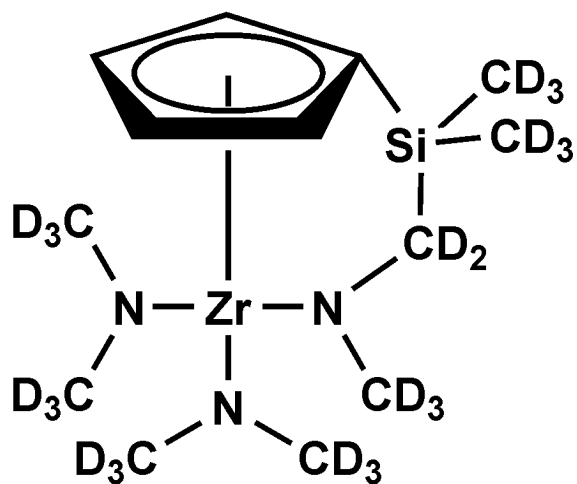
[화학식 5-12]



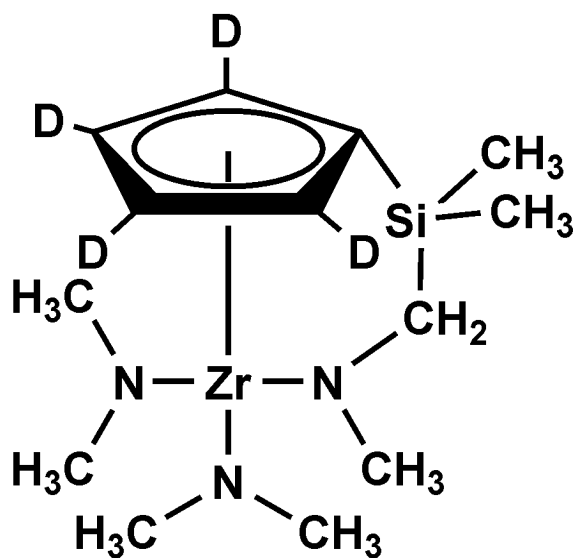
[화학식 5-13]



[화학식 5-14]



[화학식 5-15]

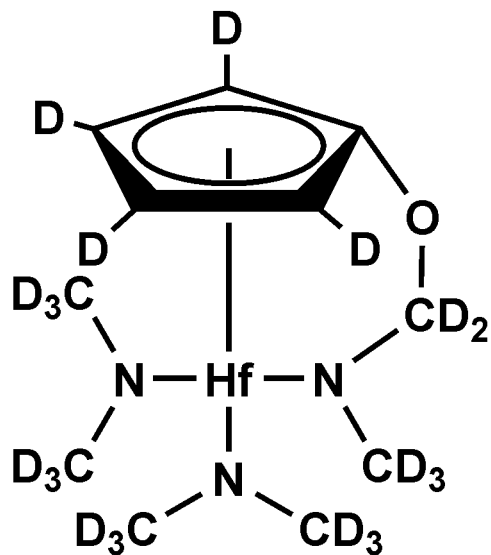


청구항 15

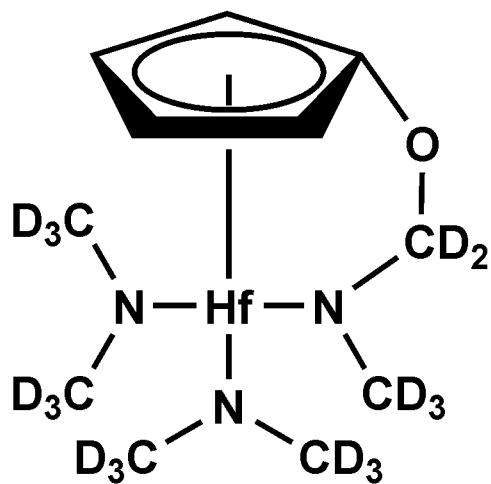
제1항에서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 6-1 내지 화학식 6-15 중 어느 하나로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체.

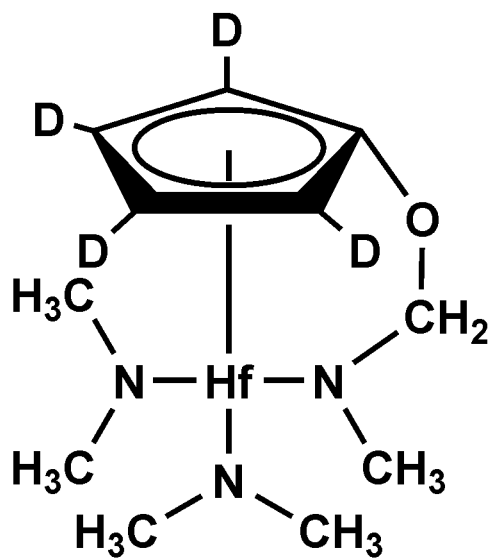
[화학식 6-1]



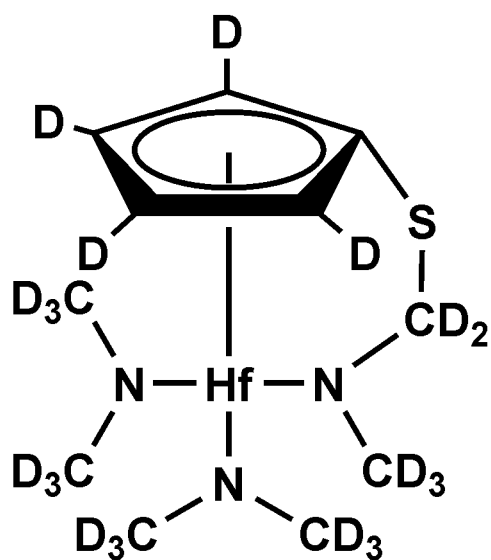
[화학식 6-2]



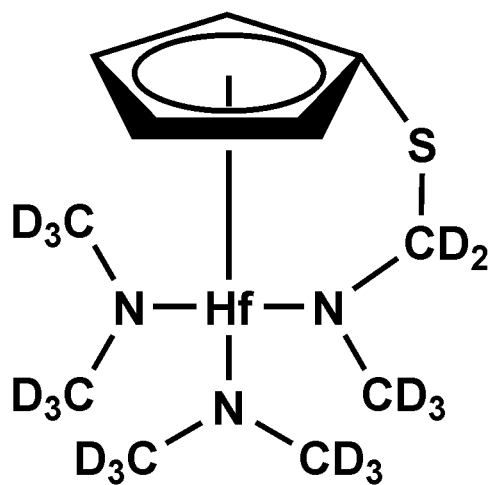
[화학식 6-3]



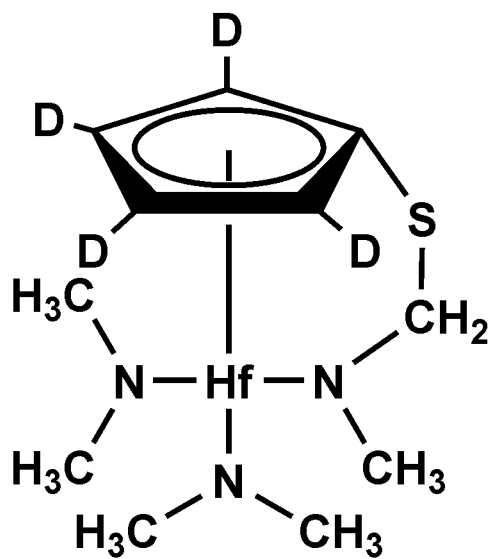
[화학식 6-4]



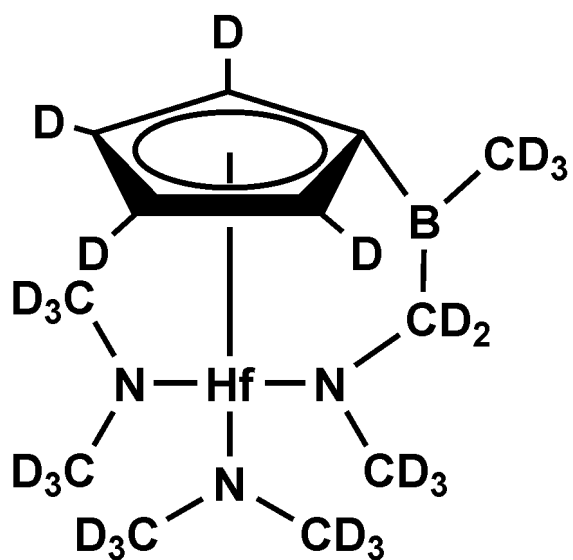
[화학식 6-5]



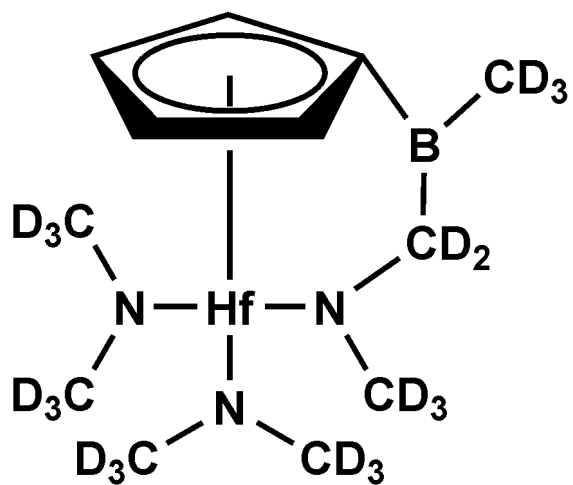
[화학식 6-6]



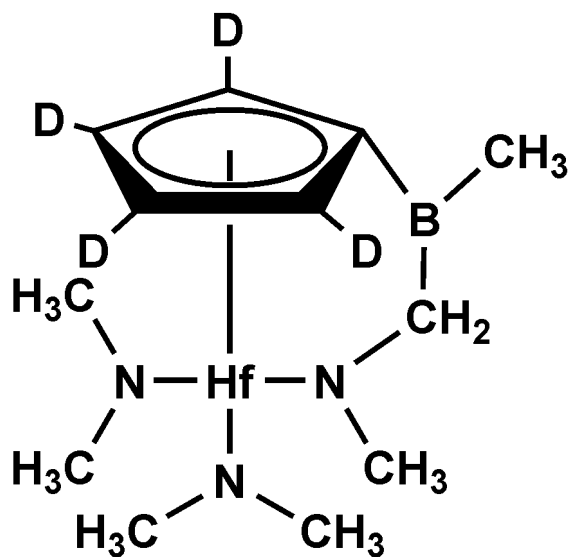
[화학식 6-7]



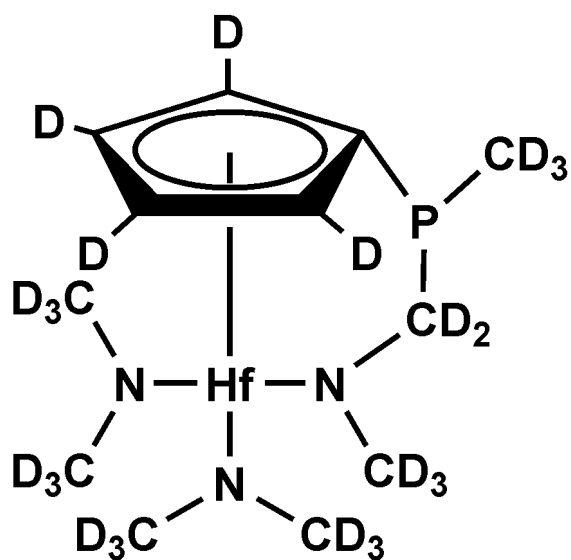
[화학식 6-8]



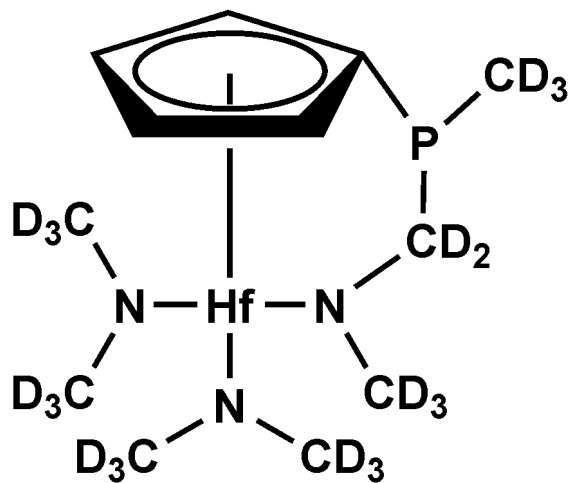
[화학식 6-9]



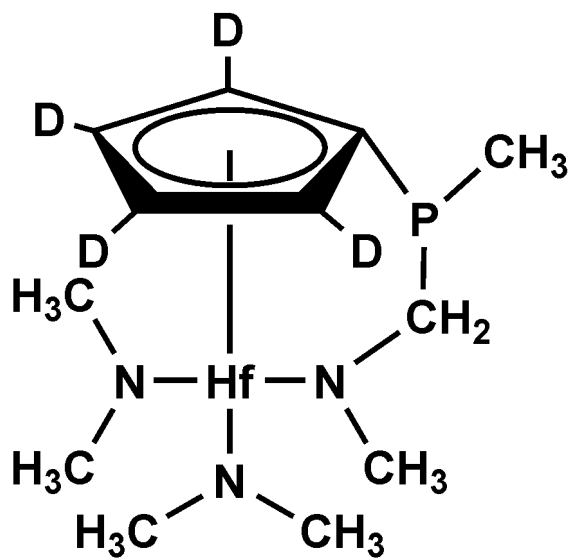
[화학식 6-10]



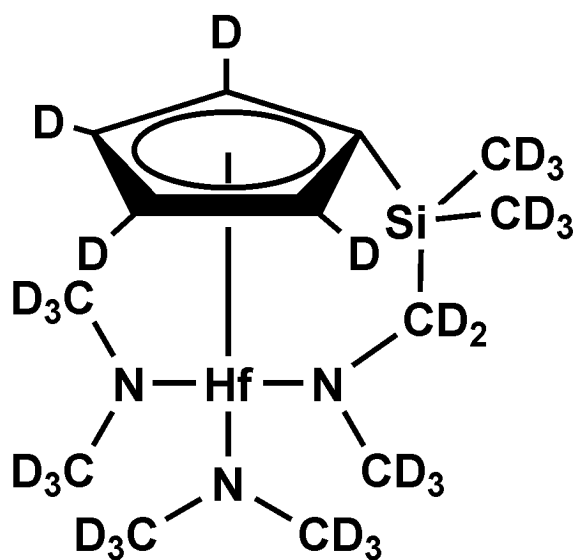
[화학식 6-11]



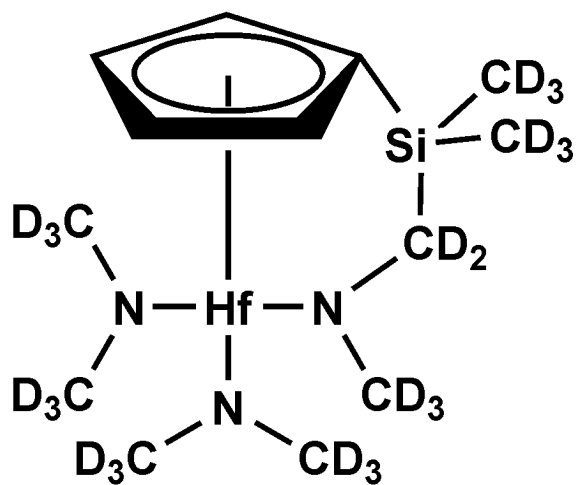
[화학식 6-12]



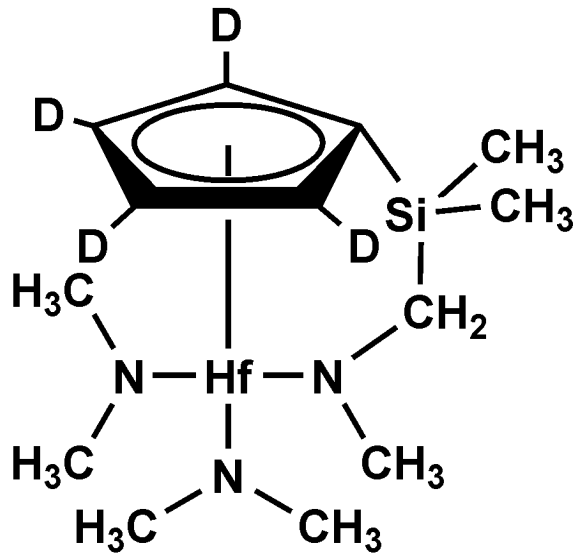
[화학식 6-13]



[화학식 6-14]



[화학식 6-15]

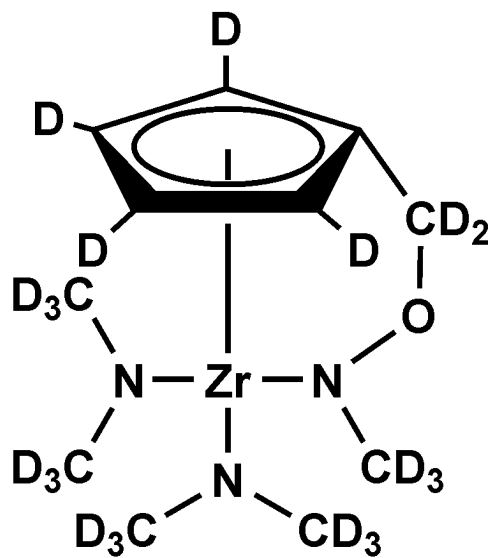


청구항 16

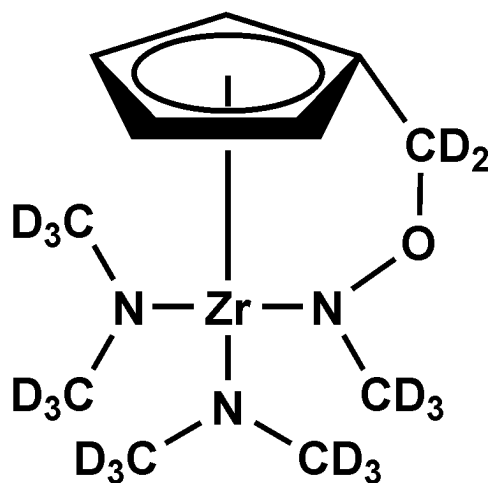
제1항에서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 7-1 내지 화학식 7-15 중 어느 하나로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체.

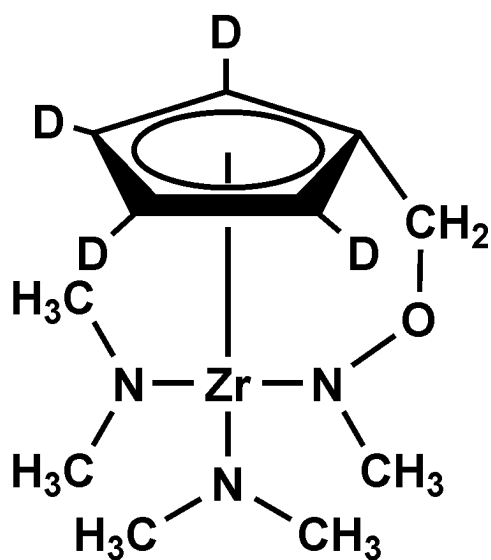
[화학식 7-1]



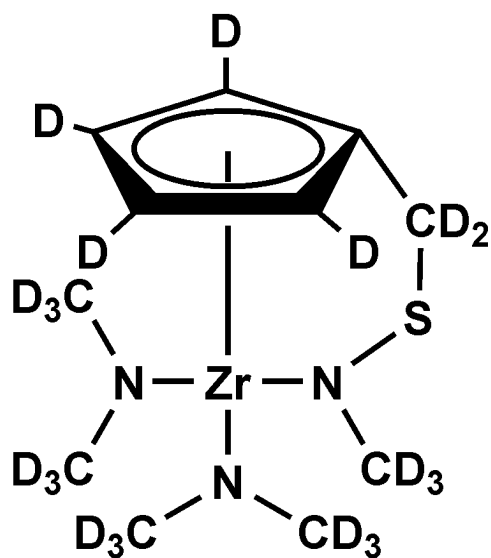
[화학식 7-2]



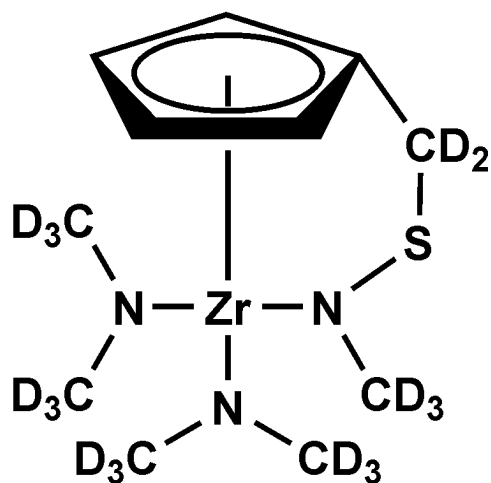
[화학식 7-3]



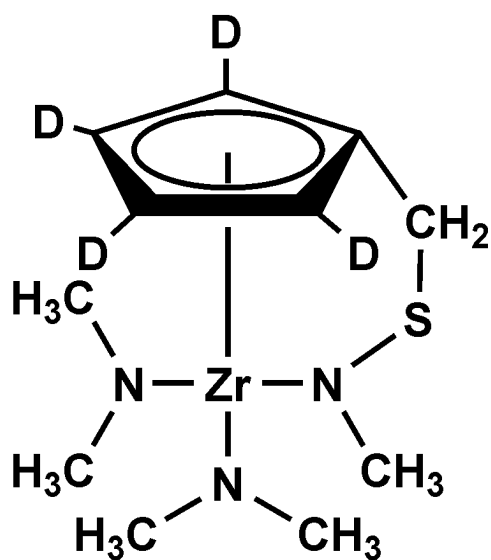
[화학식 7-4]



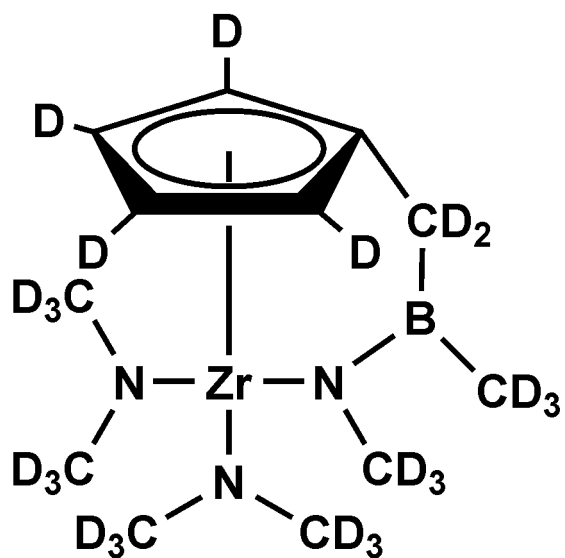
[화학식 7-5]



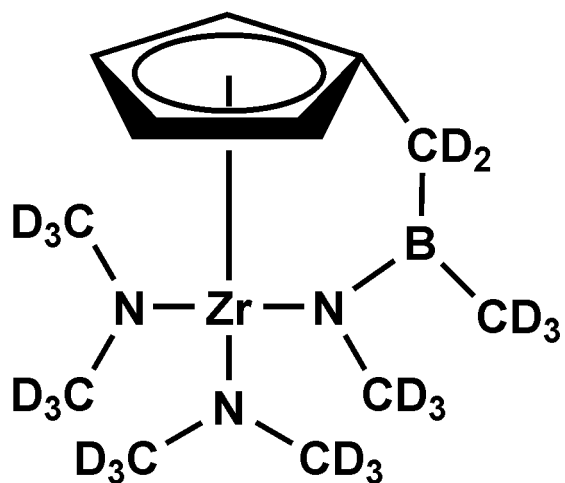
[화학식 7-6]



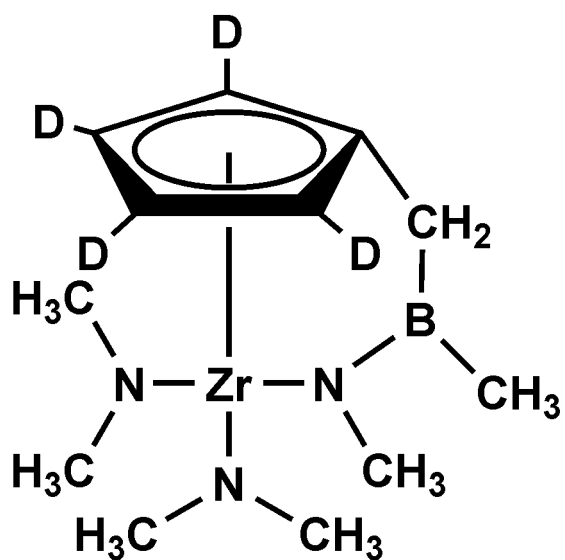
[화학식 7-7]



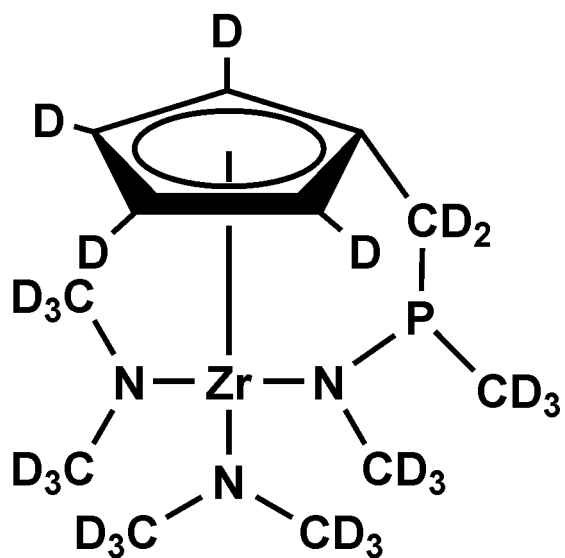
[화학식 7-8]



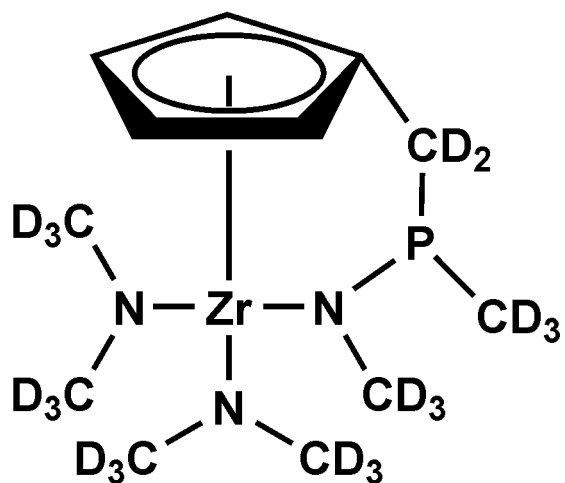
[화학식 7-9]



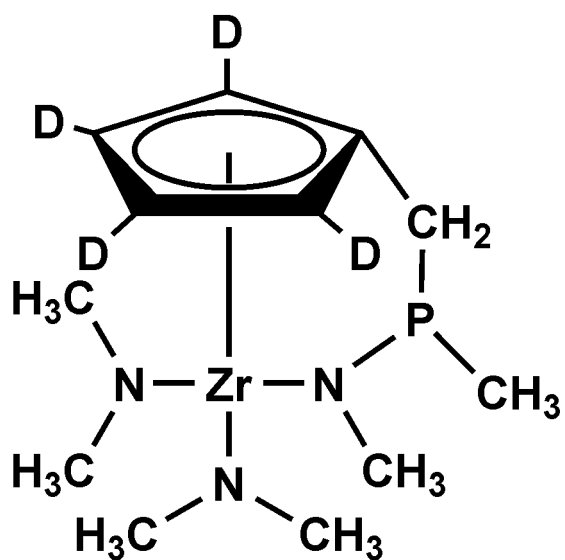
[화학식 7-10]



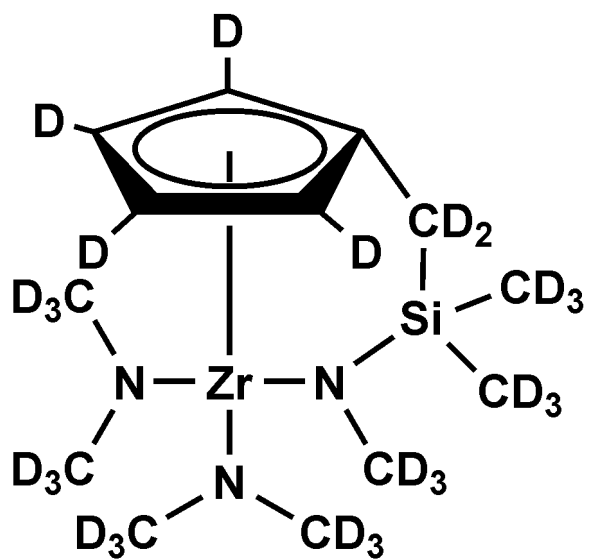
[화학식 7-11]



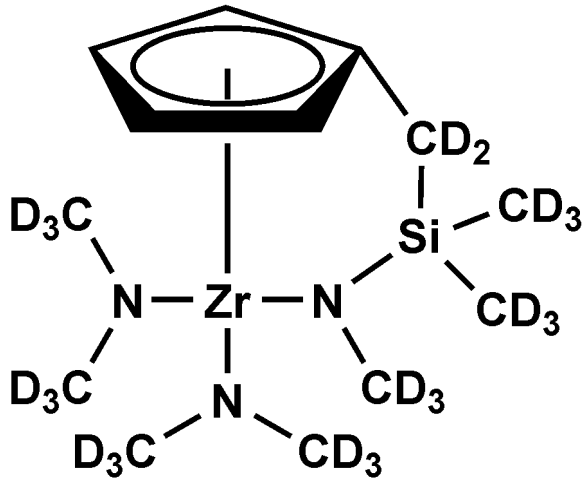
[화학식 7-12]



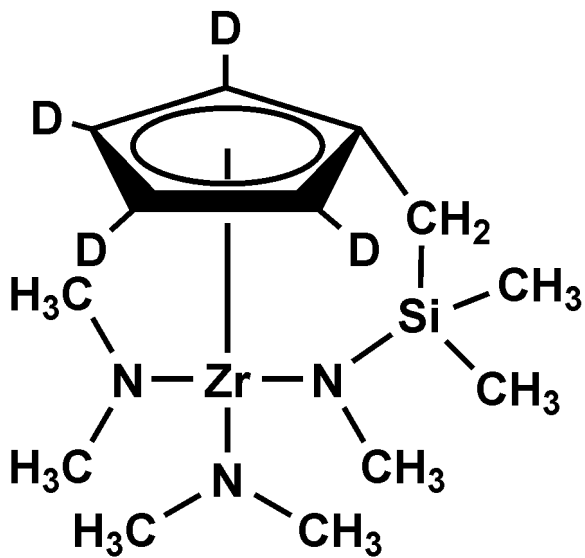
[화학식 7-13]



[화학식 7-14]



[화학식 7-15]

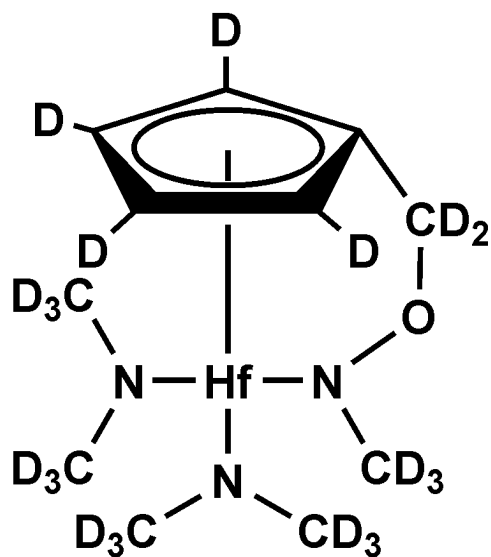


청구항 17

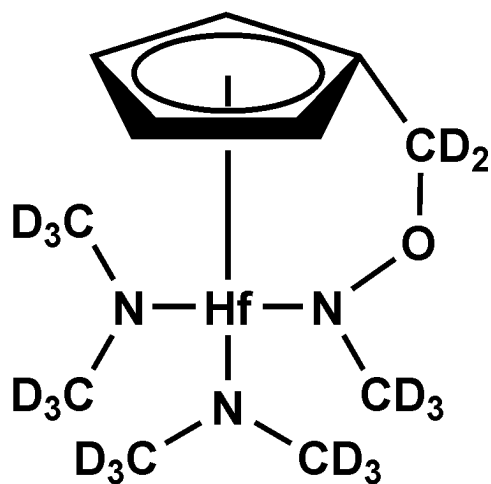
제1항에서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 8-1 내지 화학식 8-15 중 어느 하나로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체.

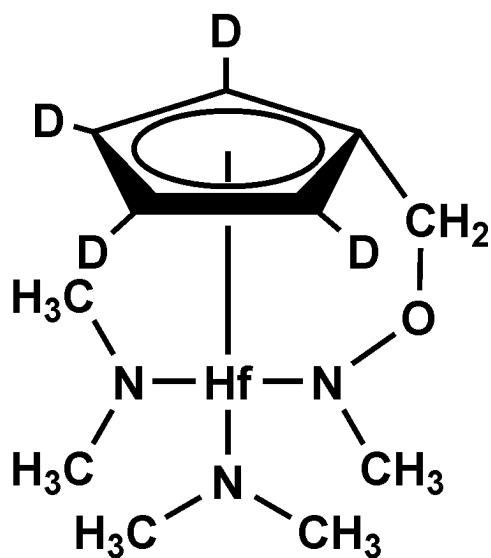
[화학식 8-1]



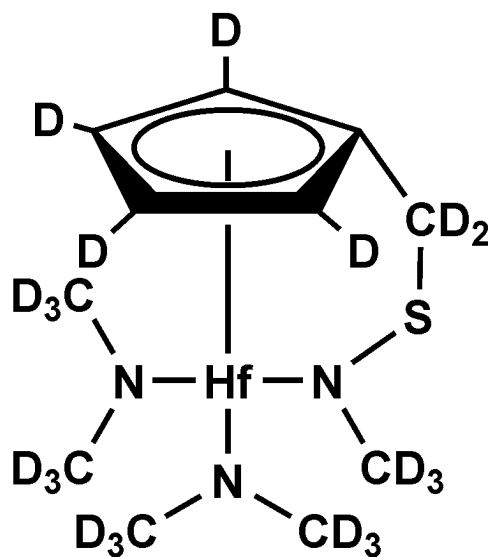
[화학식 8-2]



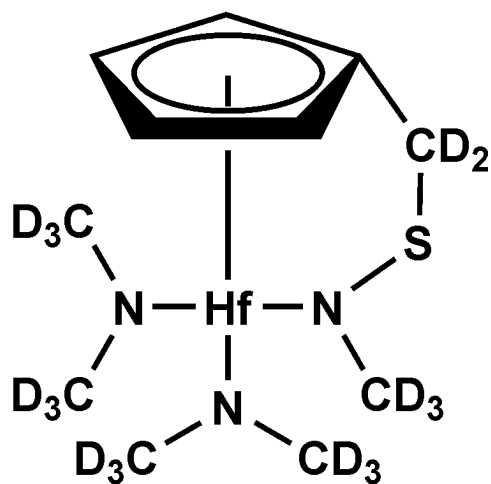
[화학식 8-3]



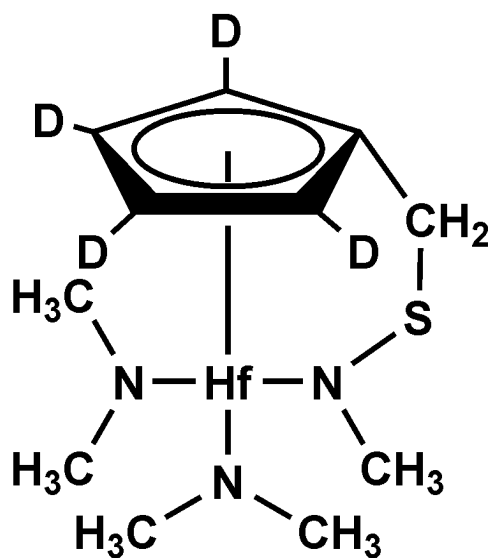
[화학식 8-4]



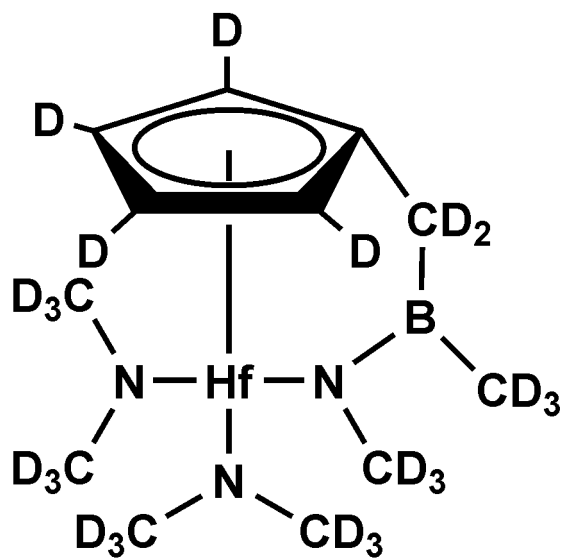
[화학식 8-5]



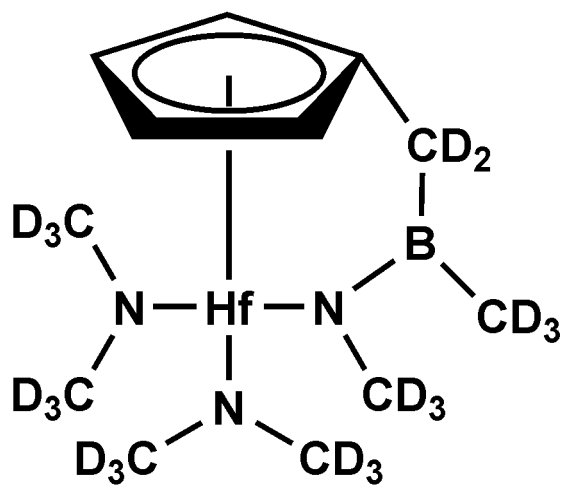
[화학식 8-6]



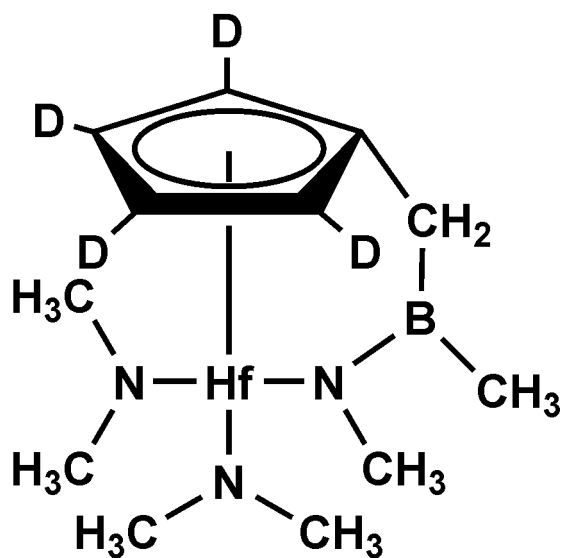
[화학식 8-7]



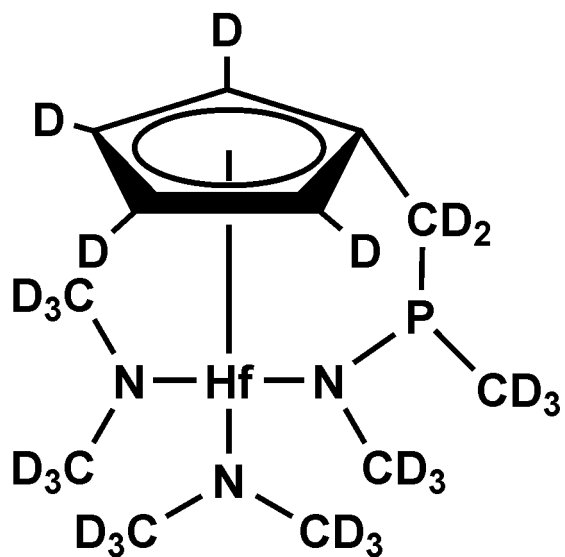
[화학식 8-8]



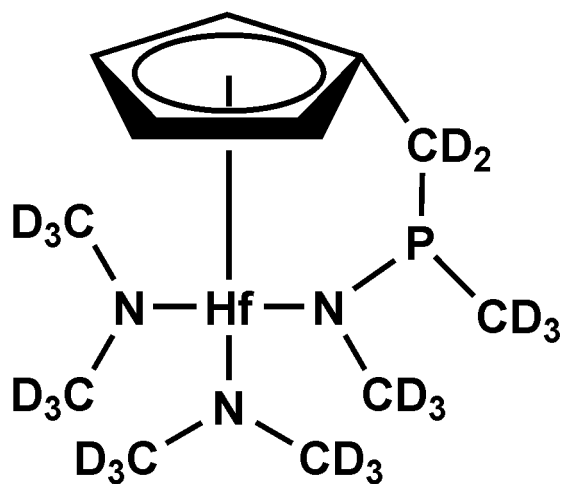
[화학식 8-9]



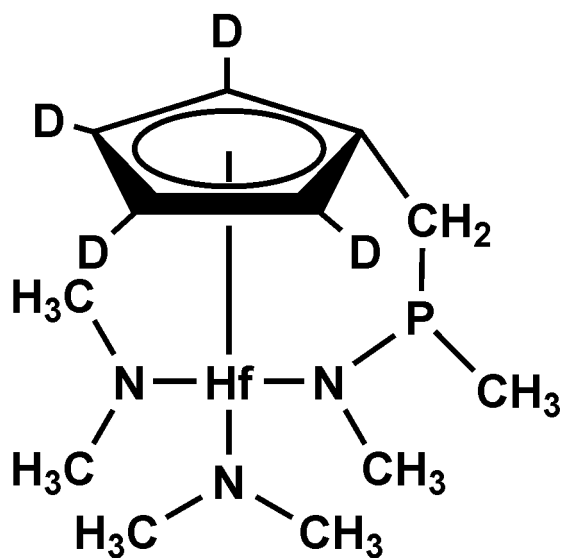
[화학식 8-10]



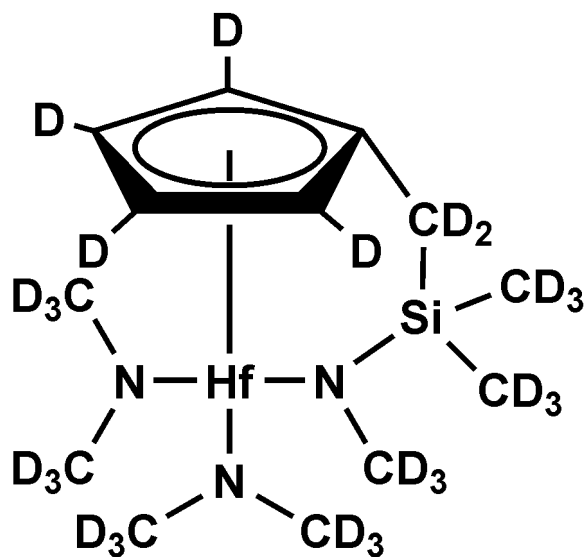
[화학식 8-11]



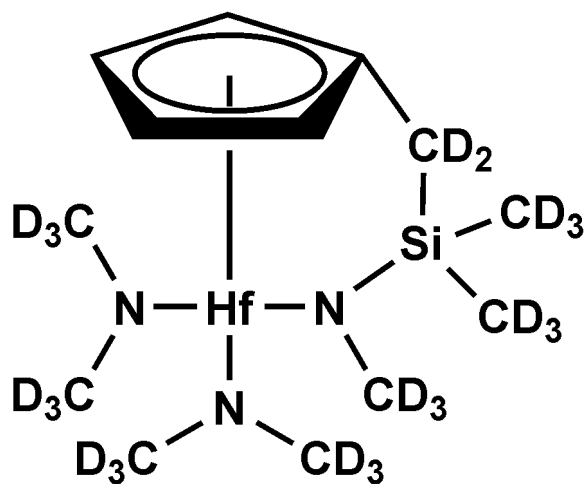
[화학식 8-12]



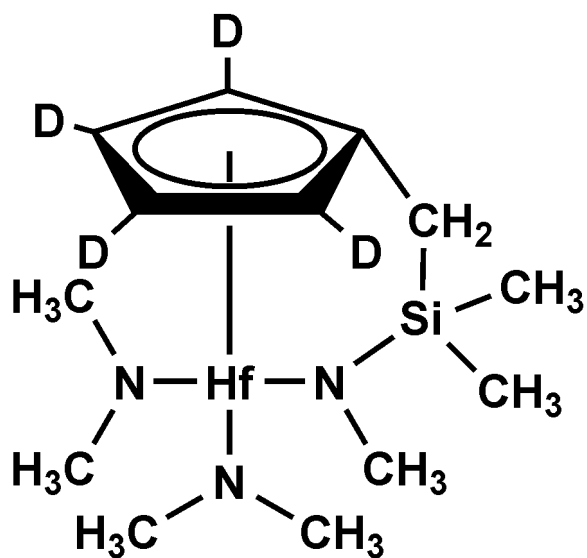
[화학식 8-13]



[화학식 8-14]



[화학식 8-15]

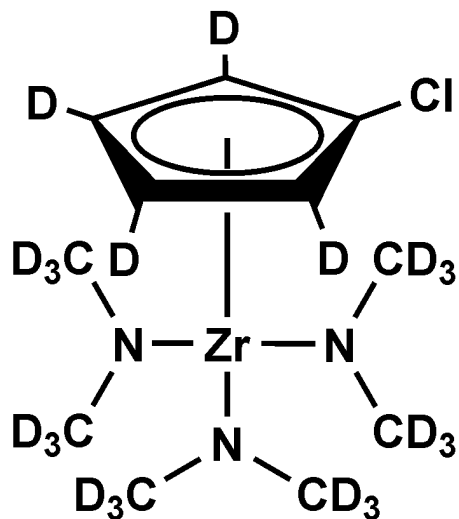


청구항 18

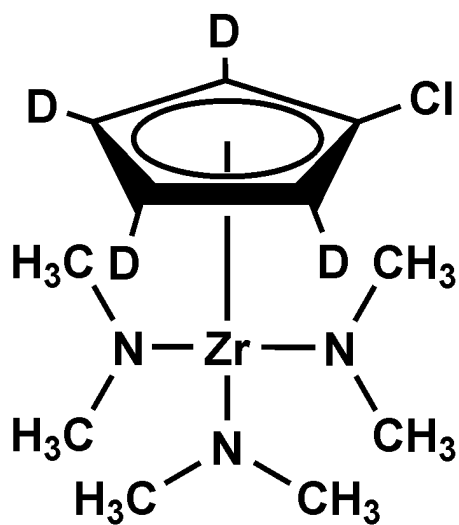
제1항에서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 9-1 내지 화학식 9-18 중 어느 하나로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체.

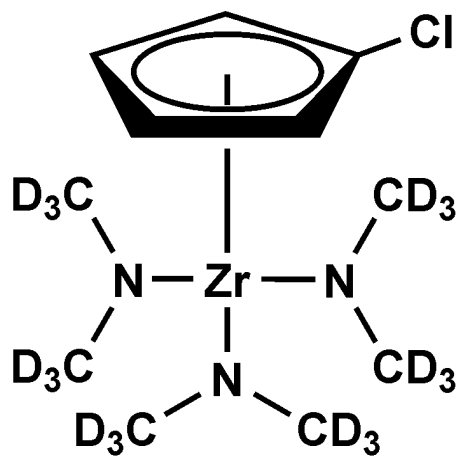
[화학식 9-1]



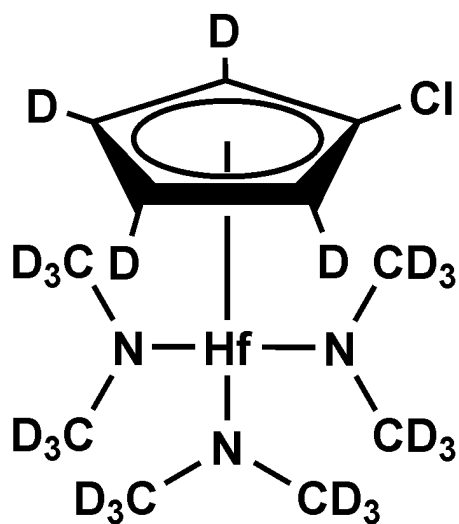
[화학식 9-2]



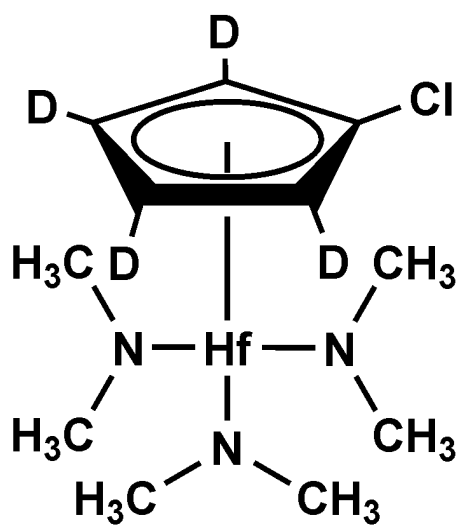
[화학식 9-3]



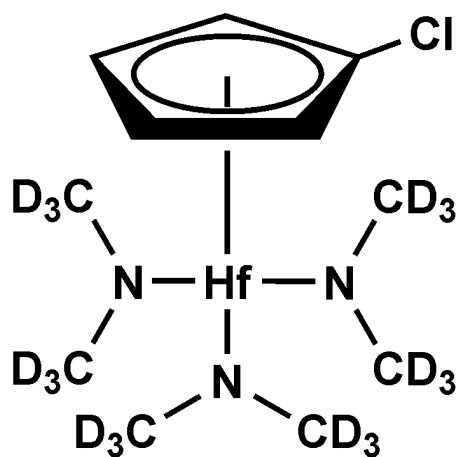
[화학식 9-4]



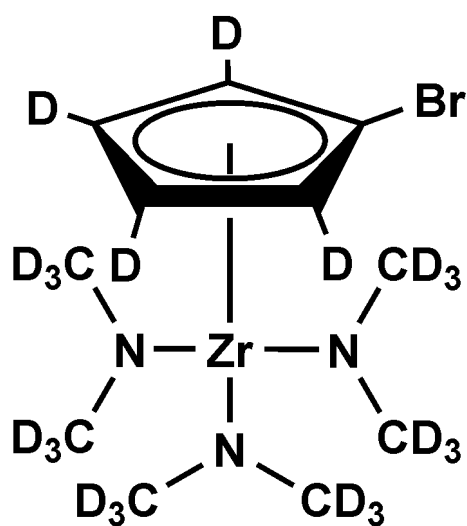
[화학식 9-5]



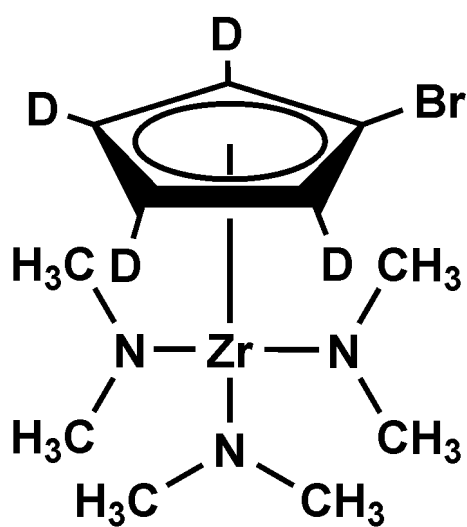
[화학식 9-6]



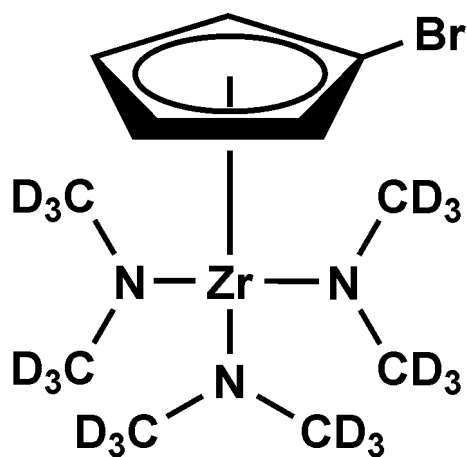
[화학식 9-7]



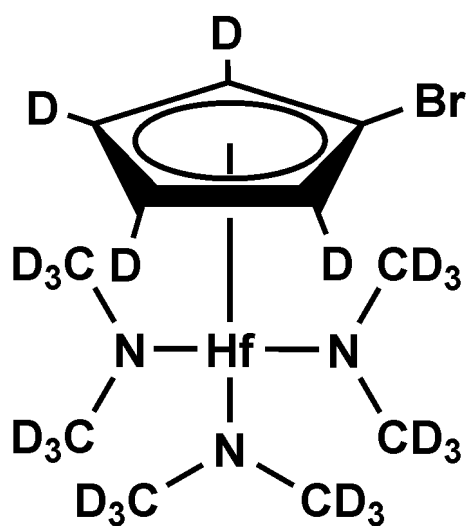
[화학식 9-8]



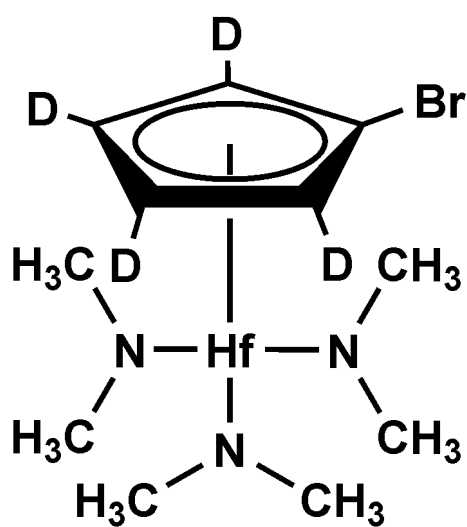
[화학식 9-9]



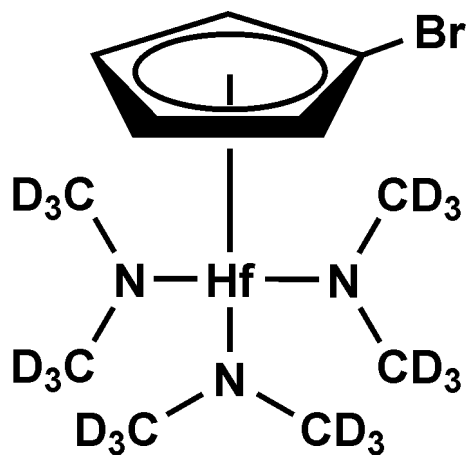
[화학식 9-10]



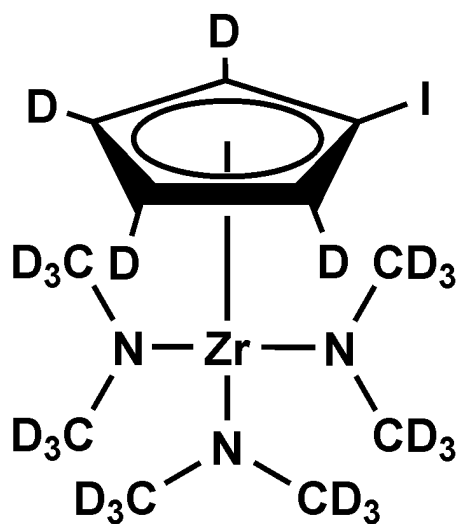
[화학식 9-11]



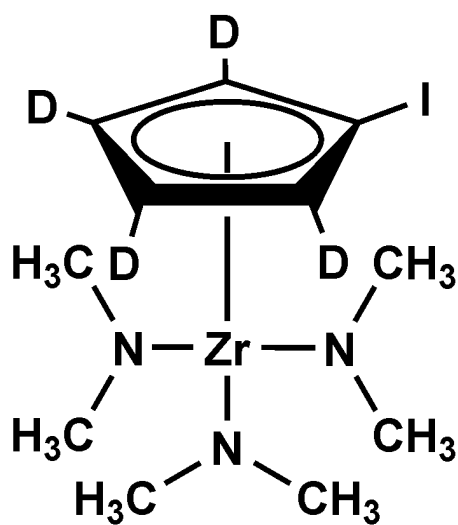
[화학식 9-12]



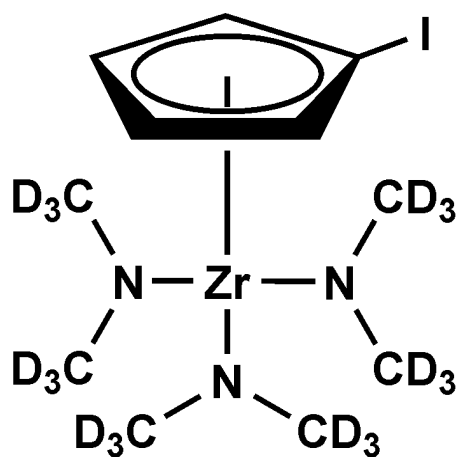
[화학식 9-13]



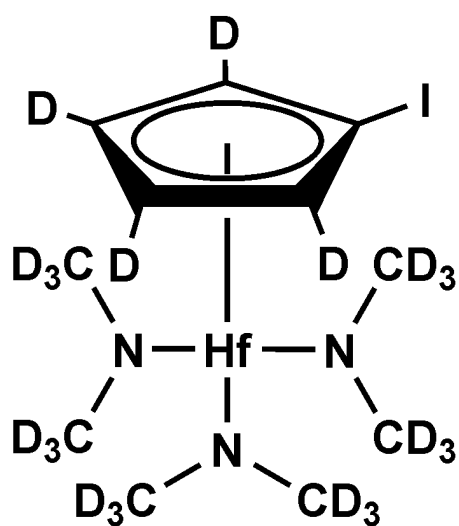
[화학식 9-14]



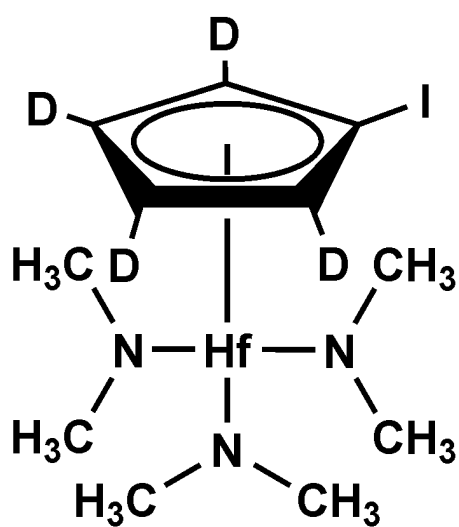
[화학식 9-15]



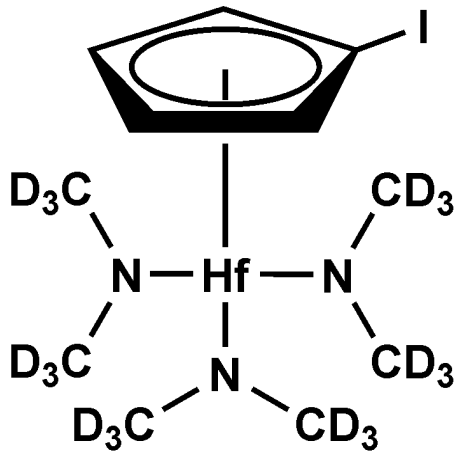
[화학식 9-16]



[화학식 9-17]



[화학식 9-18]



청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 금속 산화물 박막 전구체를 기판 상에 공급하여 상기 기판의 표면 상에 상기 금속 산화물 박막 전구체를 흡착시키는 제1 단계;

산소 함유 가스, 질소 함유 가스 및 플라즈마 중 적어도 하나 이상을 공급하여 상기 금속 산화물 박막 전구체와 반응시켜 상기 기판 상에 금속 산화물 박막을 형성하는 제2 단계; 및

상기 제1 단계 및 제2 단계를 순차적으로 반복하는 제3 단계

를 포함하는 금속 산화물 박막 형성 방법.

청구항 20

제19항에서,

상기 산소 함유 가스는 수증기(H_2O), 산소(O_2), 오존(O_3), 과산화수소(H_2O_2), 아산화질소(N_2O) 또는 이들의 조합을 포함하는 금속 산화물 박막 형성 방법.

청구항 21

제19항에서,

상기 질소 함유 가스는 질소(N_2), 암모니아(NH_3), 하이드라진(N_2H_4), 아산화질소(N_2O) 또는 이들의 조합을 포함하는 금속 산화물 박막 형성 방법.

청구항 22

제19항에서,

상기 금속 산화물 박막 형성 방법은 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition; ALD) 또는 유기 금속 화학 증착법(Metal Organic Chemical Vapor Deposition; MOCVD)을 포함하는 금속 산화물 박막 형성 방법.

청구항 23

제19항에 따라 형성된 금속 산화물 박막을 포함하는 반도체 소자.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 금속 산화물 박막 전구체, 이를 이용한 금속 산화물 박막 형성 방법 및 상기 금속 산화물 박막을 포함하는 반도체 소자에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 4차 산업혁명의 가장 중요한 산업 중 하나인 빅데이터 산업에서 처리해야 할 데이터의 양이 방대하고 다양한 전자 기기에 대한 수요가 증가함에 따라 DRAM의 필요성과 중요성이 증가하고 있다. 이와 관련하여 DRAM 시장은 지난 수십 년 동안 급격히 증가했으며 이러한 증가는 최근 몇 년 동안 전례없는 수준에 도달했다. 캐패시터는 주로 DRAM 장치의 동작 특성을 좌우하기 때문에 DRAM에 대한 대부분의 연구는 DRAM 캐패시터의 성능 향상을 구현하는 데 중점을 두고 있다. MIM(Metal-Insulator-Metal) 구조로 구성된 DRAM 커패시터는 강력한 작동(예: 읽기, 쓰기, 새로 고침)을 위해 낮은 누설 전류 밀도와 높은 정전 용량 밀도가 필요하다.
- [0004] 이러한 문제점을 해결하기 위해 절연성이 뛰어나고 유전율이 높아 유전 손실이 적은 고유전 물질(high-k)에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 나아가 반도체 구조가 직접화 미세화 되어감에 따라 미세한 패턴에서도 우수한 단차 피복성을 가질 수 있는 다양한 공정(일레로, 원자층 증착법(ALD: atomic layer deposition), 화학 기상 증착법(CVD: chemical vapor deposition) 등)에 적용이 가능할 수 있도록 고유전 물질로써 높은 열안정성을 가지며, 휘발성이 높고, 가능한 상온에서 액체이고, 전구체 유기금속 화합물에 대한 요구가 높아지고 있다.
- [0005] DRAM 캐패시터(capacitor)의 정전용량 증가를 위해서는 높은 유전상수값을 갖는 유전막 사용이 필요하다. 유전막 소재의 변경없이 유전상수를 올리는 방법은 유전막 소재의 결정화도를 높여주면 된다. 이러한 결정화도는 증착 온도 상승을 통해 향상된다. 하지만 유전막을 증착하는 원자층 증착법(ALD 공정)은 전구체의 열분해 온도에 의해 공정온도 process window의 상한이 결정되기 때문에, 전구체의 열적안정성 확보가 무엇보다도 중요하다. 즉, 열적안정성이 높은 전구체를 사용하여 원자층 증착법(ALD 공정) 온도를 높여 결정화도를 향상시켜 유전막의 유전상수를 향상시켜 정전 용량을 증가시킬 수 있다.
- [0006] 그러나, 아직까지 누설 전류를 최소화하면서 일정수준 이상의 캐패시턴스를 낼 수 있는 반도체 소자용 유전막(금속 산화물 박막)의 성능이 시장에서의 니즈를 따라잡지 못하고 있는 실정이다. 이에, 본 발명자들은 열적안정성이 높은 전구체를 사용하여 유전막의 결정화도를 높여 유전막의 유전상수값을 증가시키고, 궁극적으로 낮은 누설 전류 밀도와 높은 정전 용량 밀도를 갖는 반도체 소자, 구체적으로 DRAM 커패시터를 개발하기에 이르렀다.

발명의 내용

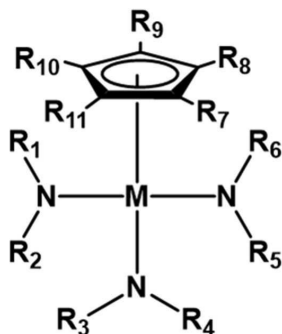
해결하려는 과제

- [0008] 일 구현예는 열적안정성이 우수해 안정적으로 증착 공정에 이용할 수 있는 금속 산화물 박막 전구체를 제공한다.
- [0009] 다른 일 구현예는 상기 금속 산화물 박막 전구체를 증착시켜 우수한 박막 특성, 얇은 두께 및 충분한 단차 피복성을 확보하여 균일하게 형성되는 금속 산화물 박막 형성 방법을 제공한다.
- [0010] 또 다른 일 구현예는 상기 방법으로 형성된 금속 산화물 박막을 포함하는 반도체 소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 하기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체를 제공한다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] 상기 화학식 1에서,

[0016] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,

[0017] R^1 내지 R^6 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알케닐기 또는 치환 또는 비치환된 실릴기이고,

[0018] R^7 내지 R^{11} 은 각각 독립적으로 다른 수소, 중수소, 할로젠 원소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 헤테로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 실릴기이되, 단 R^7 내지 R^{11} 중 적어도 하나 이상은 반드시 중수소이거나, R^1 내지 R^6 중 적어도 하나 이상은 반드시 중수소를 포함하고,

[0019] 상기 R^1 내지 R^6 중 적어도 하나는 상기 R^7 내지 R^{11} 중 적어도 하나와 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고,

[0020] 상기 R^1 및 R^2 는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고,

[0021] 상기 R^3 및 R^4 는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고,

[0022] 상기 R^5 및 R^6 는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고,

[0023] 상기 R^1 및 R^2 중 적어도 하나와 상기 R^3 및 R^4 중 적어도 하나는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고,

[0024] 상기 R^3 및 R^4 중 적어도 하나와 상기 R^5 및 R^6 중 적어도 하나는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고,

[0025] 상기 R^1 및 R^2 중 적어도 하나와 상기 R^5 및 R^6 중 적어도 하나는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다.

[0026] 상기 R^1 내지 R^6 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기일 수 있다.

[0027] 상기 R^7 내지 R^{11} 중 적어도 둘 이상은 반드시 중수소일 수 있다.

[0028] 상기 R^7 내지 R^{11} 중 적어도 셋 이상은 반드시 중수소일 수 있다.

[0029] 상기 R^7 내지 R^{11} 중 적어도 넷 이상은 반드시 중수소일 수 있다.

[0030] 상기 R^7 내지 R^{11} 은 모두 중수소일 수 있다.

[0031] 상기 R^1 내지 R^6 중 적어도 하나 이상은 중수소로 치환된 C1 내지 C6 알킬기일 수 있다.

[0032] 상기 R^6 및 R^8 은 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다.

[0033] 상기 R^3 및 R^4 는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다.

[0034] 상기 R^4 및 R^5 는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다.

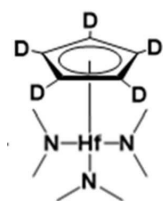
[0035] 상기 화학식 1은 하기 화학식 2-1 또는 화학식 2-2로 표시될 수 있다.

[0036] [화학식 2-1]



[0037]

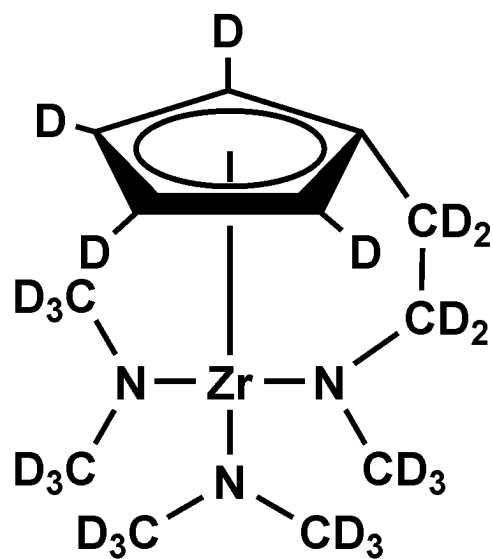
[0038] [화학식 2-2]



[0039]

[0040] 상기 화학식 1은 하기 화학식 3-1 내지 화학식 3-18 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

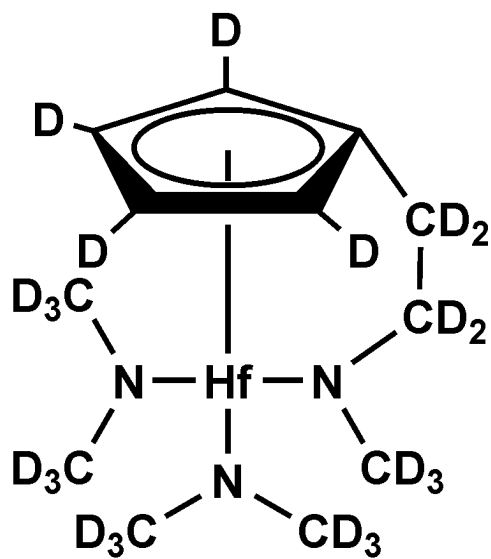
[0041] [화학식 3-1]



[0042]

[0043]

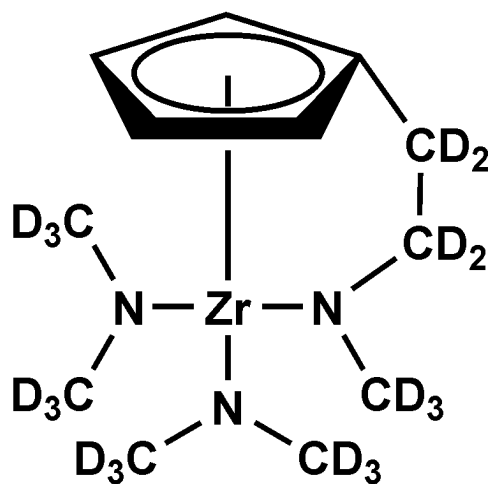
[화학식 3-2]



[0044]

[0045]

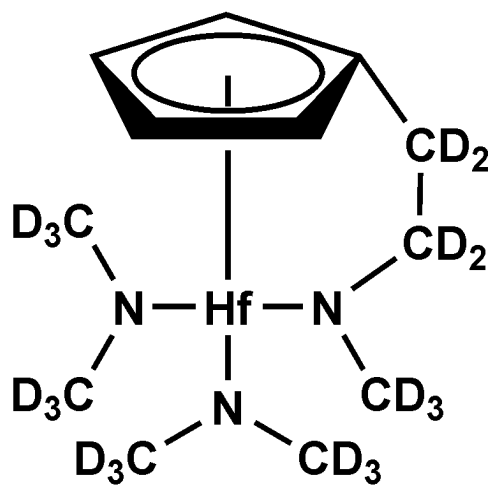
[화학식 3-3]



[0046]

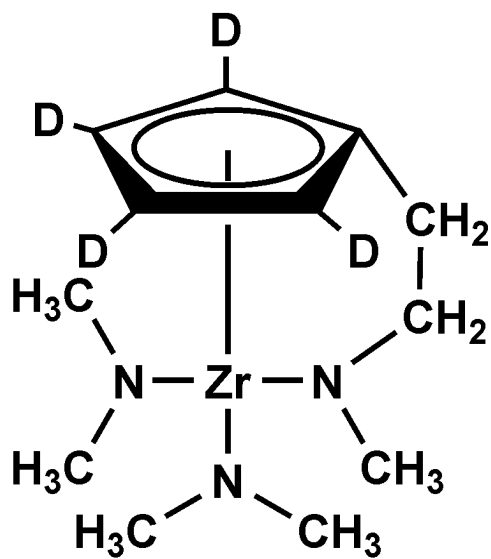
[0047]

[화학식 3-4]



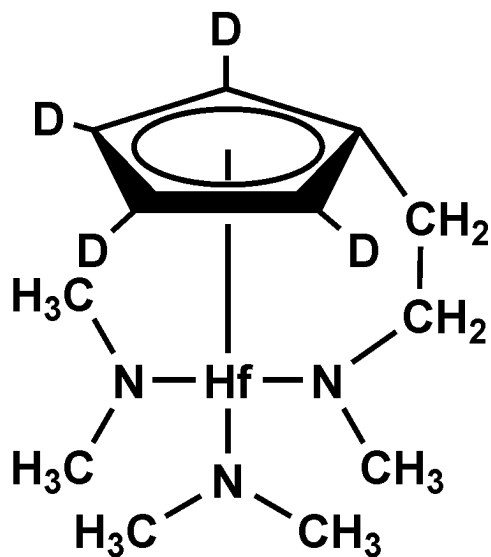
[0048]

[0049] [화학식 3-5]



[0050]

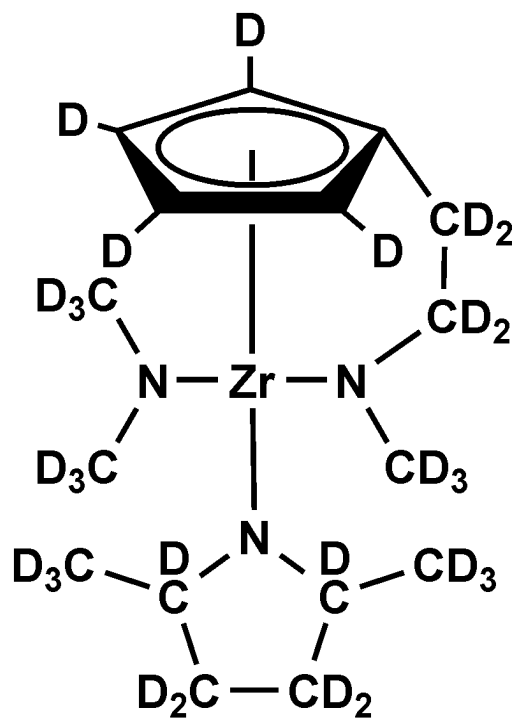
[0051] [화학식 3-6]



[0052]

[0053]

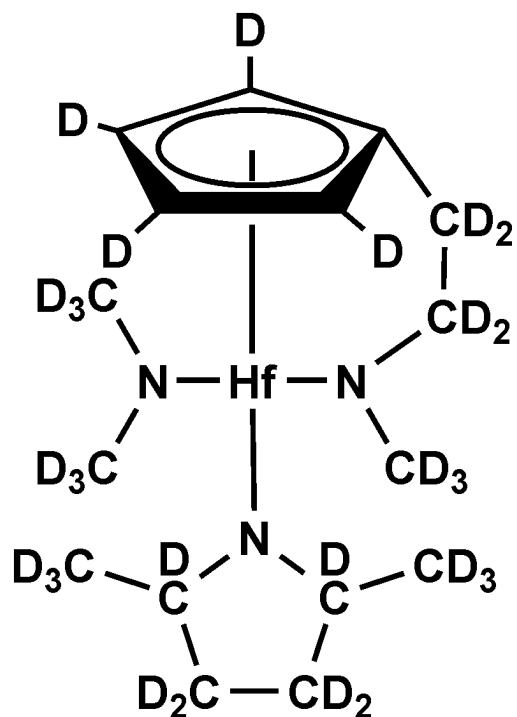
[화학식 3-7]



[0054]

[0055]

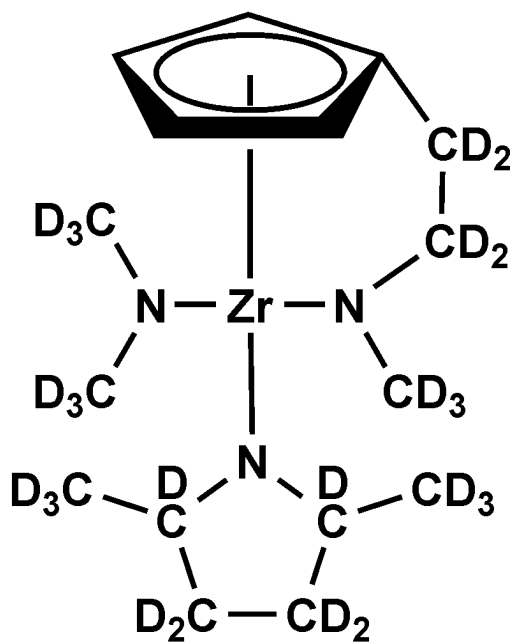
[화학식 3-8]



[0056]

[0057]

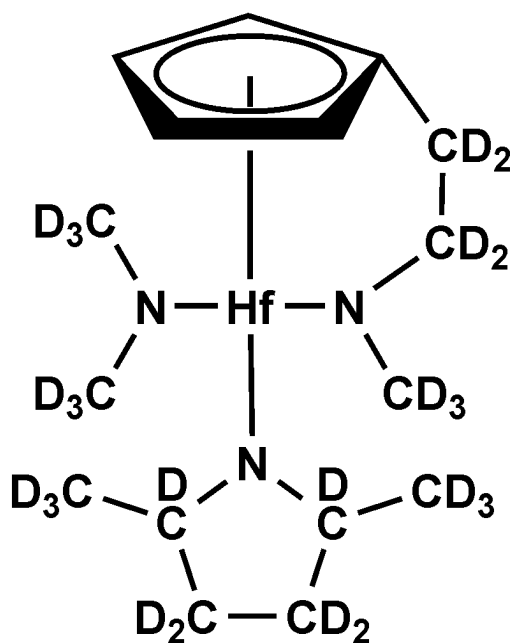
[화학식 3-9]



[0058]

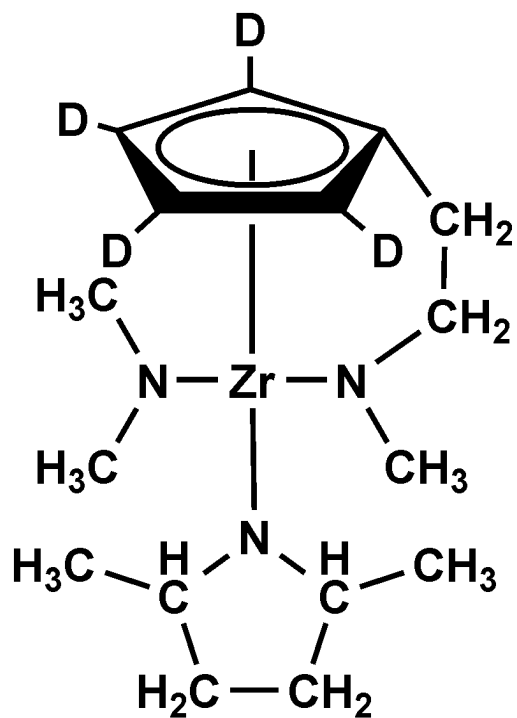
[0059]

[화학식 3-10]



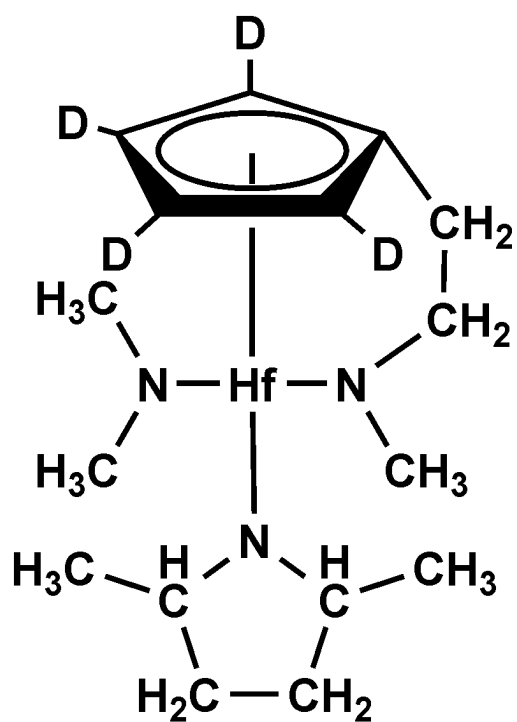
[0060]

[0061] [화학식 3-11]



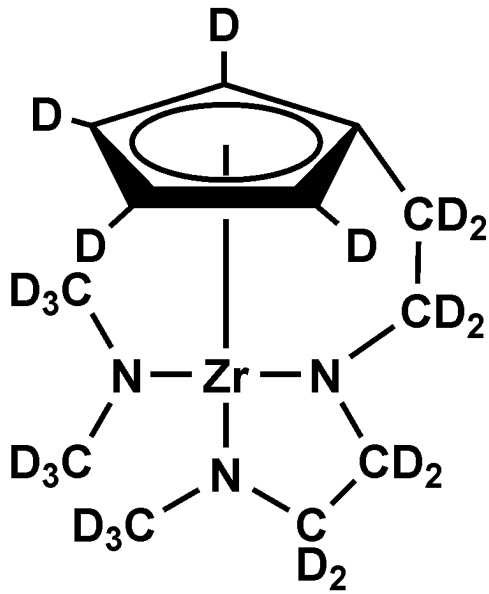
[0062]

[0063] [화학식 3-12]



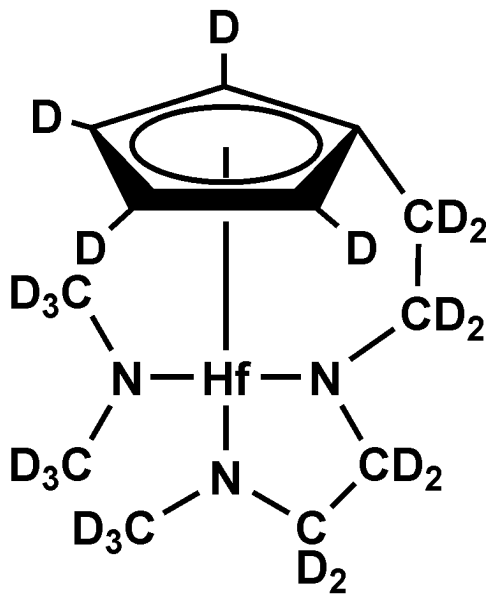
[0064]

[0065] [화학식 3-13]



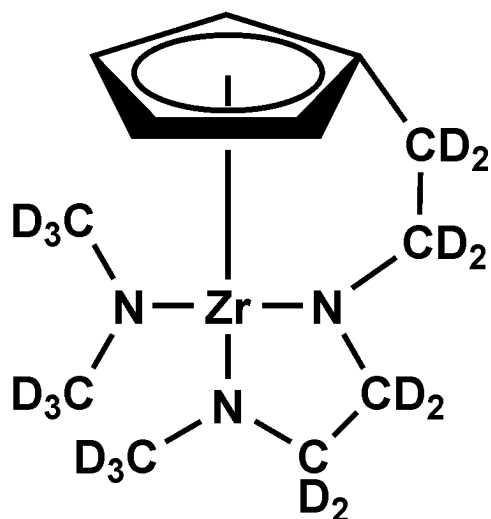
[0066]

[0067] [화학식 3-14]



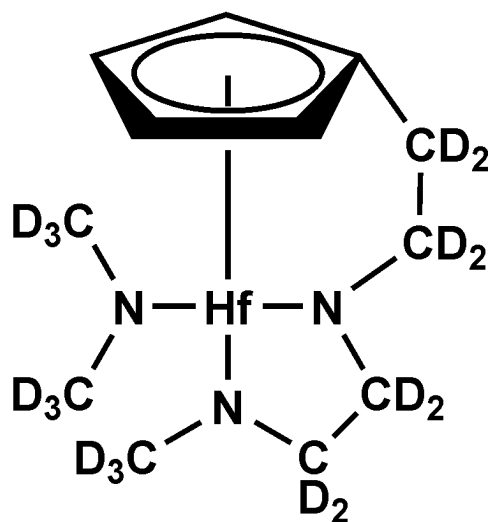
[0068]

[0069] [화학식 3-15]



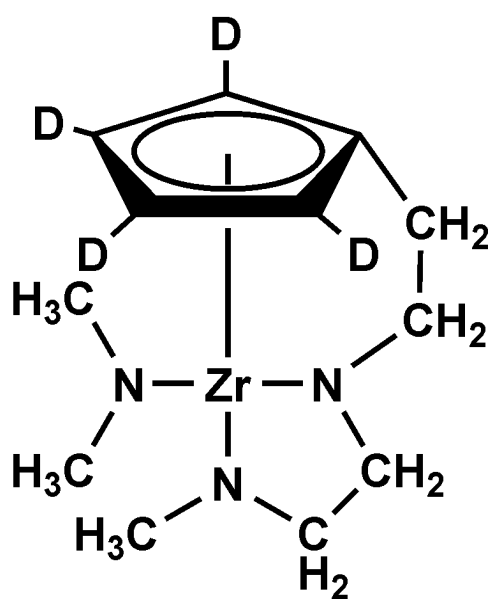
[0070]

[0071] [화학식 3-16]



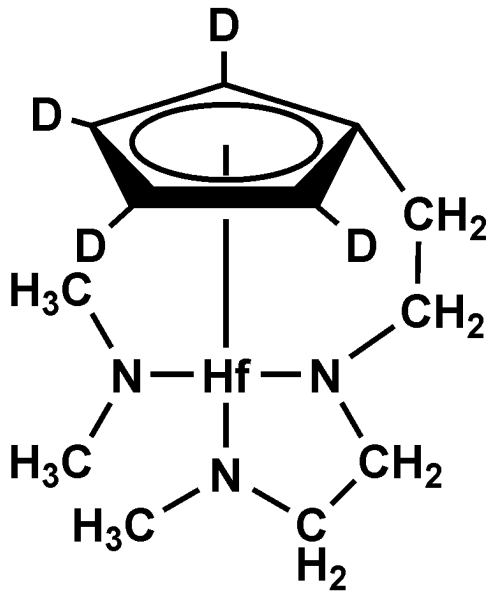
[0072]

[0073] [화학식 3-17]



[0074]

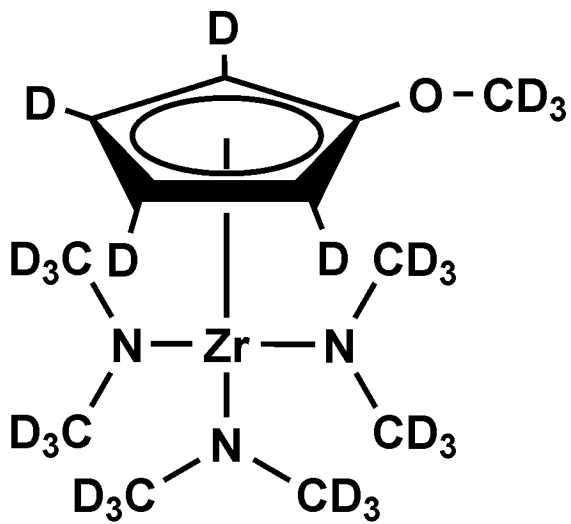
[0075] [화학식 3-18]



[0076]

[0077] 상기 화학식 1은 하기 화학식 4-1 내지 화학식 4-24 중 어느 하나로 표시될수 있다.

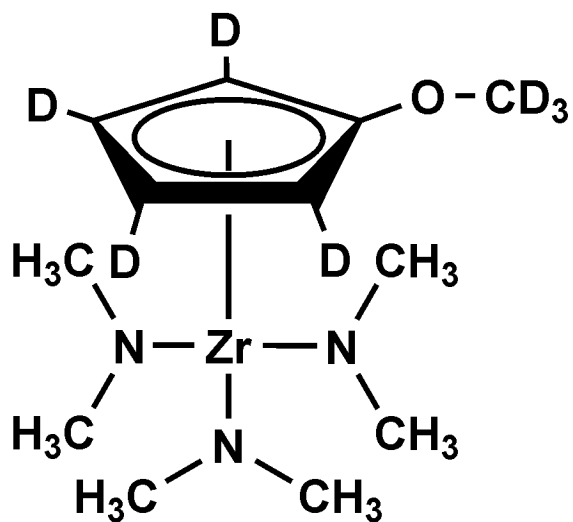
[0078] [화학식 4-1]



[0079]

[0080]

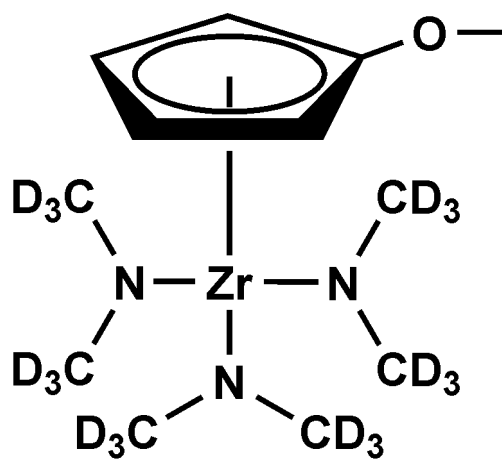
[화학식 4-2]



[0081]

[0082]

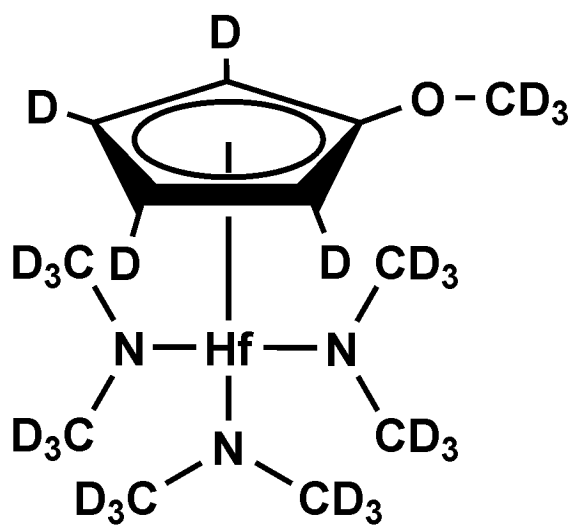
[화학식 4-3]



[0083]

[0084]

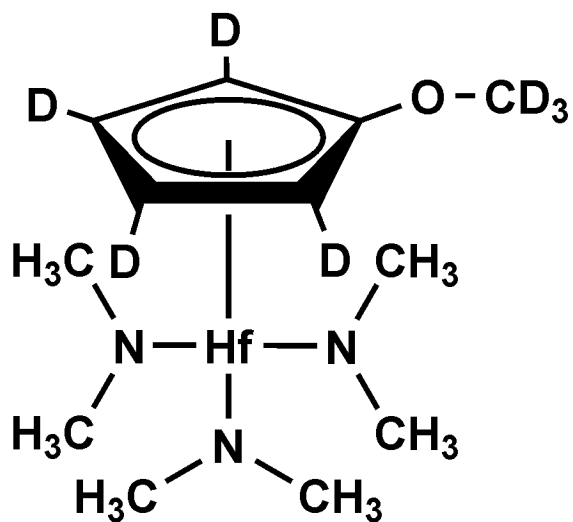
[화학식 4-4]



[0085]

[0086]

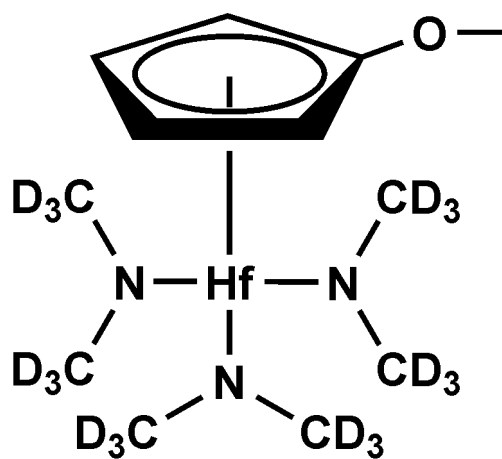
[화학식 4-5]



[0087]

[0088]

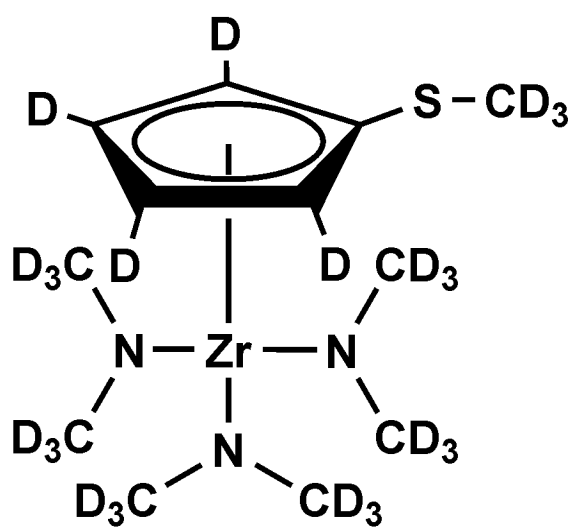
[화학식 4-6]



[0089]

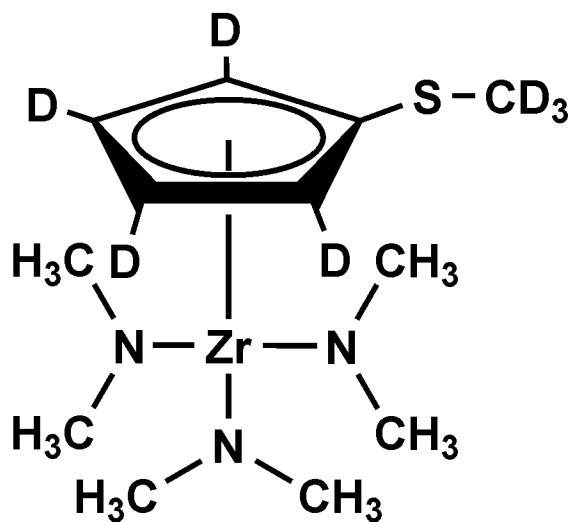
[0090]

[화학식 4-7]



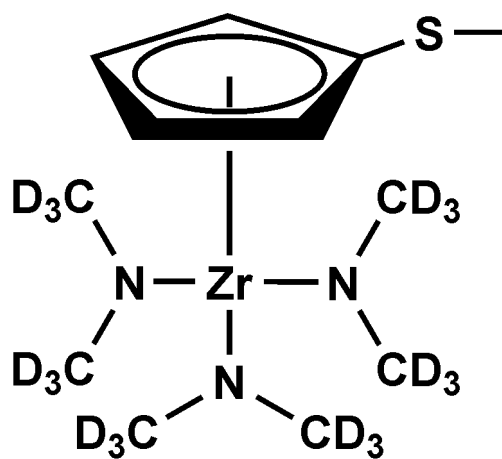
[0091]

[0092] [화학식 4-8]



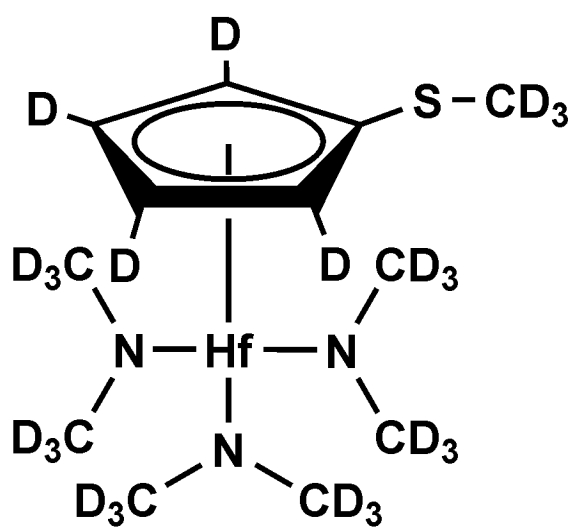
[0093]

[0094] [화학식 4-9]



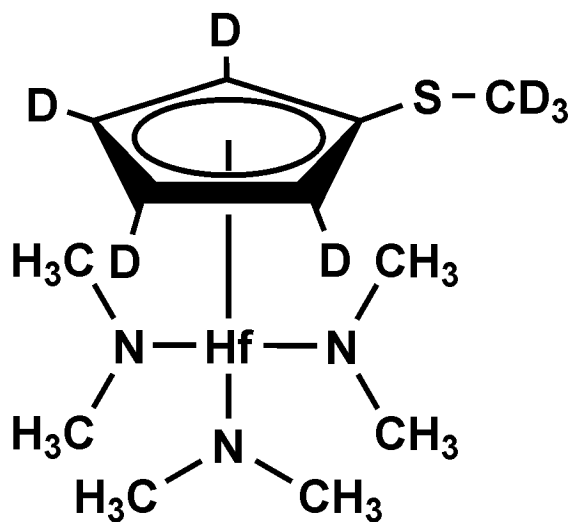
[0095]

[0096] [화학식 4-10]



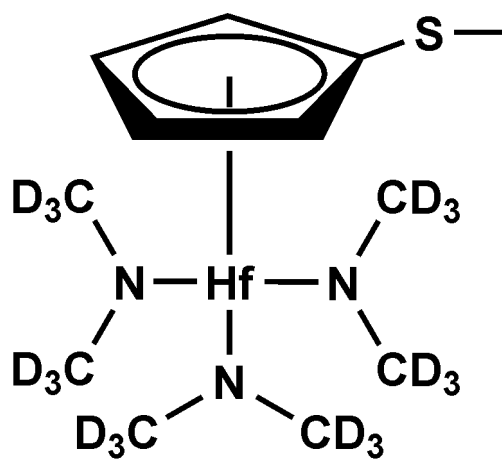
[0097]

[0098] [화학식 4-11]



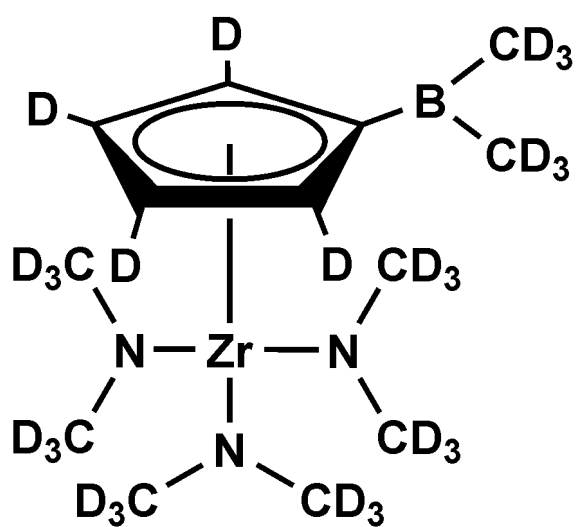
[0099]

[0100] [화학식 4-12]



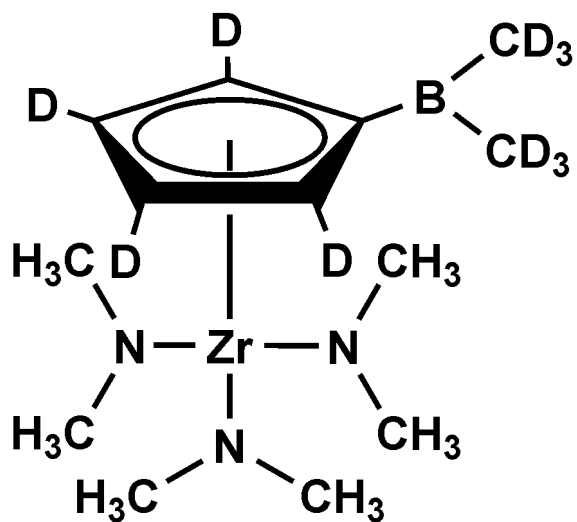
[0101]

[0102] [화학식 4-13]



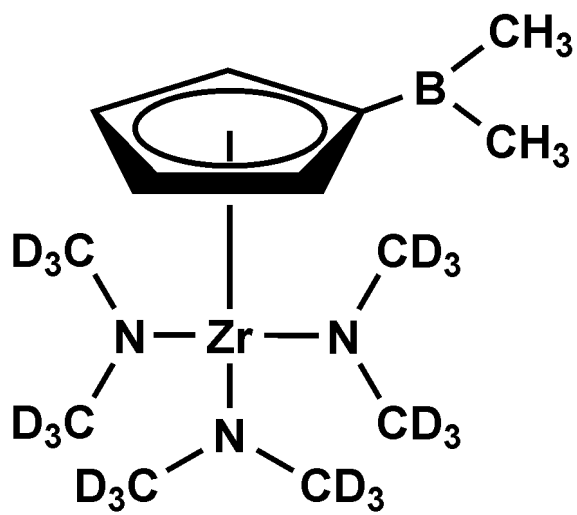
[0103]

[0104] [화학식 4-14]



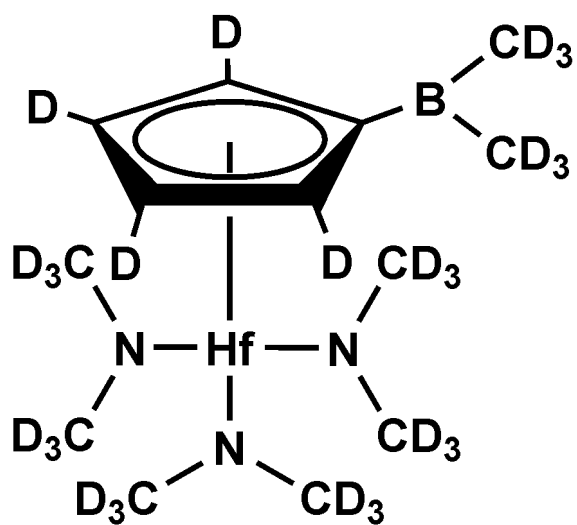
[0105]

[0106] [화학식 4-15]



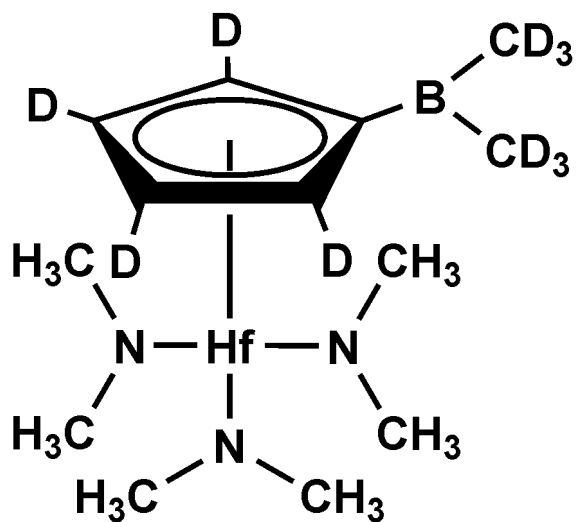
[0107]

[0108] [화학식 4-16]



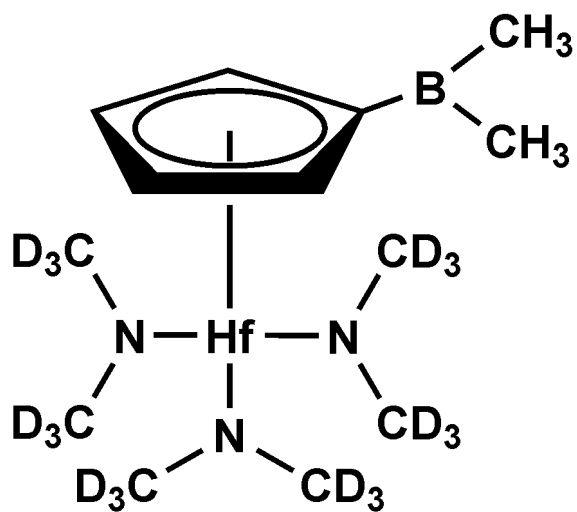
[0109]

[0110] [화학식 4-17]



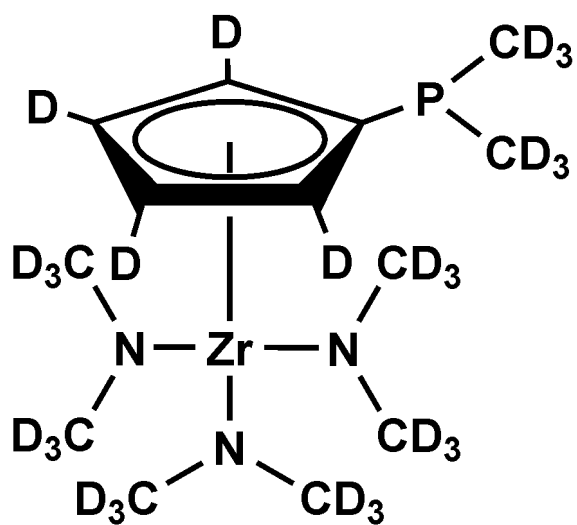
[0111]

[0112] [화학식 4-18]



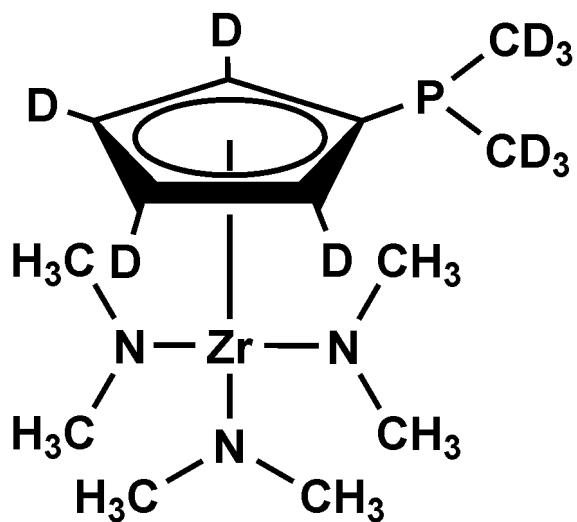
[0113]

[0114] [화학식 4-19]



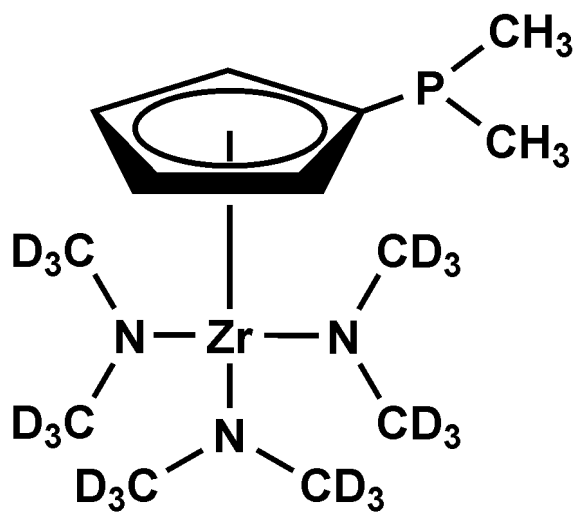
[0115]

[0116] [화학식 4-20]



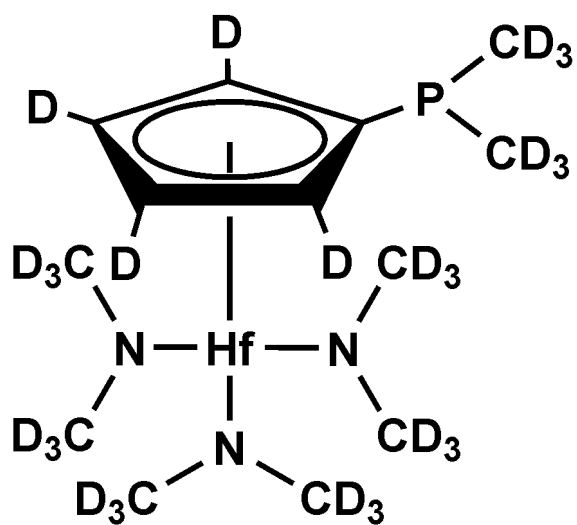
[0117]

[0118] [화학식 4-21]



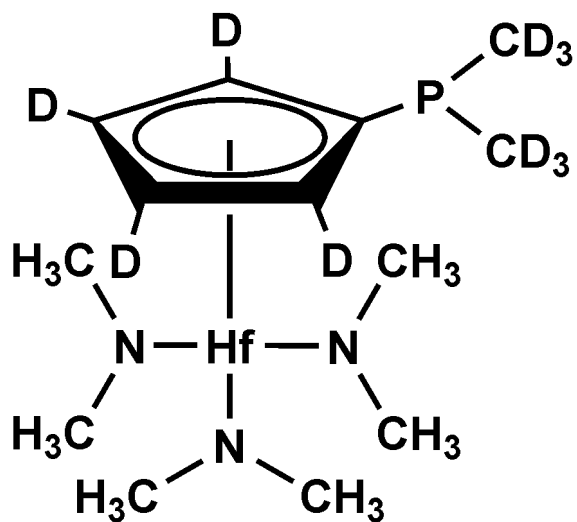
[0119]

[0120] [화학식 4-22]



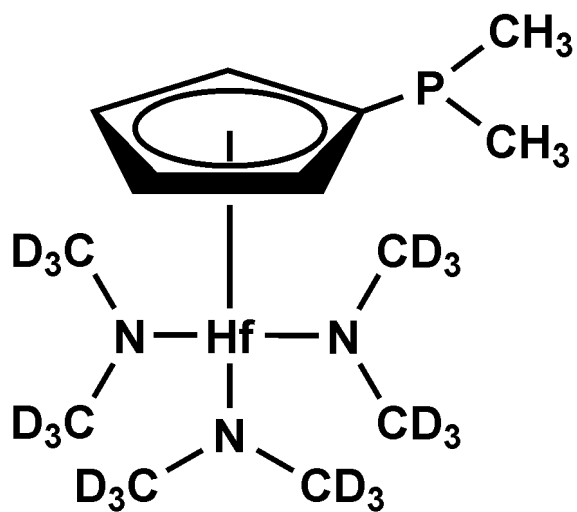
[0121]

[0122] [화학식 4-23]



[0123]

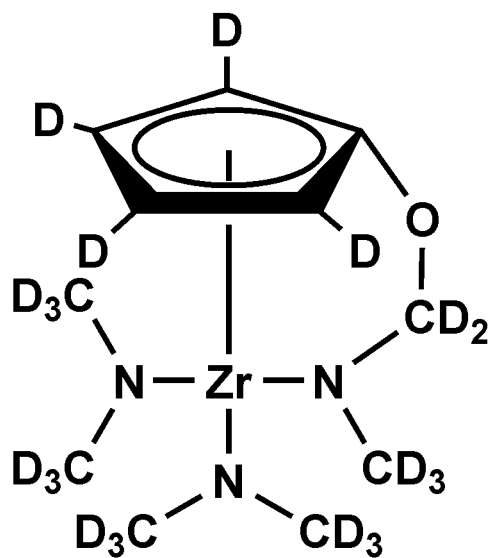
[0124] [화학식 4-24]



[0125]

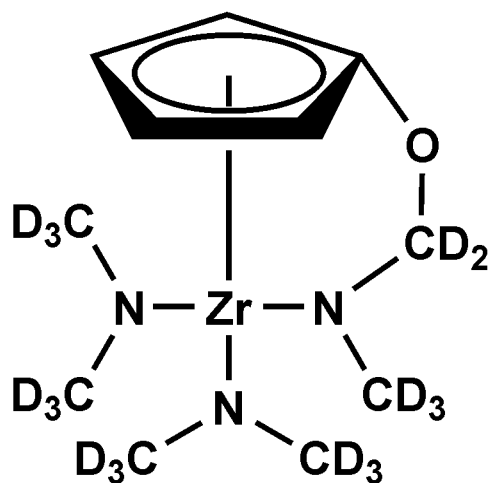
[0126] 상기 화학식 1은 하기 화학식 5-1 내지 화학식 5-15 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0127] [화학식 5-1]



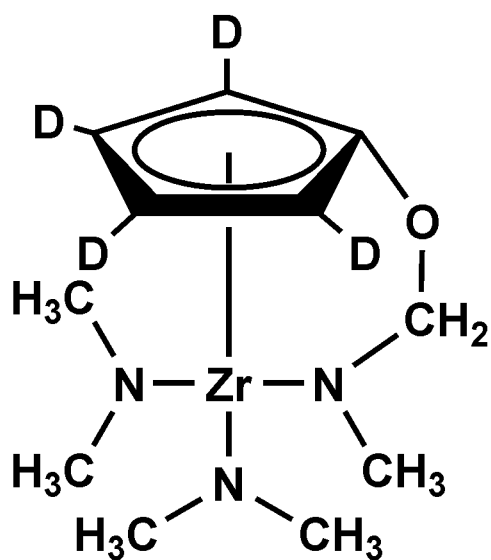
[0128]

[0129] [화학식 5-2]



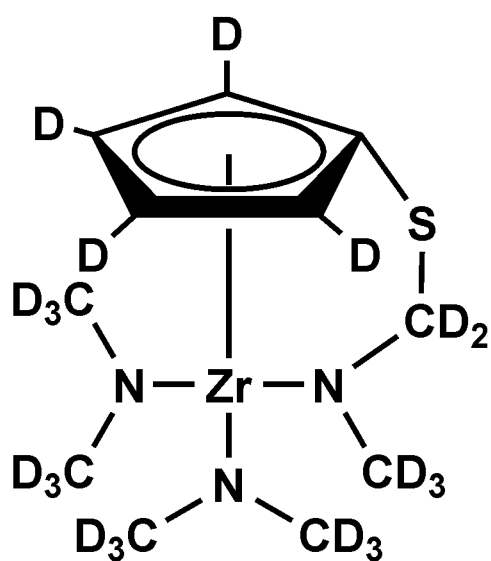
[0130]

[0131] [화학식 5-3]



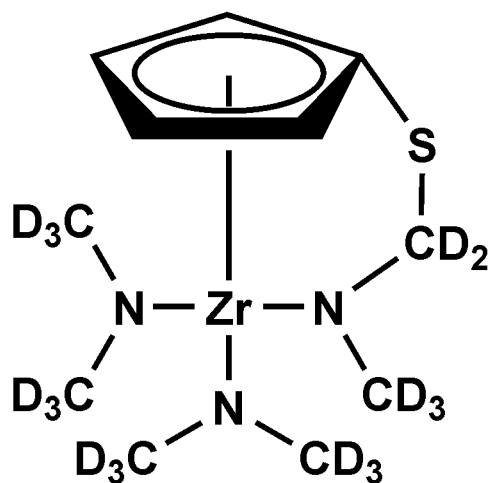
[0132]

[0133] [화학식 5-4]



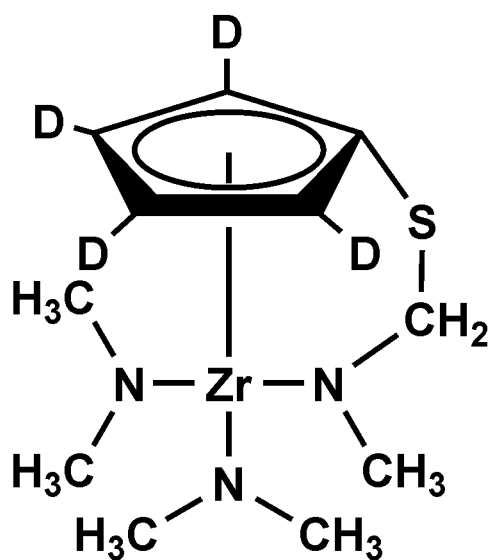
[0134]

[0135] [화학식 5-5]



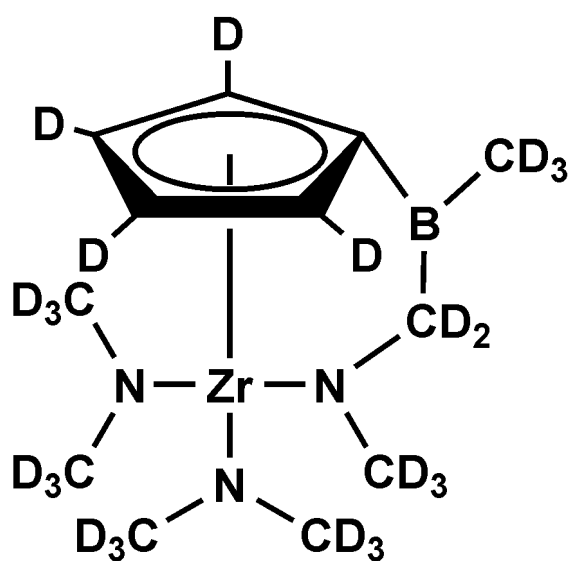
[0136]

[0137] [화학식 5-6]



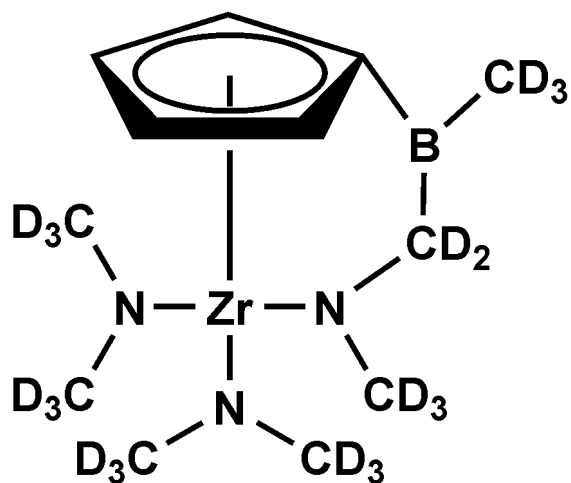
[0138]

[0139] [화학식 5-7]



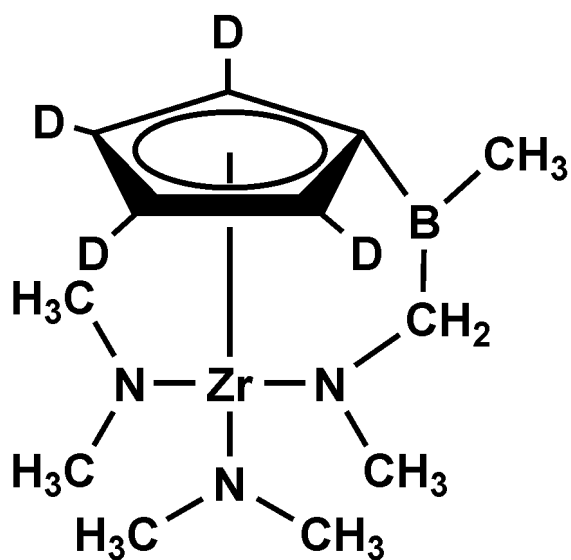
[0140]

[0141] [화학식 5-8]



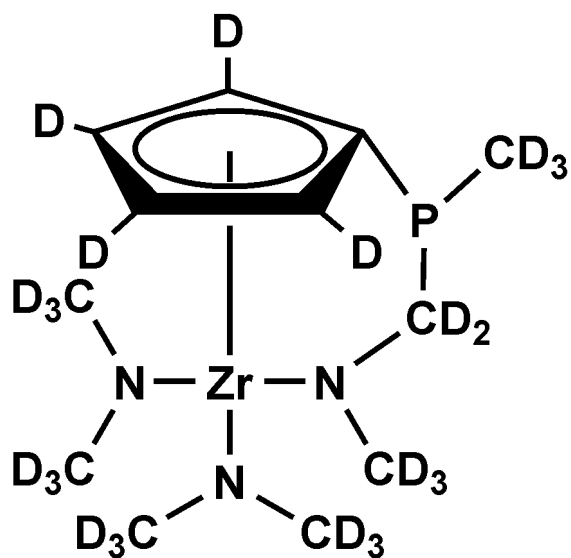
[0142]

[0143] [화학식 5-9]



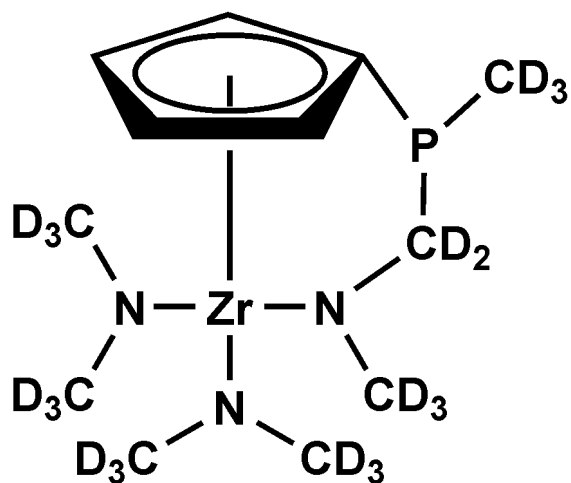
[0144]

[0145] [화학식 5-10]



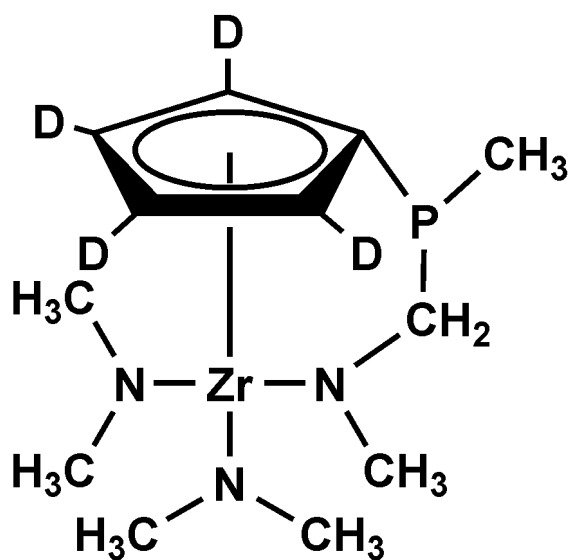
[0146]

[0147] [화학식 5-11]



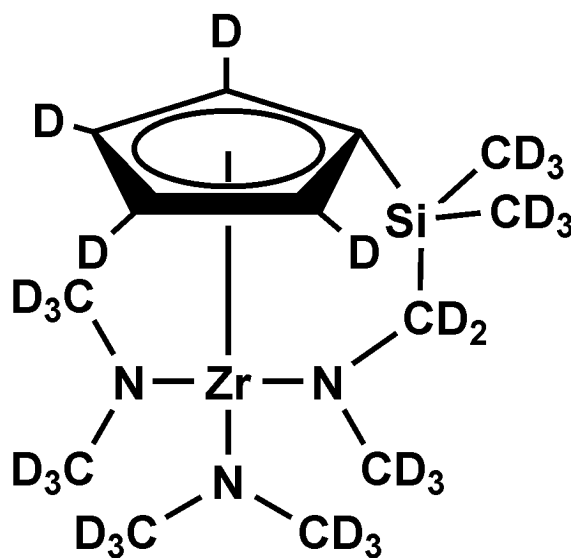
[0148]

[0149] [화학식 5-12]



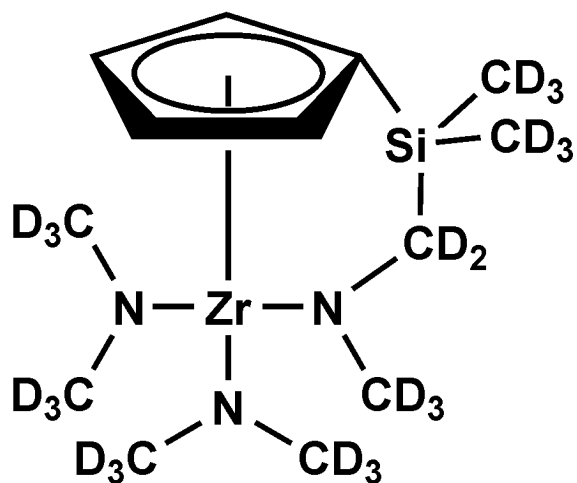
[0150]

[0151] [화학식 5-13]



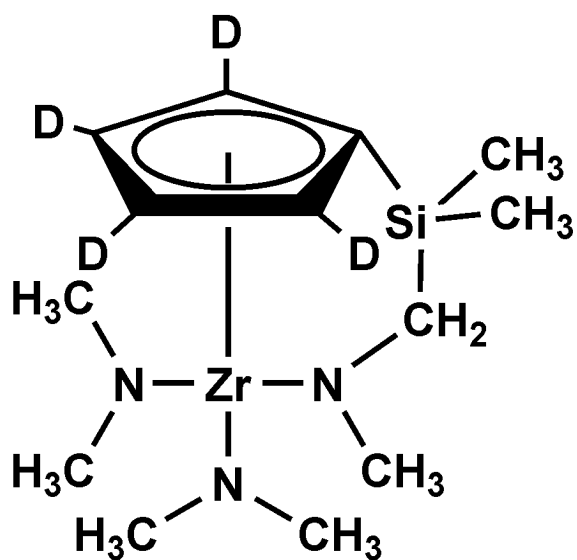
[0152]

[0153] [화학식 5-14]



[0154]

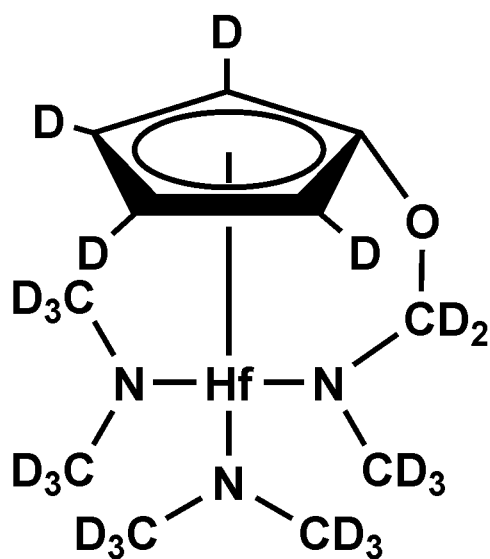
[0155] [화학식 5-15]



[0156]

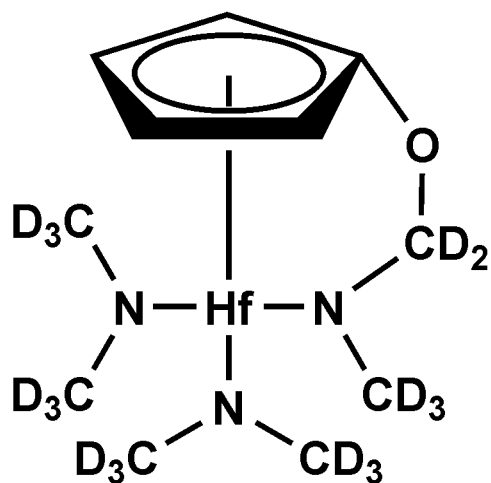
[0157] 상기 화학식 1은 하기 화학식 6-1 내지 화학식 6-15 중 어느 하나로 표시될수 있다.

[0158] [화학식 6-1]



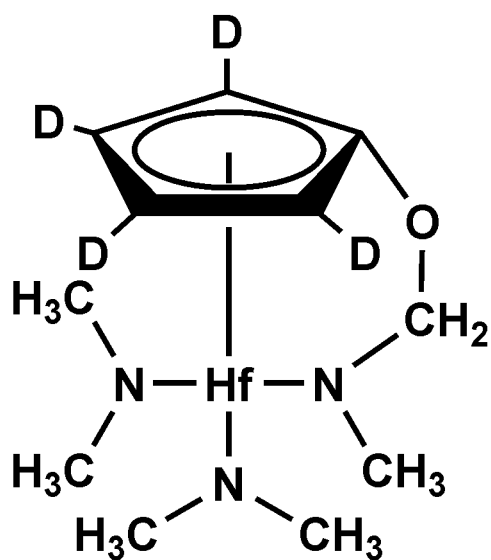
[0159]

[0160] [화학식 6-2]



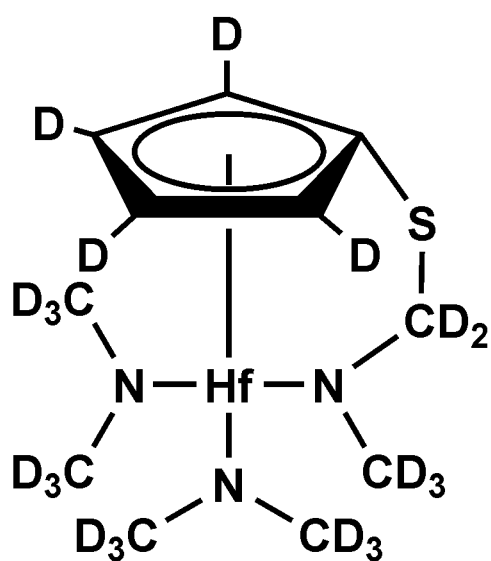
[0161]

[0162] [화학식 6-3]



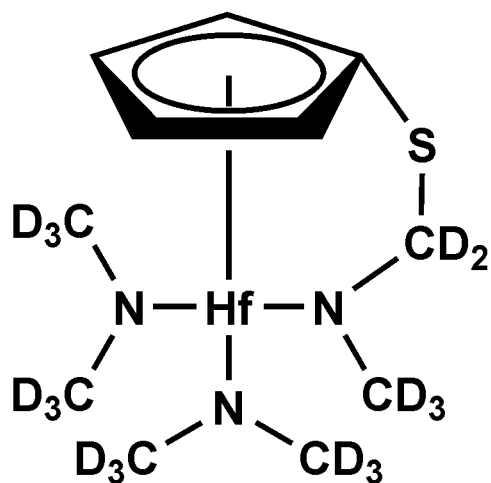
[0163]

[0164] [화학식 6-4]



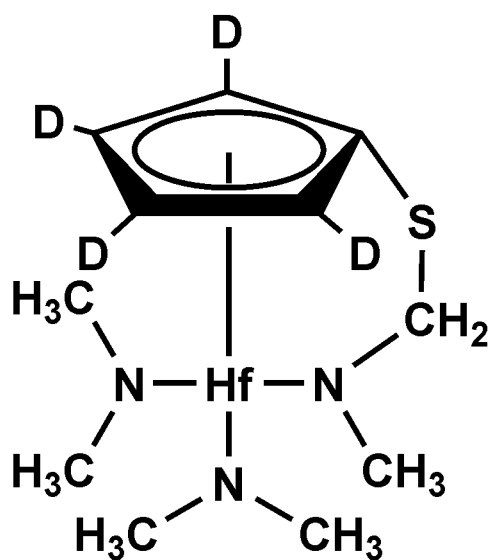
[0165]

[0166] [화학식 6-5]



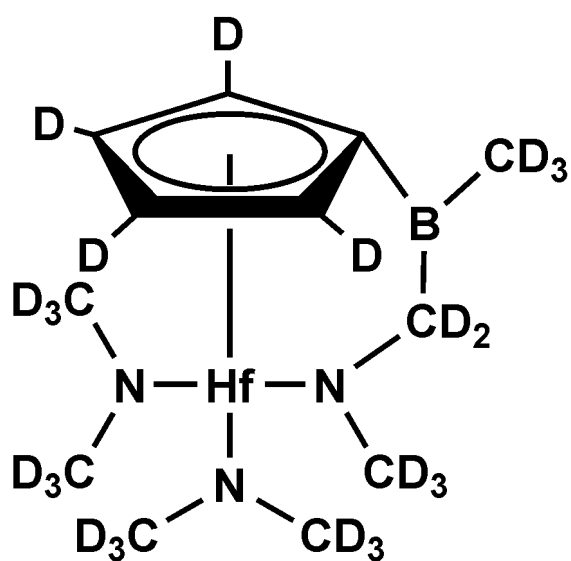
[0167]

[0168] [화학식 6-6]



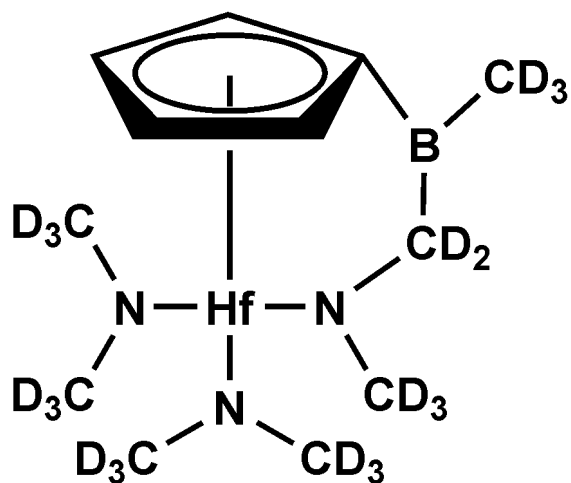
[0169]

[0170] [화학식 6-7]



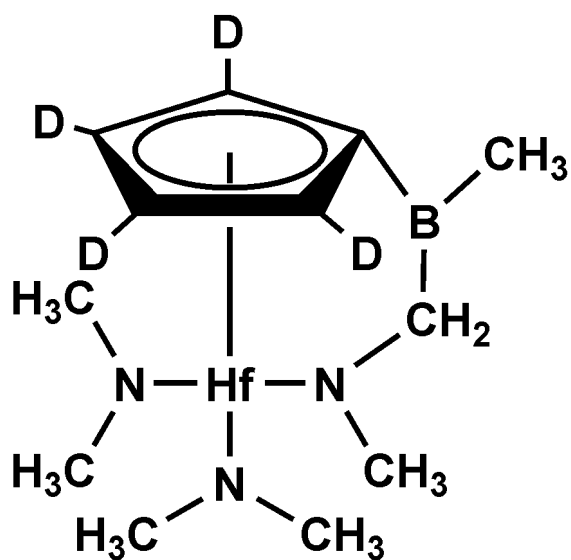
[0171]

[0172] [화학식 6-8]



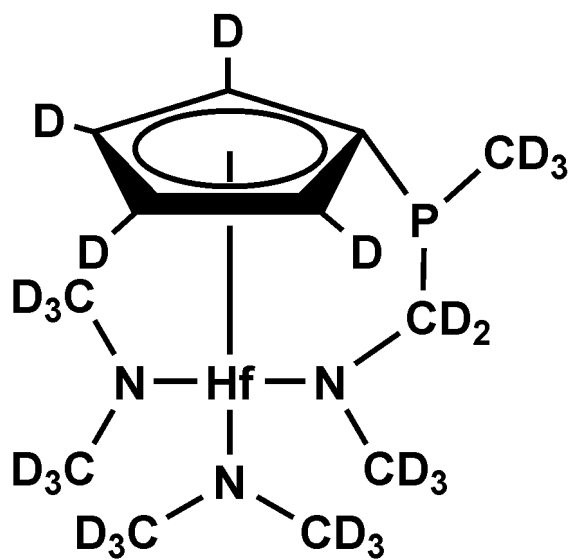
[0173]

[0174] [화학식 6-9]



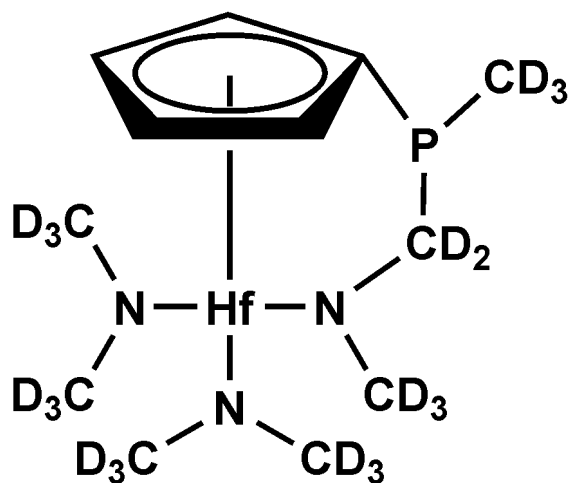
[0175]

[0176] [화학식 6-10]



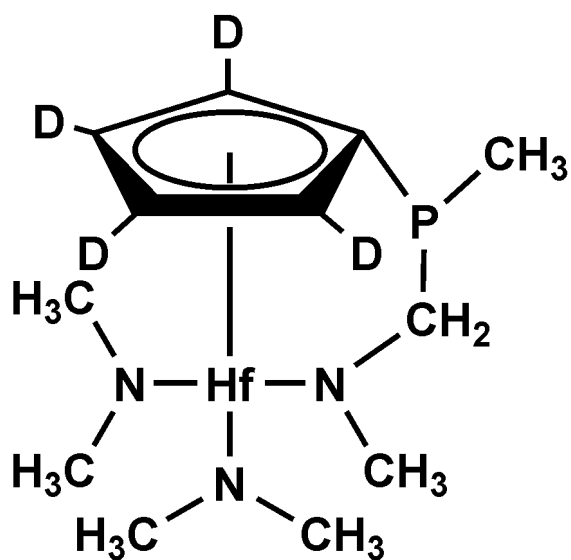
[0177]

[0178] [화학식 6-11]



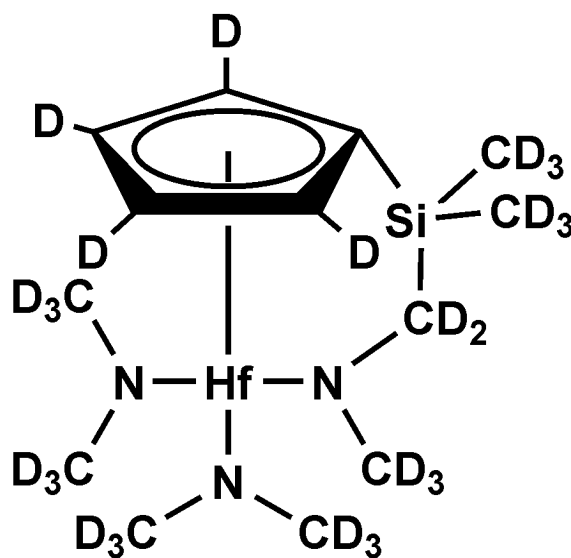
[0179]

[0180] [화학식 6-12]



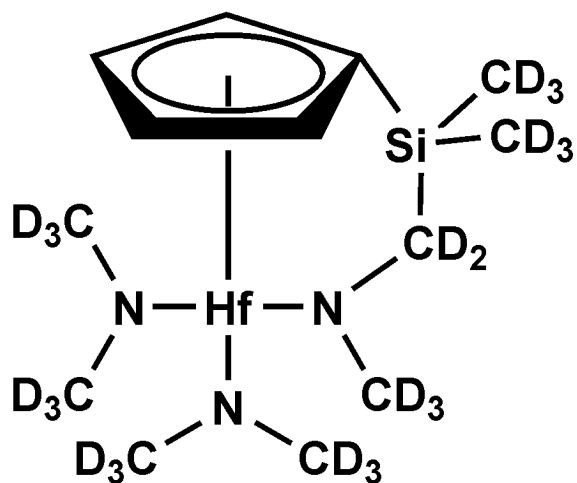
[0181]

[0182] [화학식 6-13]



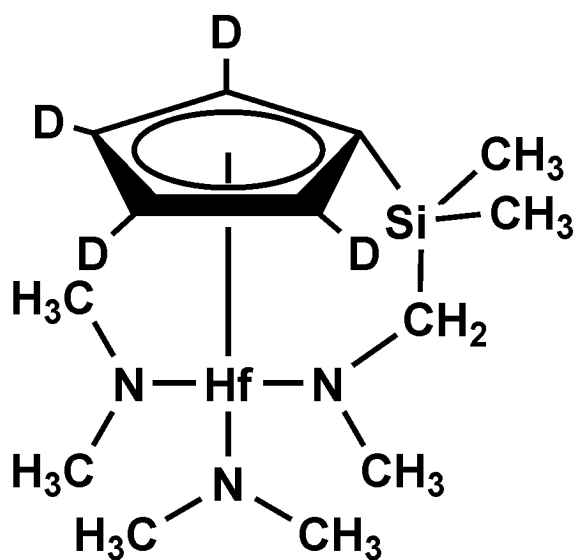
[0183]

[0184] [화학식 6-14]



[0185]

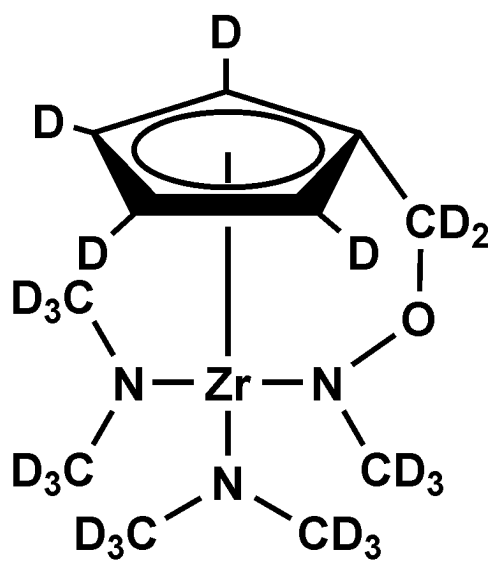
[0186] [화학식 6-15]



[0187]

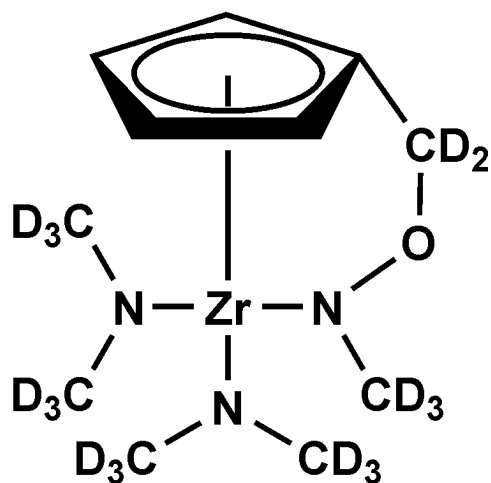
[0188] 상기 화학식 1은 하기 화학식 7-1 내지 화학식 7-15 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0189] [화학식 7-1]



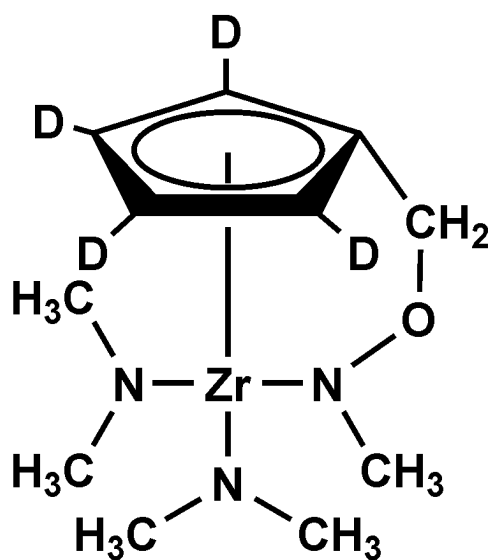
[0190]

[0191] [화학식 7-2]



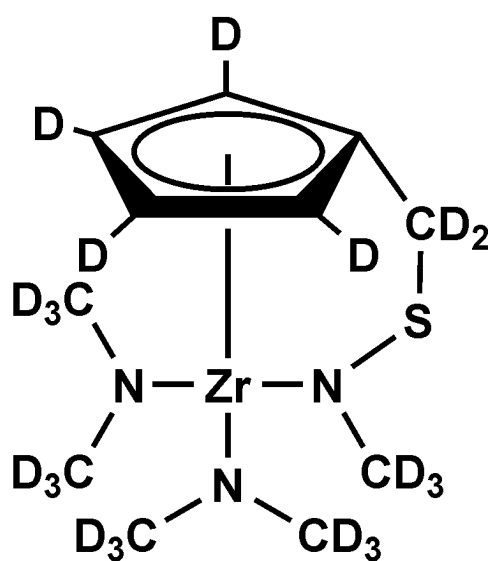
[0192]

[0193] [화학식 7-3]



[0194]

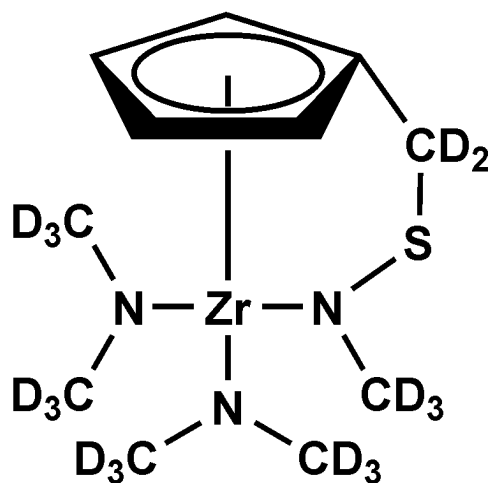
[0195] [화학식 7-4]



[0196]

[0197]

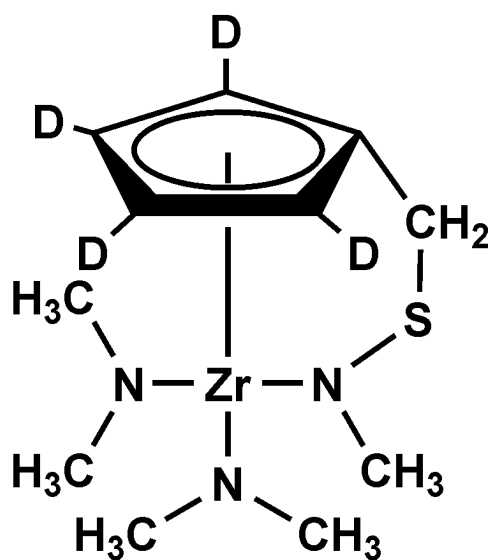
[화학식 7-5]



[0198]

[0199]

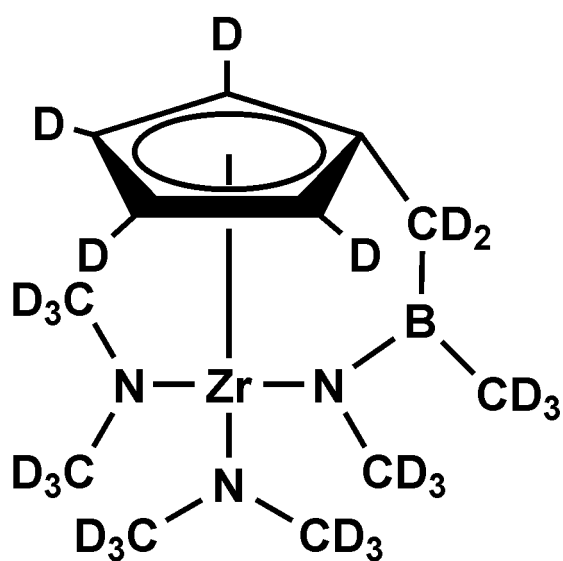
[화학식 7-6]



[0200]

[0201]

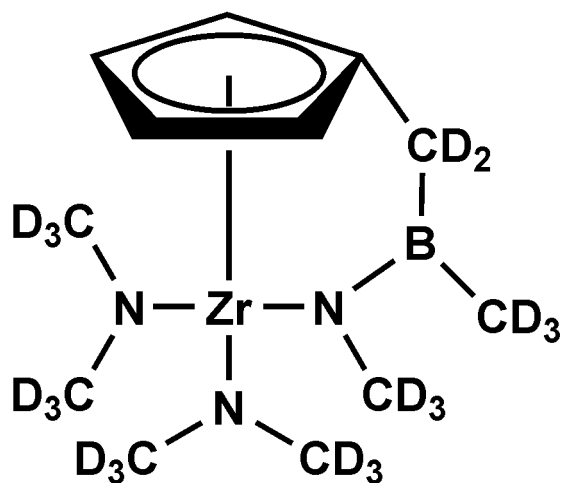
[화학식 7-7]



[0202]

[0203]

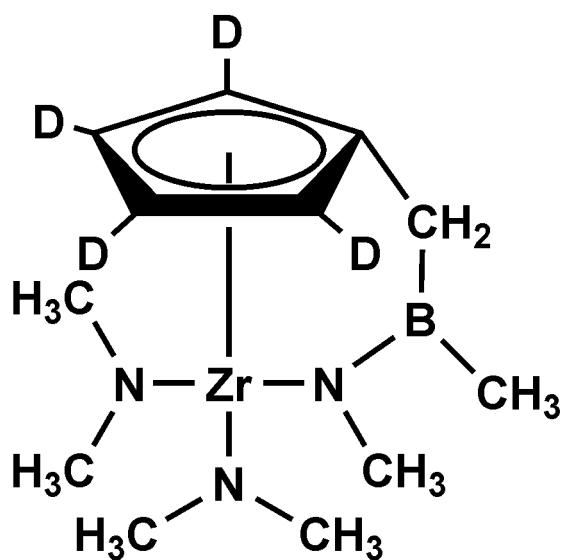
[화학식 7-8]



[0204]

[0205]

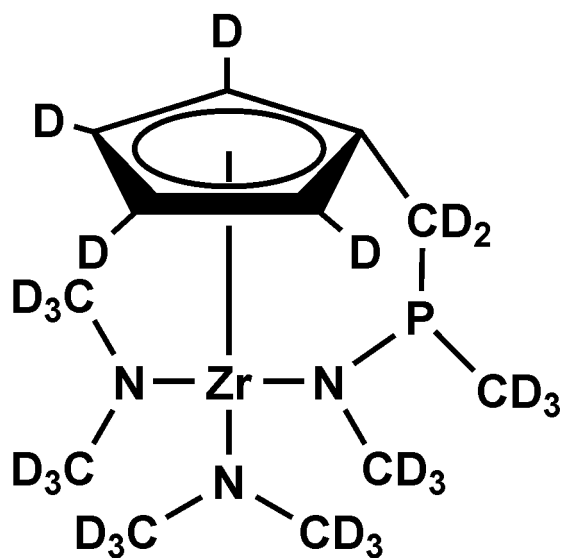
[화학식 7-9]



[0206]

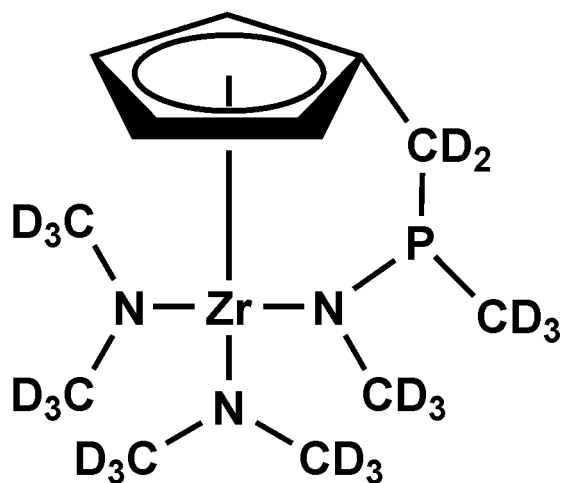
[0207]

[화학식 7-10]



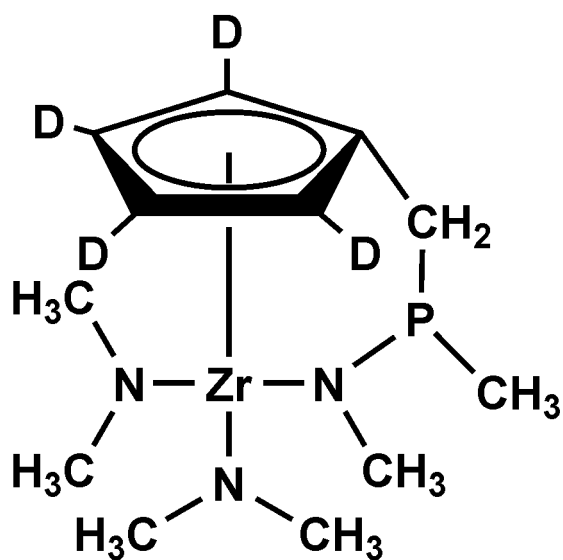
[0208]

[0209] [화학식 7-11]



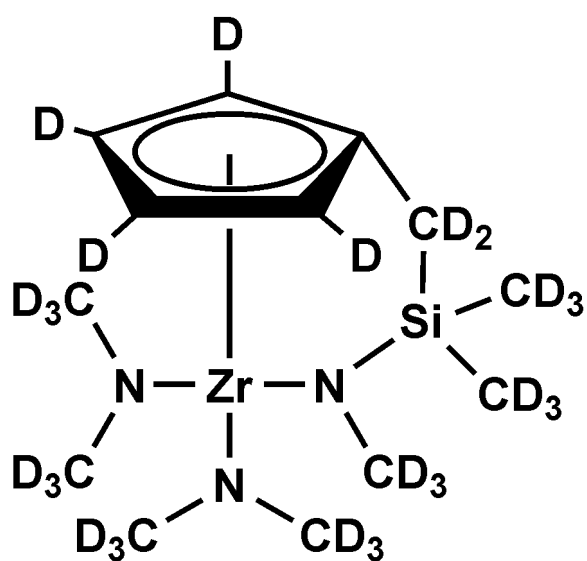
[0210]

[0211] [화학식 7-12]



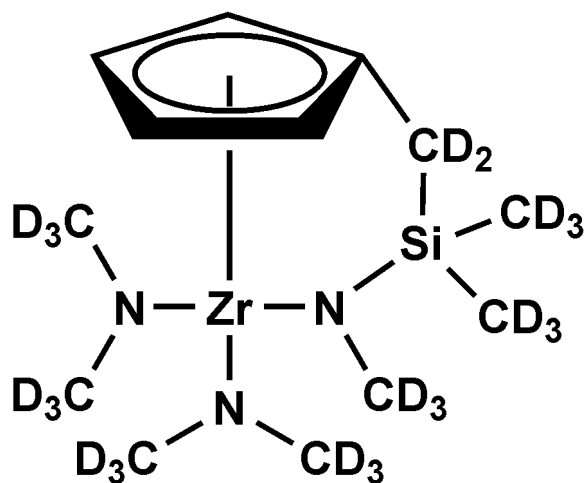
[0212]

[0213] [화학식 7-13]



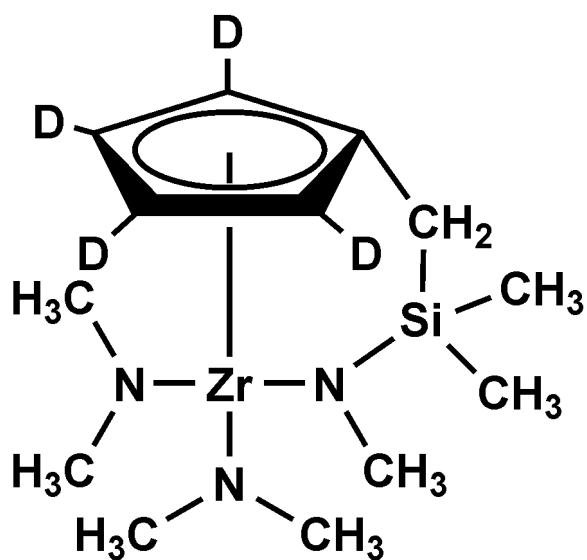
[0214]

[0215] [화학식 7-14]



[0216]

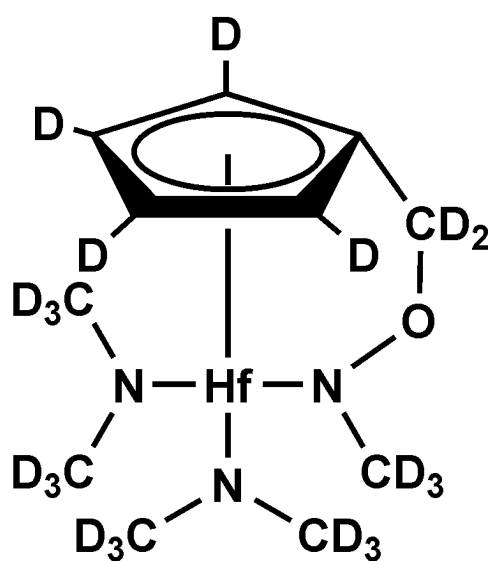
[0217] [화학식 7-15]



[0218]

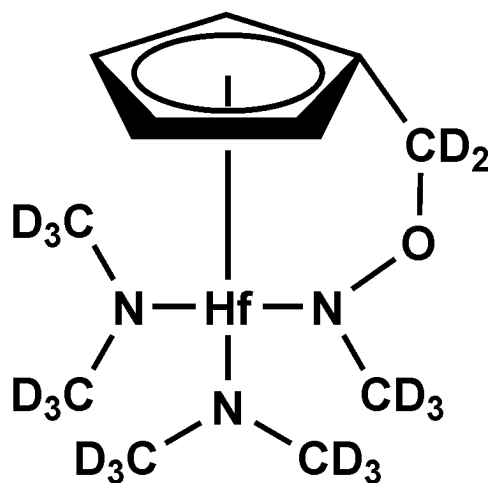
[0219] 상기 화학식 1은 하기 화학식 8-1 내지 화학식 8-15 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0220] [화학식 8-1]



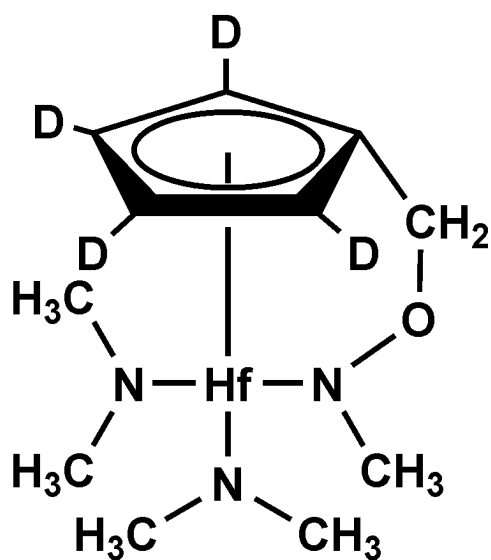
[0221]

[0222] [화학식 8-2]



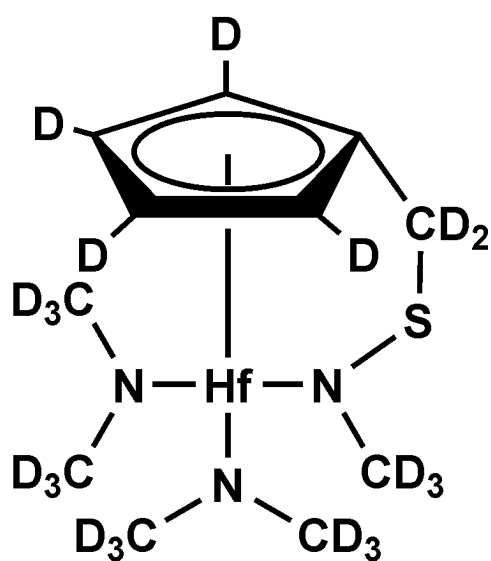
[0223]

[0224] [화학식 8-3]



[0225]

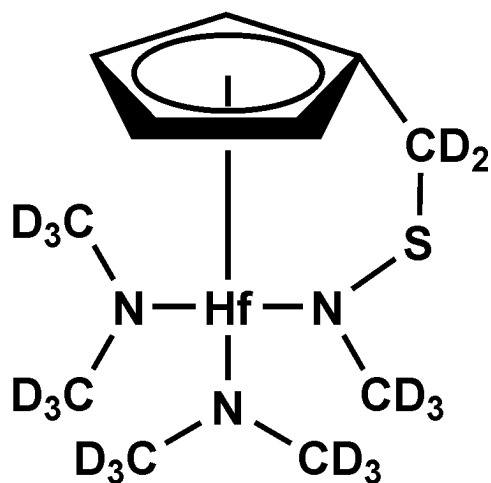
[0226] [화학식 8-4]



[0227]

[0228]

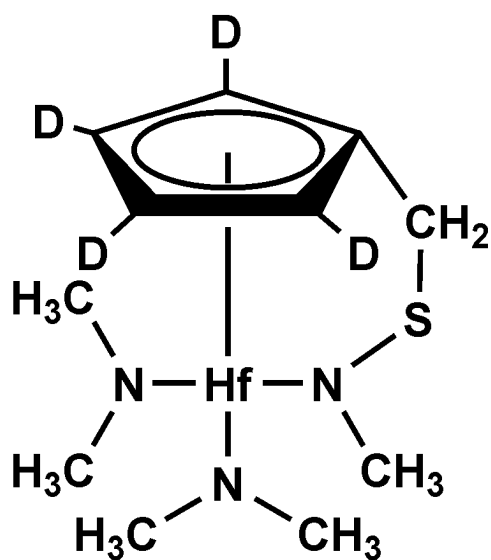
[화학식 8-5]



[0229]

[0230]

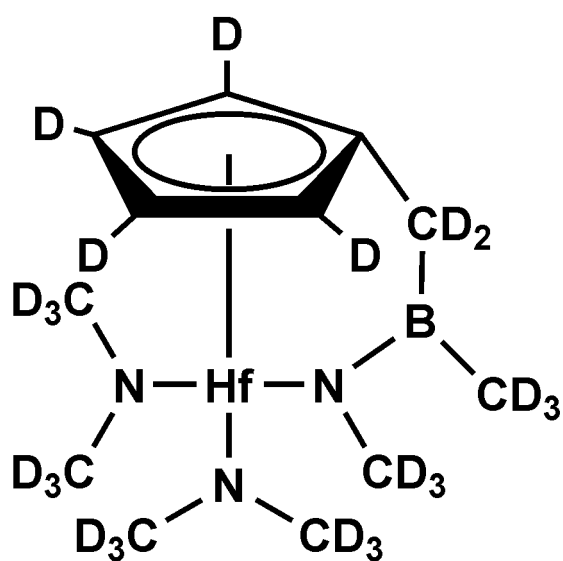
[화학식 8-6]



[0231]

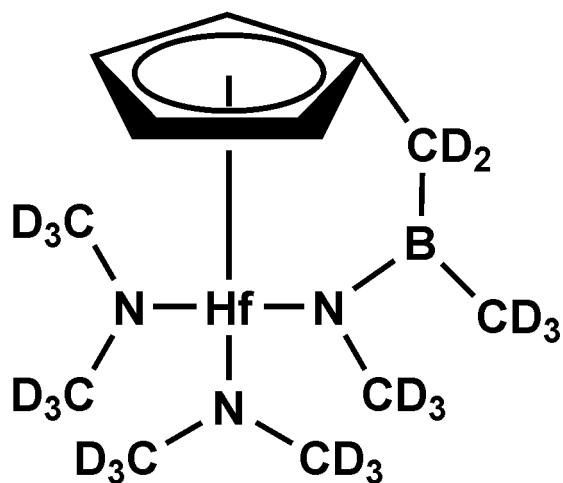
[0232]

[화학식 8-7]



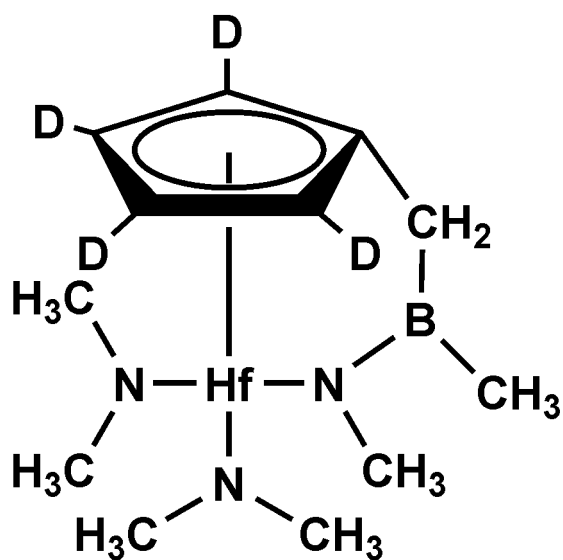
[0233]

[0234] [화학식 8-8]



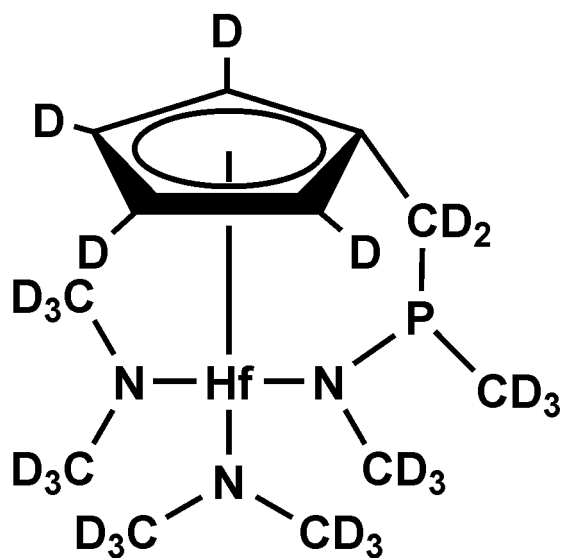
[0235]

[0236] [화학식 8-9]



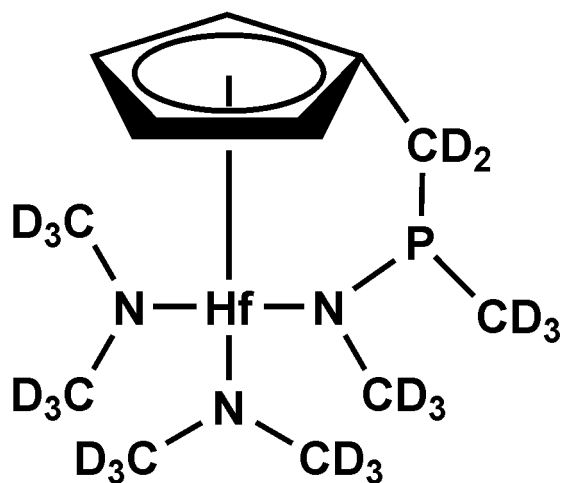
[0237]

[0238] [화학식 8-10]



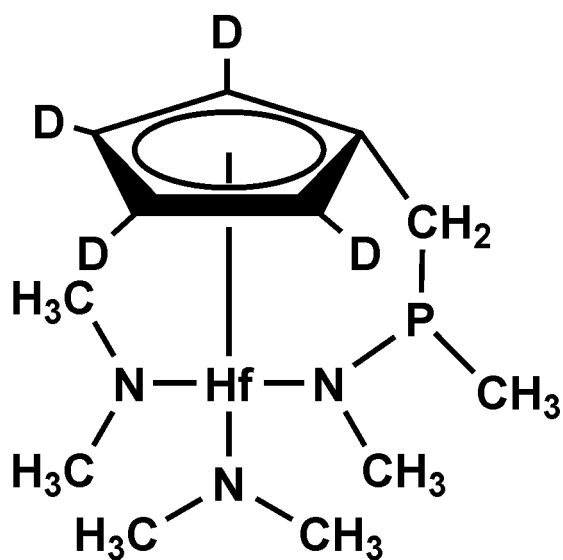
[0239]

[0240] [화학식 8-11]



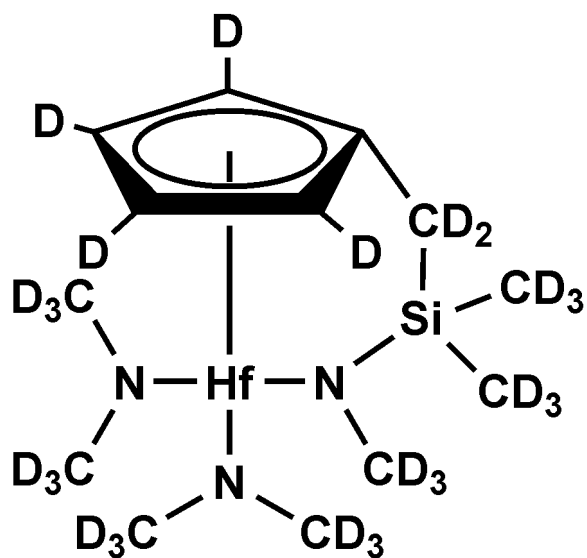
[0241]

[0242] [화학식 8-12]



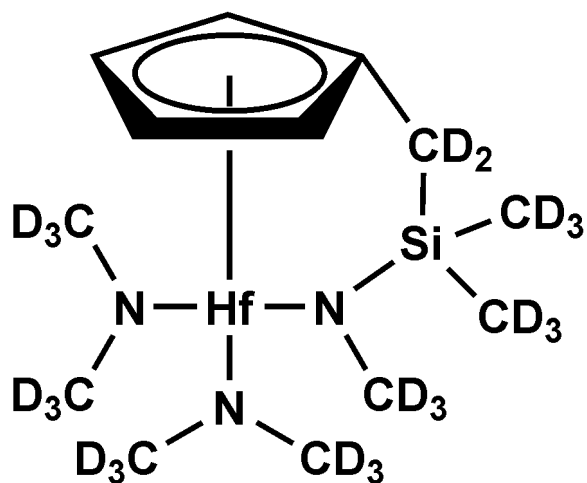
[0243]

[0244] [화학식 8-13]



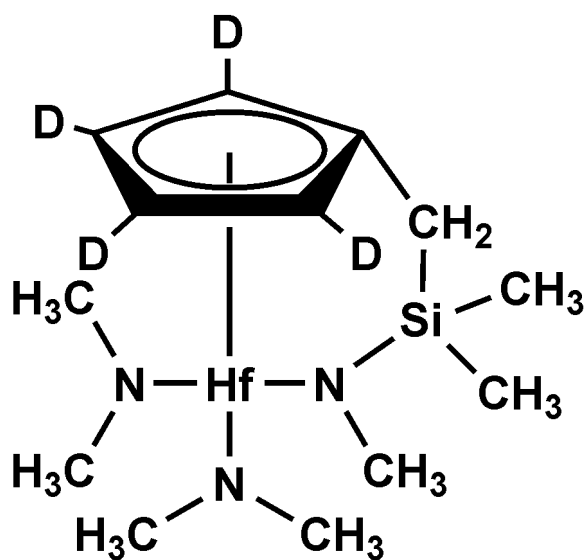
[0245]

[0246] [화학식 8-14]



[0247]

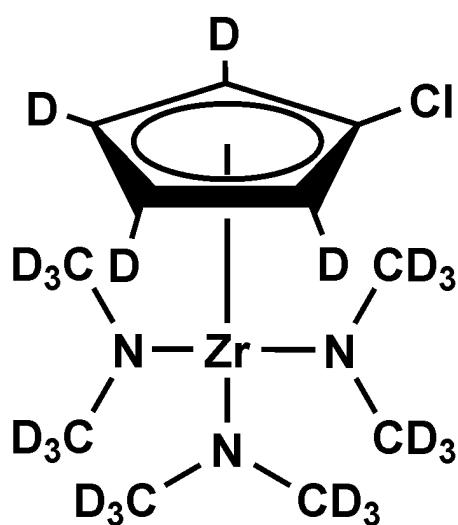
[0248] [화학식 8-15]



[0249]

[0250] 상기 화학식 1은 하기 화학식 9-1 내지 화학식 9-18 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

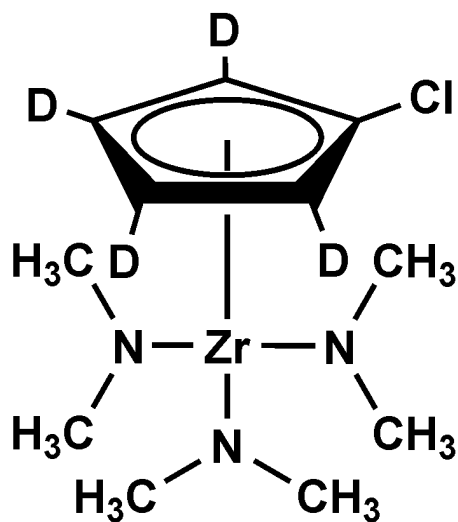
[0251] [화학식 9-1]



[0252]

[0253]

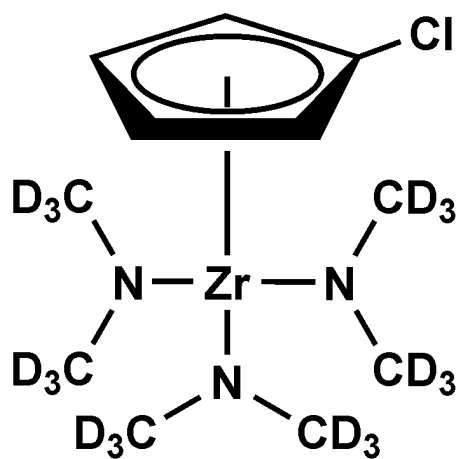
[화학식 9-2]



[0254]

[0255]

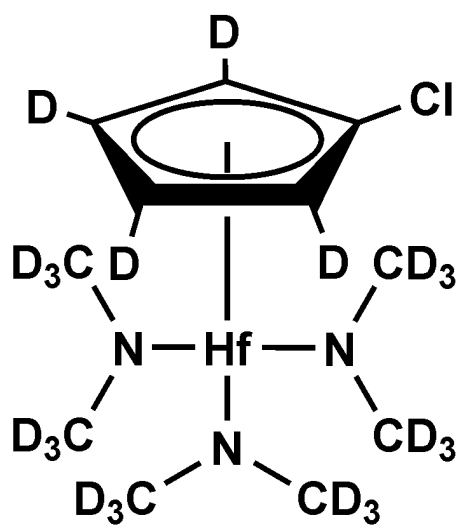
[화학식 9-3]



[0256]

[0257]

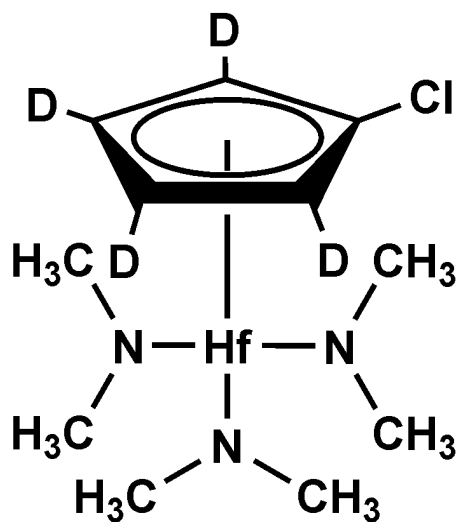
[화학식 9-4]



[0258]

[0259]

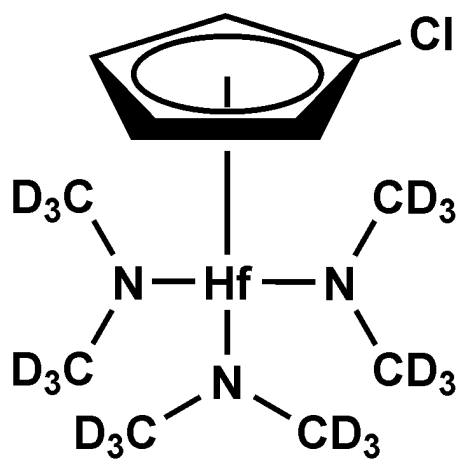
[화학식 9-5]



[0260]

[0261]

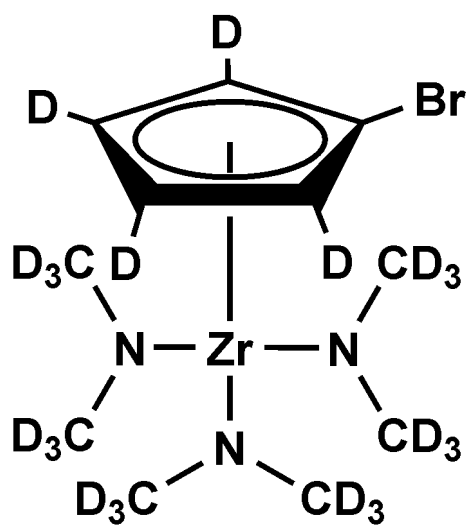
[화학식 9-6]



[0262]

[0263]

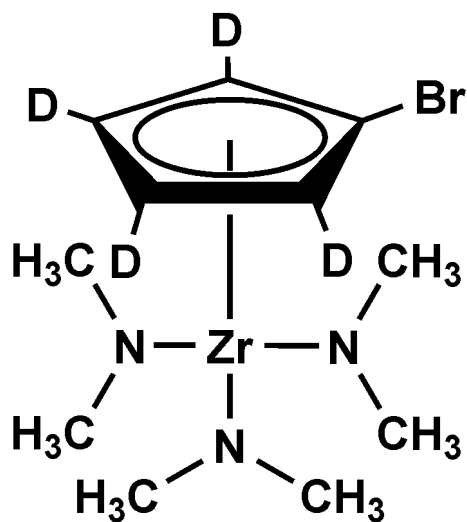
[화학식 9-7]



[0264]

[0265]

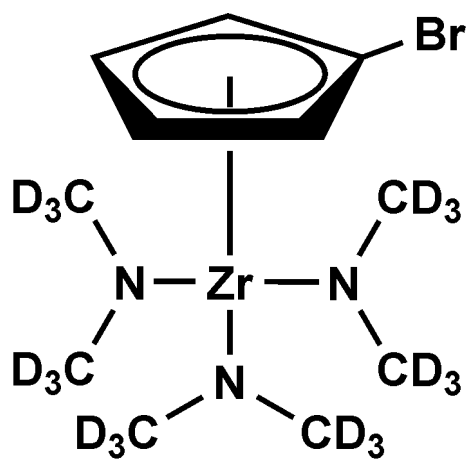
[화학식 9-8]



[0266]

[0267]

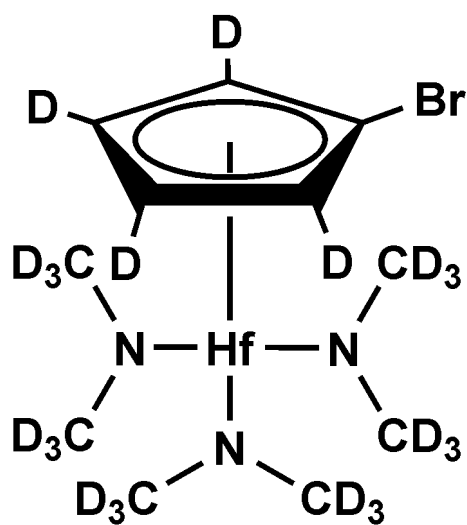
[화학식 9-9]



[0268]

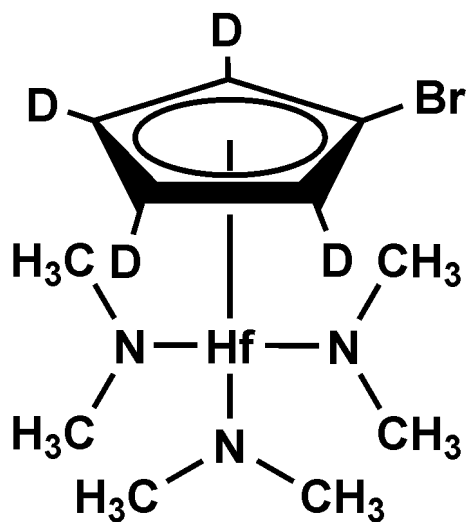
[0269]

[화학식 9-10]



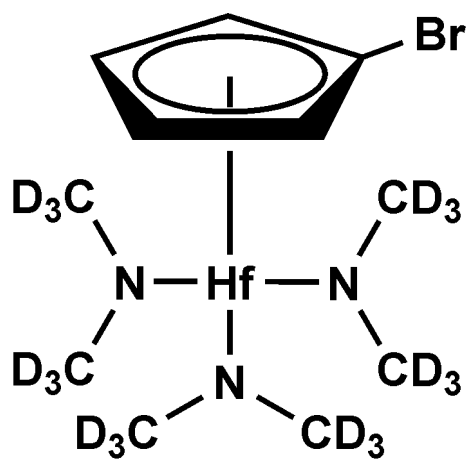
[0270]

[0271] [화학식 9-11]



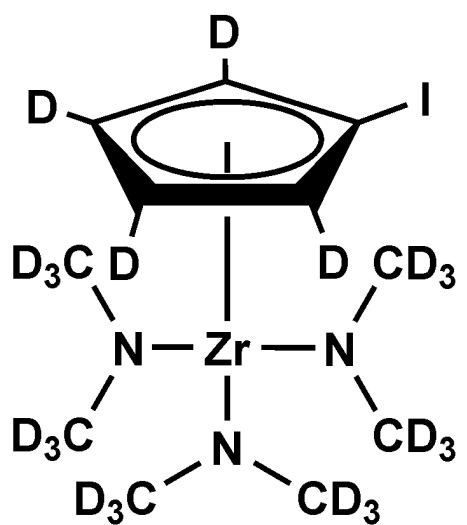
[0272]

[0273] [화학식 9-12]



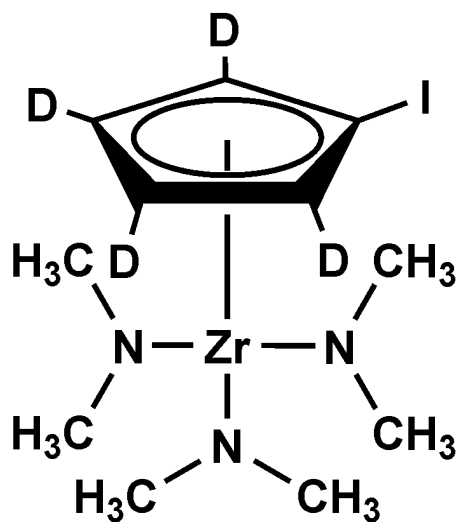
[0274]

[0275] [화학식 9-13]



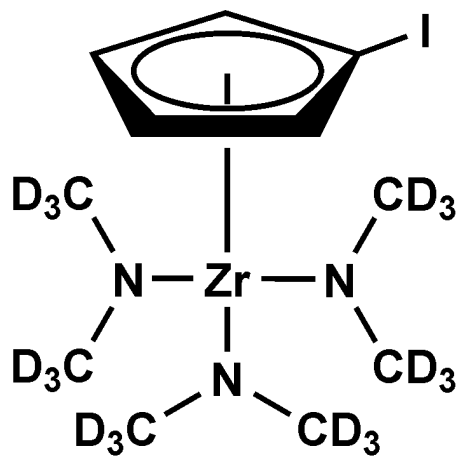
[0276]

[0277] [화학식 9-14]



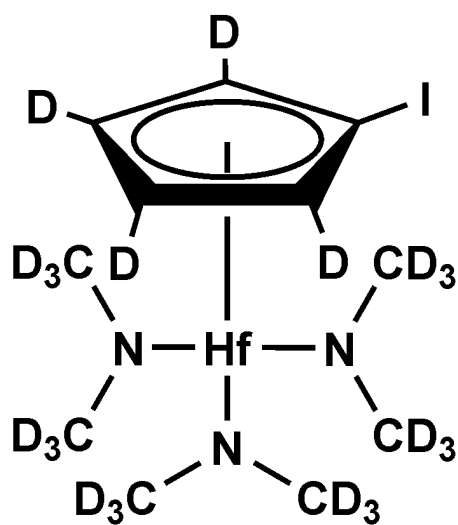
[0278]

[0279] [화학식 9-15]



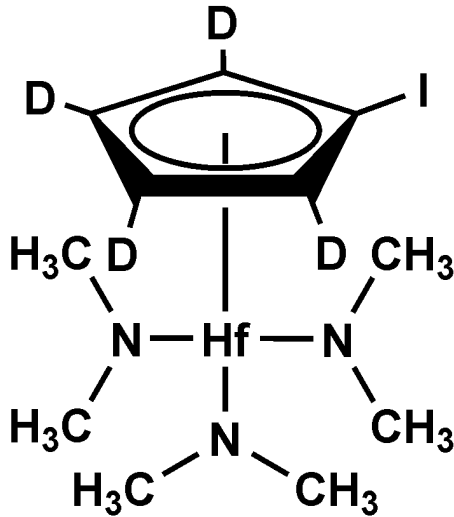
[0280]

[0281] [화학식 9-16]



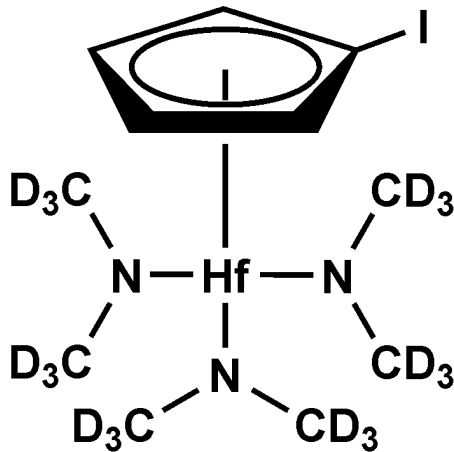
[0282]

[0283] [화학식 9-17]



[0284]

[0285] [화학식 9-18]



[0286]

[0287] 다른 일 구현예는 상기 금속 산화물 박막 전구체를 기판 상에 공급하여 상기 기판의 표면 상에 상기 금속 산화물 박막 전구체를 흡착시키는 제1 단계; 산소 함유 가스, 질소 함유 가스 및 플라즈마 중 적어도 하나 이상을 공급하여 상기 금속 산화물 박막 전구체와 반응시켜 상기 기판 상에 금속 산화물 박막을 형성하는 제2 단계; 및 상기 제1 단계 및 제2 단계를 순차적으로 반복하는 제3 단계를 포함하는 금속 산화물 박막 형성 방법을 제공한다.

[0288] 상기 산소 함유 가스는 수증기(H_2O), 산소(O_2), 오존(O_3), 과산화수소(H_2O_2), 아산화질소(N_2O) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0289] 상기 질소 함유 가스는 질소(N_2), 암모니아(NH_3), 하이드라진(N_2H_4), 아산화질소(N_2O) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0290] 상기 금속 산화물 박막 형성 방법은 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition; ALD) 또는 유기 금속 화학 증착법(Metal Organic Chemical Vapor Deposition; MOCVD)을 포함할 수 있다.

[0291] 또 다른 일 구현예는 상기 금속 산화물 박막 형성 방법으로 형성된 금속 산화물 박막을 포함하는 반도체 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0293] 일 구현예에 따른 금속 산화물 박막 전구체는 상온에서 액체 상태로 존재하여 보관 및 취급이 용이할 뿐만 아니

라, 휘발성이 높아 증착 속도가 빠르고 용이하고, 또 뛰어난 열적 안정성으로 높은 결정성 박막 성장이 우수해 높은 반응성을 가져 이를 전구체로 하여 제조된 박막은 순도가 높고 물리적, 전기적 특성이 매우 우수하다.

[0294] 따라서, 일 구현예에 따른 금속 산화물 박막 전구체를 이용하여 금속 산화물 박막을 형성하면 누설 전류 특성을 개선시킬 수 있고, 이를 캐퍼시터 금속 산화물 박막(유전막)에 적용하면 캐패시턴스를 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0296] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막 전구체를 각각 이용하여 금속 산화물 박막(ZrO_2)을 형성하는 단계를 반복함에 따른 상기 금속 산화물 박막의 두께 변화를 나타낸 그래프이다.

도 2는 실시예 1 및 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막 전구체를 각각 이용하여 형성된 금속 산화물 박막(ZrO_2)의 결정화도를 나타내는 그래프이다.

도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막 전구체를 각각 이용하여 형성된 금속 산화물 박막(ZrO_2)의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 그래프이다.

도 4는 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막 전구체를 이용하여 형성된 금속 산화물 박막(ZrO_2)의 조성을 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 1에 따른 금속 산화물 박막 전구체를 이용하여 형성된 금속 산화물 박막(ZrO_2)의 조성을 나타낸 그래프이다.

도 6은 MIM(Metal-Insulator-Metal) 구조로 구성된 DRAM 커패시터 구조를 나타낸 모식도이다.

도 7은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막 전구체를 각각 이용하여 형성된 금속 산화물 박막(ZrO_2)의 유전상수 및 누설전류 밀도 그래프이다.

도 8은 실시예 2 및 비교예 2에 따른 금속 산화물 박막 전구체를 각각 이용하여 형성된 금속 산화물 박막(HfO_2)의 결정화도를 나타내는 그래프이다.

도 9는 실시예 2 및 비교예 2에 따른 금속 산화물 박막 전구체를 각각 이용하여 형성된 금속 산화물 박막(HfO_2)의 공정 온도에 따른 유전상수 변화를 나타낸 그래프이다.

도 10은 실시예 2 및 비교예 2에 따른 금속 산화물 박막 전구체를 각각 이용하여 형성된 금속 산화물 박막(HfO_2)의 공정 온도에 따른 누설전류 밀도 변화를 나타낸 그래프이다.

도 11은 실시예 2 및 비교예 2에 따른 금속 산화물 박막 전구체를 각각 이용하여 형성된 금속 산화물 박막(HfO_2)의 유전상수에 따른 누설전류 밀도 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0297] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0298] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, NH_2 , C1 내지 C4 아민기, 니트로기, C1 내지 C4 실릴기, C1 내지 C4 알킬기, C1 내지 C4 알킬실릴기, C1 내지 C4 알콕시기, 플루오로기, C1 내지 C4 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.

[0299] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"이란 별도의 정의가 없는 한, 지방족 탄화수소기를 의미한다. 알킬기는 어떠한 이중결합이나 삼중결합을 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기"일 수 있다.

[0300] 상기 알킬기는 C1 내지 C30 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로 알킬기는 C1 내지 C20 알킬기, C1 내지 C10 알킬기, C1 내지 C6 알킬기 또는 C1 내지 C4 알킬기일 수도 있다. 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 알킬쇄에 1개 내지 4개의 탄소원자가 포함되는 것을 의미하며, 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택됨을 나타낸다.

[0301] 상기 알킬기는 구체적인 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 의미한다.

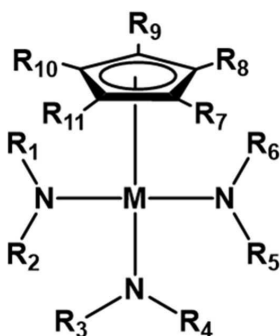
[0302] 본 명세서에서 "헤테로알킬기(heteroalkyl group)"는 알킬기를 치환기로 가지는 헤테로기를 의미하는 개념으로서, 알콕시기 등을 포함할 수 있고, 예컨대 $*-X^1R(X^1$ 은 산소 원자 또는 황 원자이고, R은 중수소로 치환 또는 비치환된 알킬기임) 또는 $*-X^2R'R''(X^2$ 은 붕소 원자, 질소 원자 또는 인 원자이고, R' 및 R''은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 중수소로 치환 또는 비치환된 알킬기이되, 적어도 하나 이상은 반드시 중수소로 치환 또는 비치환된 알킬기임)로 표시될 수 있다.

[0303] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다(comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다. 또한, 본 명세서에서, 어떤 막이 다른 막 또는 기판 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 막 또는 기판 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제3의 막이 개재될 수도 있다는 것을 의미한다.

[0304] 이하에서 일 구현예에 따른 금속 산화물 박막 전구체를 설명한다.

[0305] 일 구현예에 따른 금속 산화물 박막 전구체는 하기 화학식 1로 표시된다.

[0306] [화학식 1]



[0307]

[0308] 상기 화학식 1에서,

[0309] M은 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 또는 하프늄(Hf)이고,

[0310] R^1 내지 R^6 는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알케닐기 또는 치환 또는 비치환된 실릴기이고,

[0311] R^7 내지 R^{11} 은 각각 독립적으로 다른 수소, 중수소, 할로젠 원소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C6 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 헤테로알킬기 또는 치환 또는 비치환된 실릴기이되, 단 R^7 내지 R^{11} 중 적어도 하나 이상은 반드시 중수소이거나, R^1 내지 R^6 중 적어도 하나 이상은 반드시 중수소를 포함한다.

[0312] 예컨대, 상기 R^1 내지 R^6 중 적어도 하나는 상기 R^7 내지 R^{11} 중 적어도 하나와 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다.

[0313] 예컨대, 상기 R^1 및 R^2 는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다.

[0314] 예컨대, 상기 R^2 및 R^3 은 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다. 예컨대, 상기 R^3 및 R^4 는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다.

[0315] 예컨대, 상기 R^4 및 R^5 는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다.

[0316] 예컨대, 상기 R^5 및 R^6 은 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다.

- [0317] 예컨대, 상기 R^1 및 R^2 중 적어도 하나와 상기 R^3 및 R^4 중 적어도 하나는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다.
- [0318] 예컨대, 상기 R^3 및 R^4 중 적어도 하나와 상기 R^5 및 R^6 중 적어도 하나는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다.
- [0319] 예컨대, 상기 R^1 및 R^2 중 적어도 하나와 상기 R^5 및 R^6 중 적어도 하나는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다. 본 발명자들은 유기금속 화학 기상 증착법(MOCVD) 및/또는 원자층 증착법(ALD)에 의하여 우수한 박막 특성, 얇은 두께, 충분한 단차피복성을 확보할 수 있으며, 휘발성이 높고 실온에서 액체 상태로 존재하며 열적으로 안정한 중수소가 함유된 단일 유기금속 전구체 화합물(금속 산화물 박막 전구체)을 개발하고, 나아가 상기 유기 금속 전구체 화합물을 이용하여 유기금속 화학 증착법(MOCVD, Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 또는 원자층 증착법(ALD, Atomic Layer Deposition)을 통하여 금속 산화물 박막을 형성하는 박막 증착 방법(금속 산화물 박막 형성 방법)까지 완성하기에 이르렀다.
- [0320] 상기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체는 방향족성 고리화합물인 사이클로펜타디에닐기를 포함함으로써 금속과 아미드기(amide group)들 간의 결합력이 강해져 안정해진다. 이로써 일 구현예에 따른 금속 산화물 박막 전구체는 종래의 방향족성 고리화합물을 포함하지 않고 아미드기들만을 포함하는 금속전구체에 비하여 열 안정성이 강해져 열분해 온도가 증가할 수 있다.
- [0321] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체는 중심 금속 원자가 높은 증기압을 유발할 수 있는 3개의 아미드기와 결합되어 있어 높은 증기압을 나타낼 수 있다. 이 외에도, 상기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체는 증착 시 부산물로 HCl과 같은 부식성 생성물을 형성하지 않아 장치의 부식을 방지할 수 있다.
- [0322] 나아가, 상기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체는 상기 사이클로펜타디에닐기를 구성하는 5개의 탄소 중 적어도 하나 이상이 반드시 중수소(및/또는 할로젠 원소)로 치환되어 있거나 상기 아미드기에 치환된 알킬기, 알케닐기 또는 실릴기가 반드시 중수소로 치환되어 있어 화합물의 중성자 수가 바뀌게 되어 질량 변화가 생기고, 이로 인해 다른 동위원소와는 다르게 매우 안정한 특성을 보이게 된다. 또한, 상기 중수소로 동위원소인 수소를 치환할 경우 원자를 포함한 진동에너지가 달라지고 동위원소 효과로 인해 열적 안정성이 상승하고, 누설전류가 감소하는 결과를 나타낸다. 이는 후술하는 공정에서의 금속 산화물 박막 전구체의 열분해 온도를 상승시키고 공정온도 process window 를 넓히는 역할을 하여 공정 온도를 높이 설정할 수 있으며, 금속 산화물 박막의 결정화도 및 고율전율을 갖는 결정상 형성에 영향을 주어 금속 산화물 박막(유전막)의 유전상수를 상승시키는 결과를 야기한다. 이러한 유전상수의 상승 및 누설전류의 감소는 궁극적으로 정전 용량을 증가시켜 커패시터의 성능 향상을 유도하게 된다.
- [0323] 상기 화학식 1에서, R^7 내지 R^{11} 중 적어도 하나 이상은 반드시 중수소이거나, 및/또는 R^1 내지 R^6 중 적어도 하나 이상은 반드시 중수소를 포함할 경우, 수소로 치환된 재료와 비교하여 전자 수는 동일하나 분자량이 증가하여 끓는점이 증가하게 된다. 실제로 중수소로 치환된 사이클로펜타다이에닐 트리스(디메틸아미노) 지르코늄(cyclopentadienyl tris(dimethylamino) zirconium) 재료의 경우 0.1 torr에서 90℃의 끓는점을 가지며, 이는 수소로 치환된 재료에 비해 끓는점이 약 7℃ 증가된 것이다. 뿐만 아니라 중수소로 치환된 사이클로펜타다이에닐 트리스(디메틸아미노) 하프늄(cyclopentadienyl tris(dimethylamino) hafnium) 재료의 경우에서도 0.1 torr에서 88℃의 끓는점을 가지며, 이는 수소로 치환된 재료에 비해 끓는점이 약 4℃ 증가된 것이다. 이러한 특성에 비추어 볼 때, 중수소가 치환된 재료는 수소로 치환된 재료와 비교하여 상대적으로 높은 온도에서 ZrO_2 , HfO_2 생성이 되고, 높은 온도에서 생성된 ZrO_2 , HfO_2 의 결정화도는 재료의 결정이 제자리를 찾는 용이성에 기인하기 때문에, 상기 높은 온도에서 생성된 ZrO_2 , HfO_2 는 결정화도가 증가하며, 이렇게 증가된 결정화도는 유전상수(dielectric constant) 증가를 유도하게 된다. 결국, 일 구현예에 따른 금속 산화물 박막 전구체를 이용하면 높은 캐패시턴스(capacitance)를 낼 수 있다.
- [0324] 예컨대, 상기 R^7 내지 R^{11} 중 적어도 둘 이상, 예컨대 셋 이상, 예컨대 넷 이상은 반드시 중수소일 수 있다.
- [0325] 예컨대, 상기 R^7 내지 R^{11} 은 모두 중수소일 수 있다. 이 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체를 이용하여 형성된 금속 산화물 박막 결정상 중 유전상수가 큰 tetragonal 상으로의 결정화가 더욱 용이하게

일어날 수 있고, 이로 인해 정전 용량이 증가된 커패시터의 제공이 가능해질 수 있다.

[0326] 예컨대, 상기 R^1 내지 R^6 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기일 수도 있다. 상기 아미드기가 알킬아미드기, 예컨대 중수소로 치환된 알킬아미드기일 경우, 충분한 증기압을 형성할 수 있으므로 균일한 박막 형성에 유리할 수 있다.

[0327] 예컨대, 상기 R^1 내지 R^6 중 적어도 하나 이상은 중수소로 치환된 C1 내지 C6 알킬기일 수 있다.

[0328] 예컨대, 상기 R^6 및 R^8 은 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다.

[0329] 예컨대, 상기 R^3 및 R^4 는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다.

[0330] 예컨대, 상기 R^4 및 R^5 는 서로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있다.

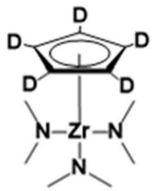
[0331] 예컨대, 상기 R^7 내지 R^{11} 중 적어도 둘 이상은 반드시 중수소일 수 있다.

[0332] 예컨대, 상기 R^7 내지 R^{11} 중 적어도 하나 이상은 할로겐 원소일 수 있다.

[0333] 예컨대, 상기 M은 Hf일 수 있으며, 이 경우 원자층 증착법에 적용 시 공정 속도를 더욱 증가시킬 수 있다.

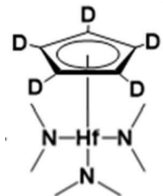
[0334] 예컨대, 상기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체는 하기 화학식 2-1 또는 화학식 2-2로 표시될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0335] [화학식 2-1]



[0336]

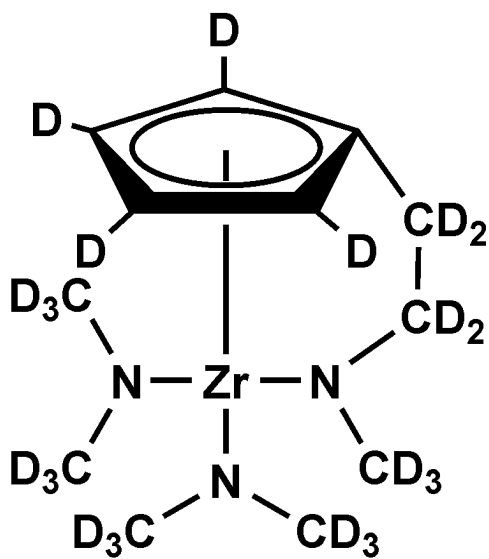
[0337] [화학식 2-2]



[0338]

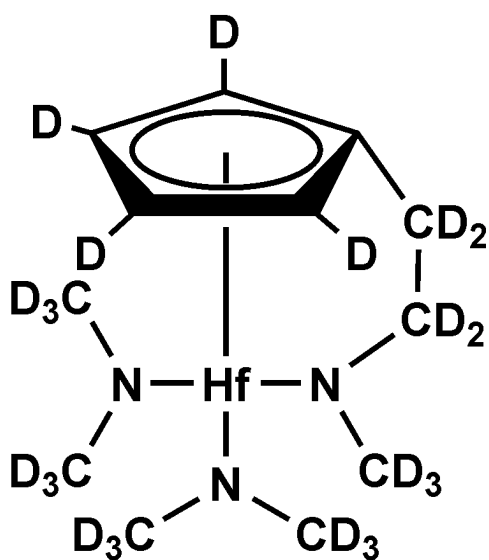
[0339] 상기 화학식 1은 하기 화학식 3-1 내지 화학식 3-18 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0340] [화학식 3-1]



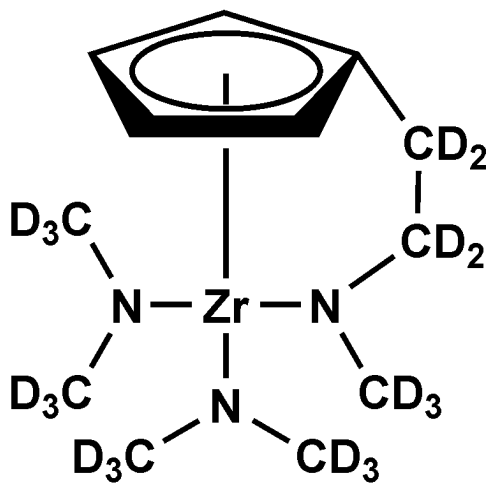
[0341]

[0342] [화학식 3-2]



[0343]

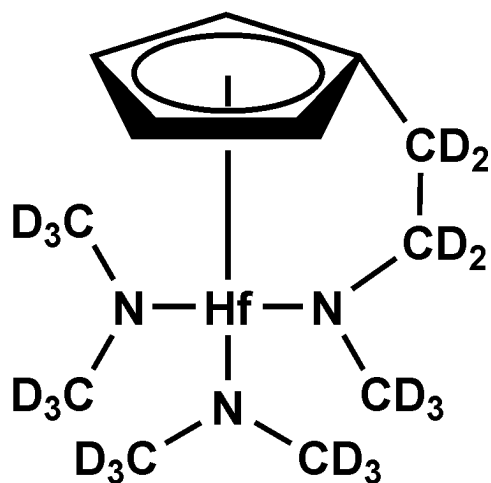
[0344] [화학식 3-3]



[0345]

[0346]

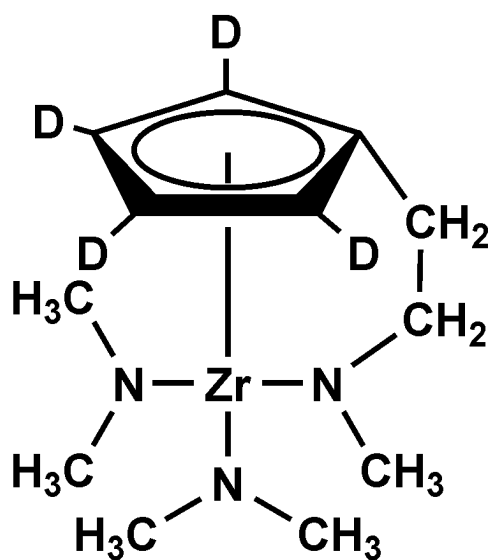
[화학식 3-4]



[0347]

[0348]

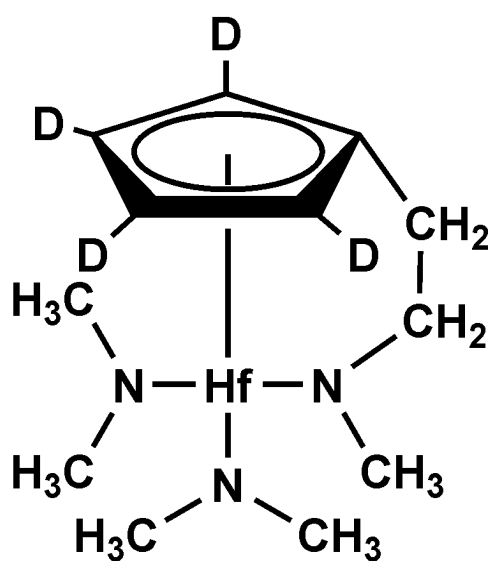
[화학식 3-5]



[0349]

[0350]

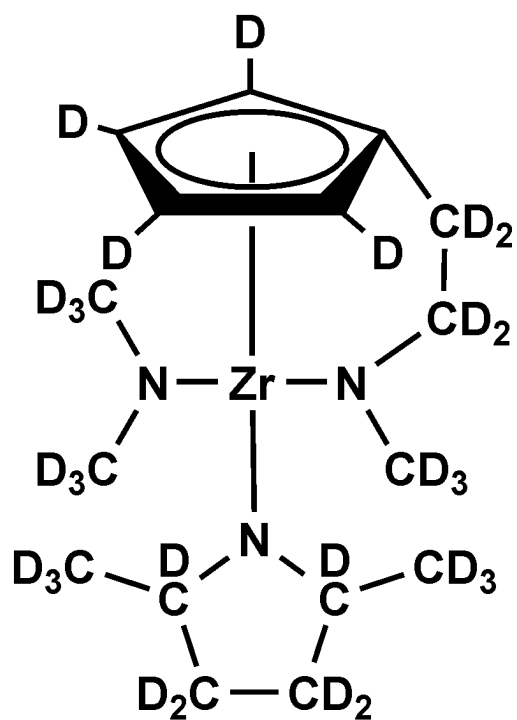
[화학식 3-6]



[0351]

[0352]

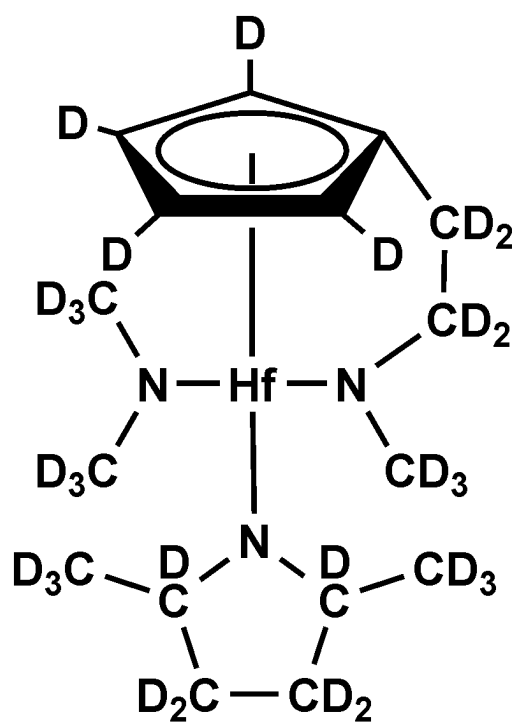
[화학식 3-7]



[0353]

[0354]

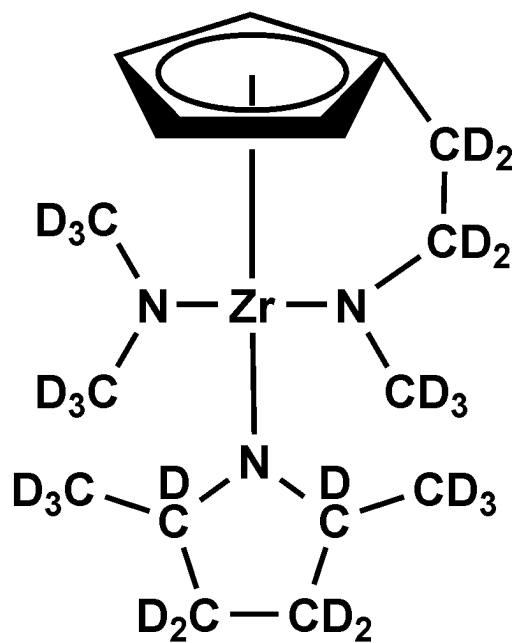
[화학식 3-8]



[0355]

[0356]

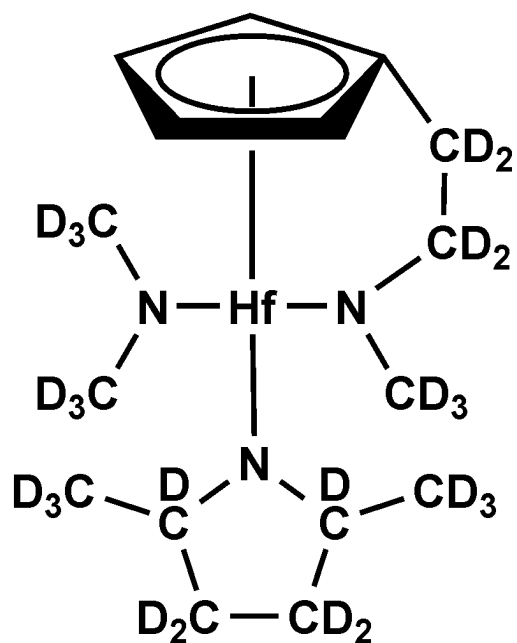
[화학식 3-9]



[0357]

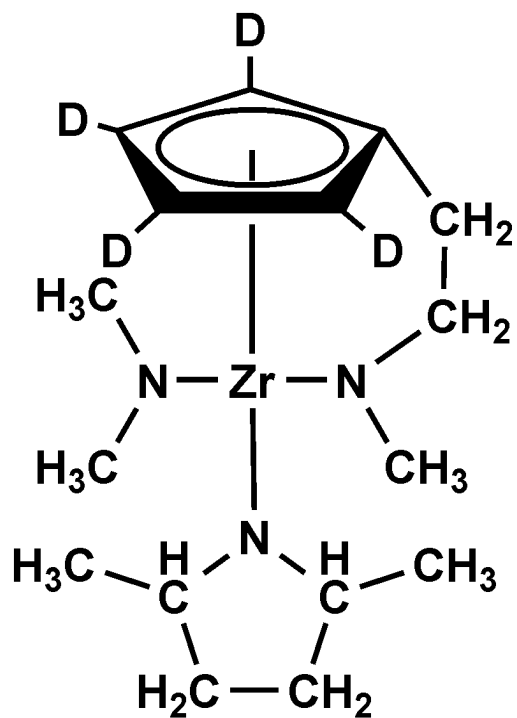
[0358]

[화학식 3-10]



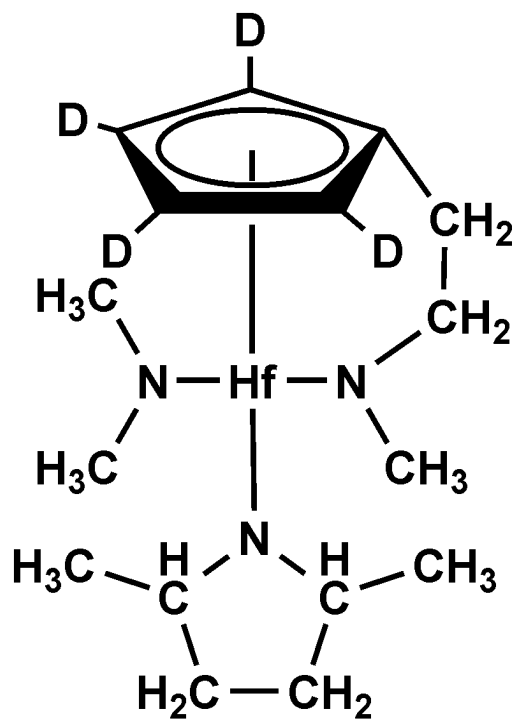
[0359]

[0360] [화학식 3-11]



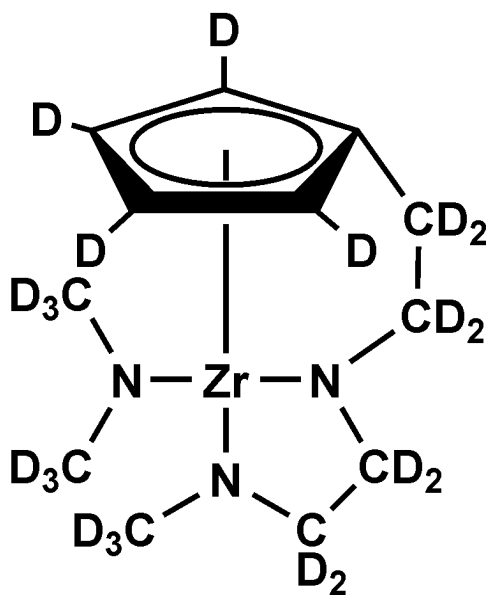
[0361]

[0362] [화학식 3-12]



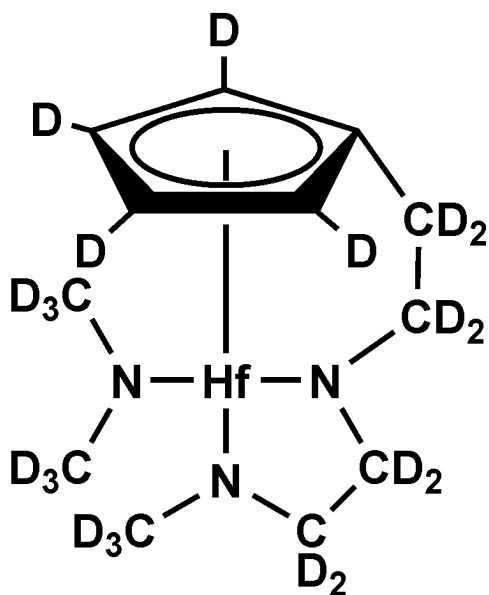
[0363]

[0364] [화학식 3-13]



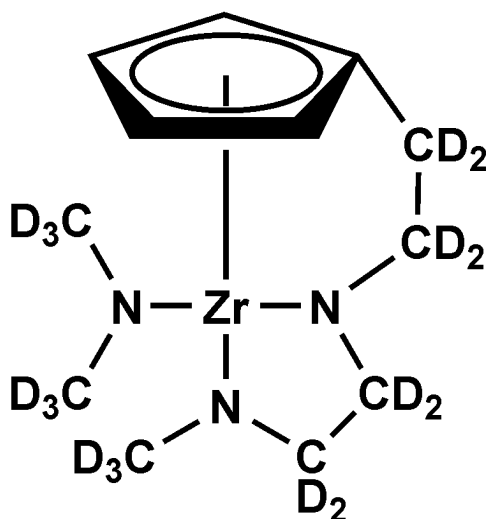
[0365]

[0366] [화학식 3-14]



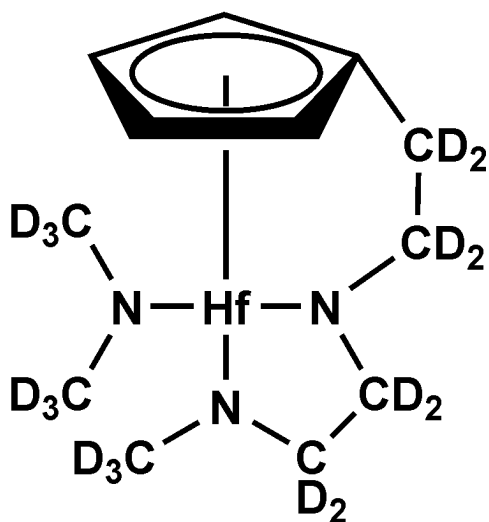
[0367]

[0368] [화학식 3-15]



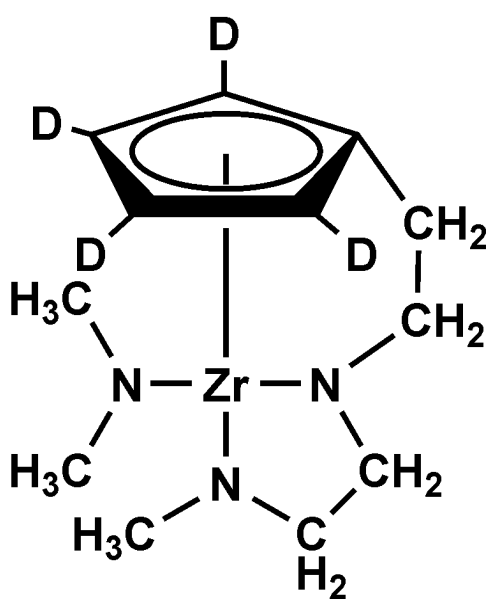
[0369]

[0370] [화학식 3-16]



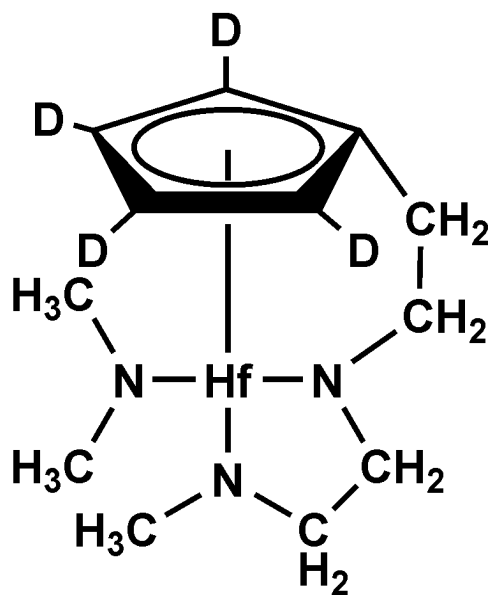
[0371]

[0372] [화학식 3-17]



[0373]

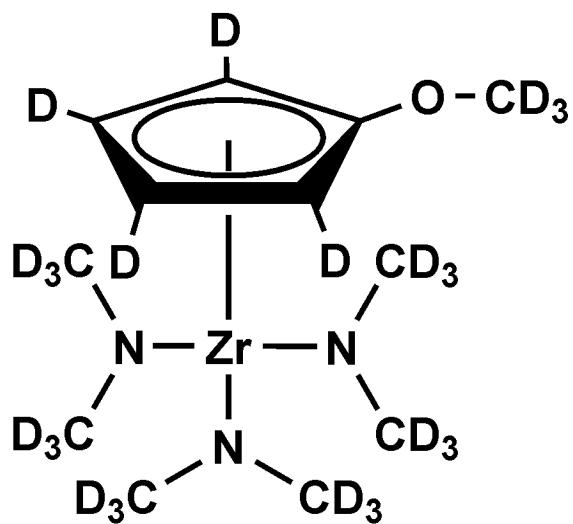
[0374] [화학식 3-18]



[0375]

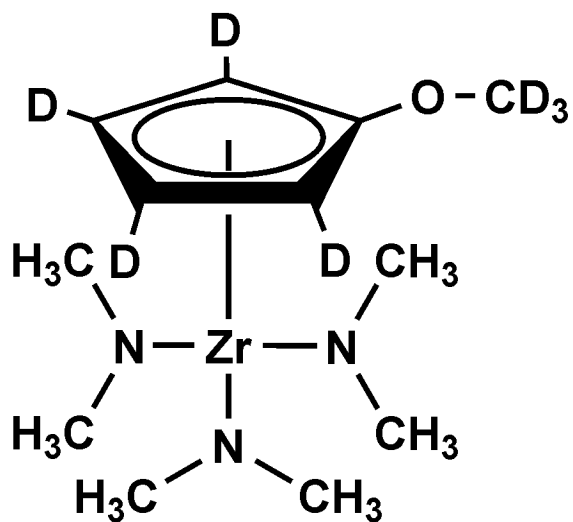
[0376] 상기 화학식 1은 하기 화학식 4-1 내지 화학식 4-24 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0377] [화학식 4-1]



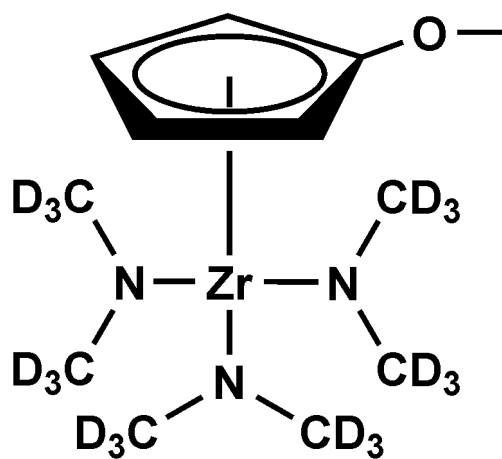
[0378]

[0379] [화학식 4-2]



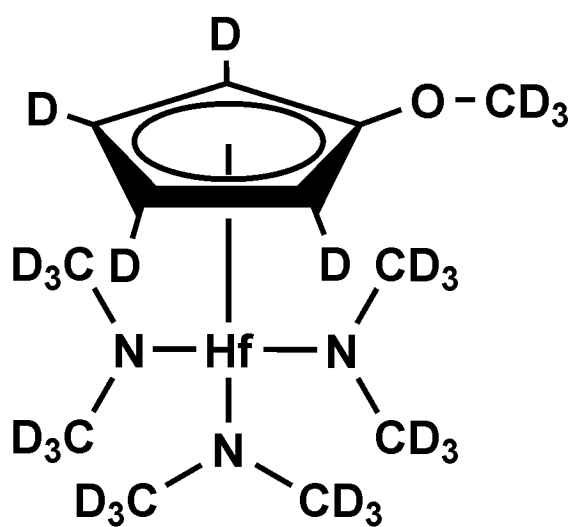
[0380]

[0381] [화학식 4-3]



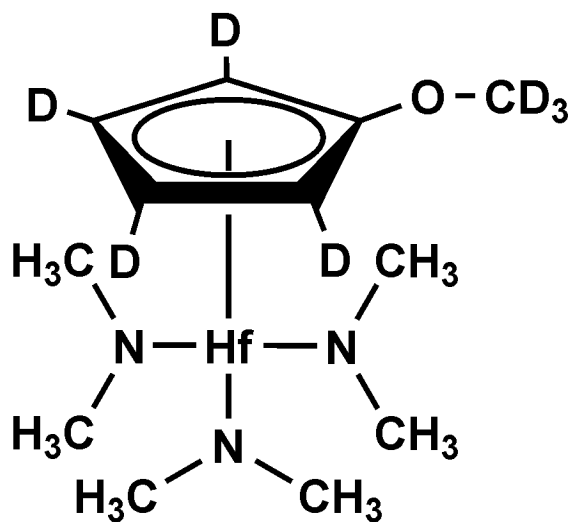
[0382]

[0383] [화학식 4-4]



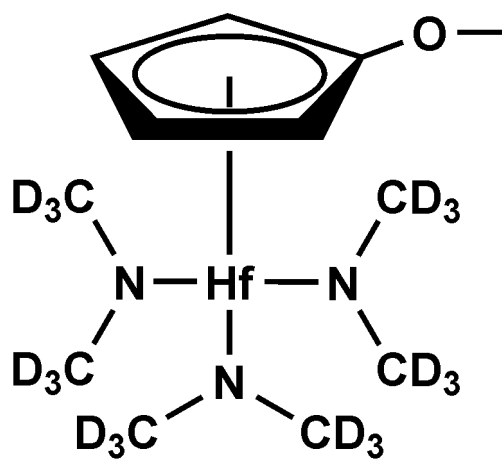
[0384]

[0385] [화학식 4-5]



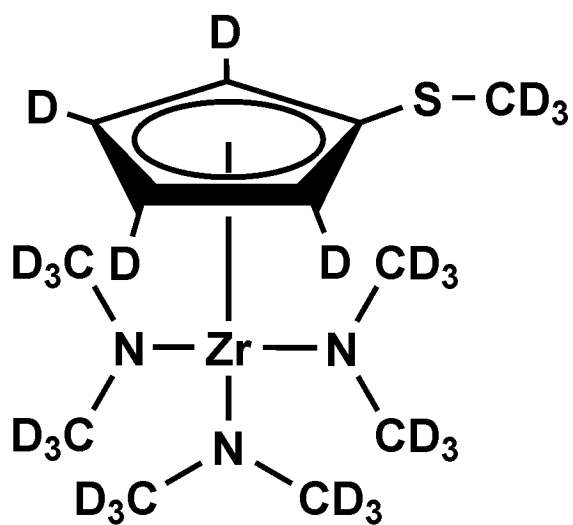
[0386]

[0387] [화학식 4-6]



[0388]

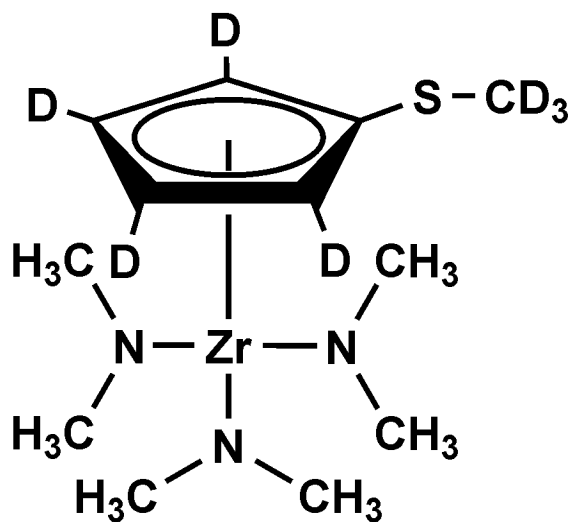
[0389] [화학식 4-7]



[0390]

[0391]

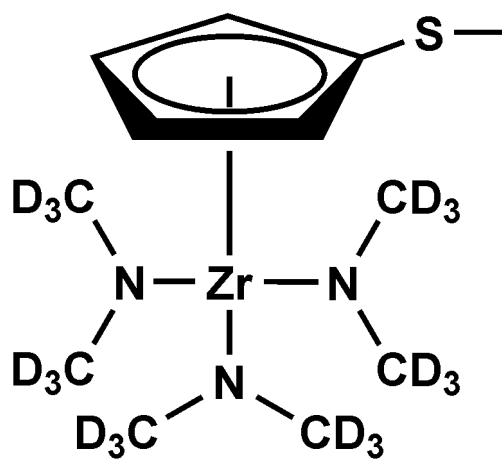
[화학식 4-8]



[0392]

[0393]

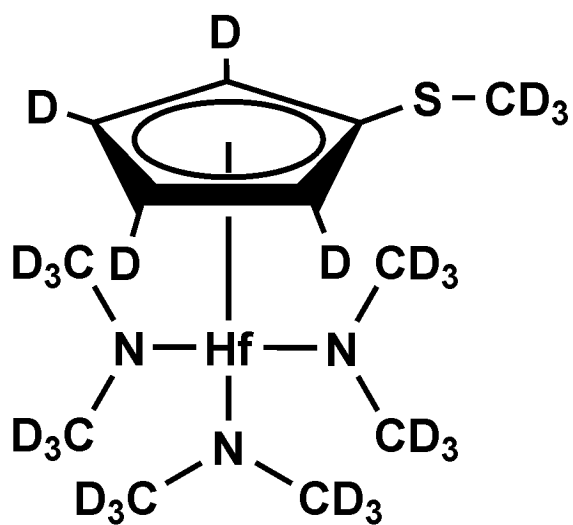
[화학식 4-9]



[0394]

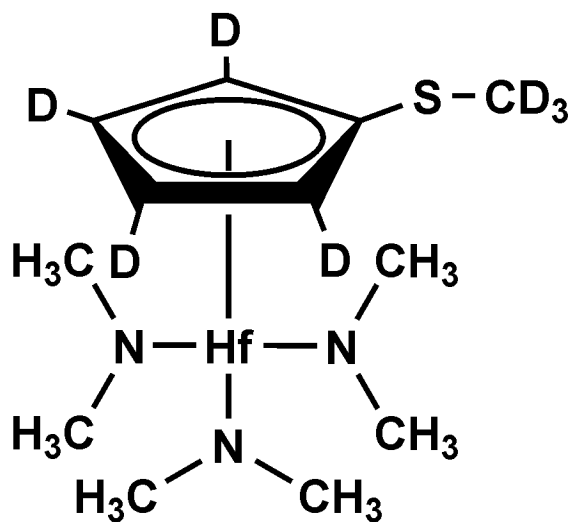
[0395]

[화학식 4-10]



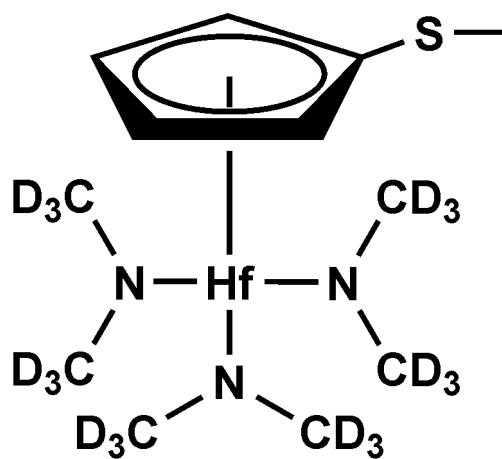
[0396]

[0397] [화학식 4-11]



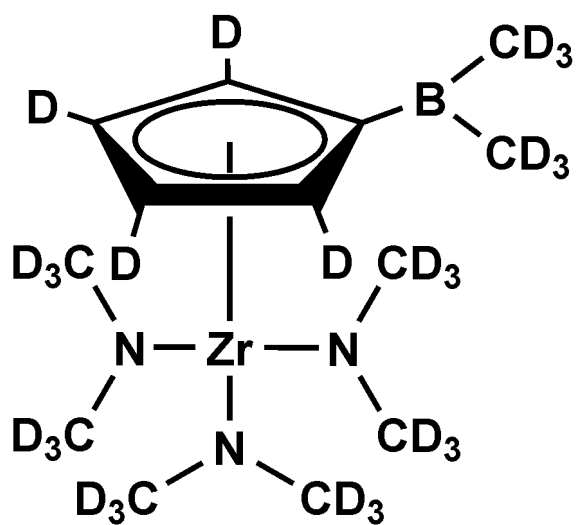
[0398]

[0399] [화학식 4-12]



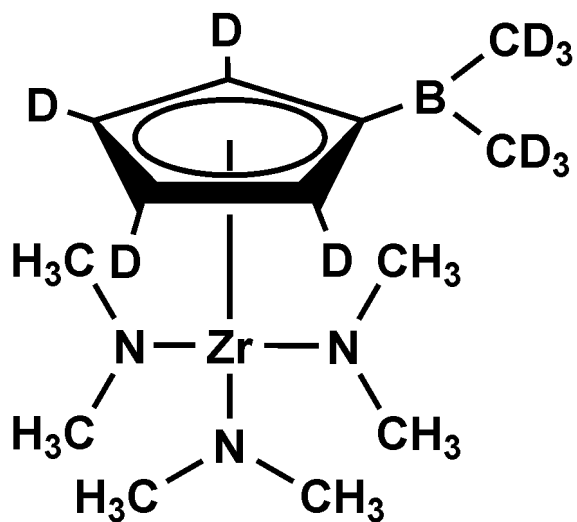
[0400]

[0401] [화학식 4-13]



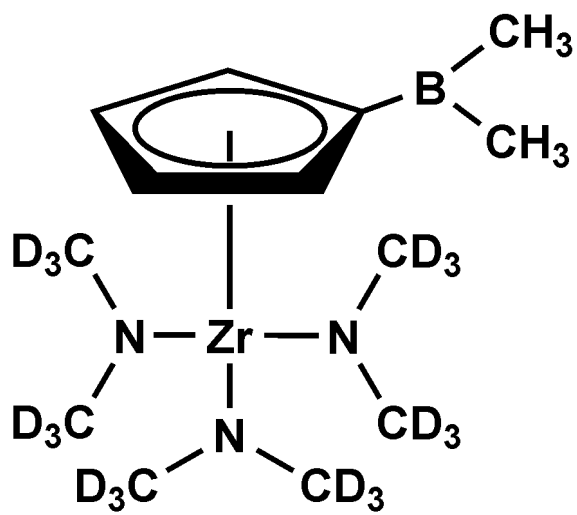
[0402]

[0403] [화학식 4-14]



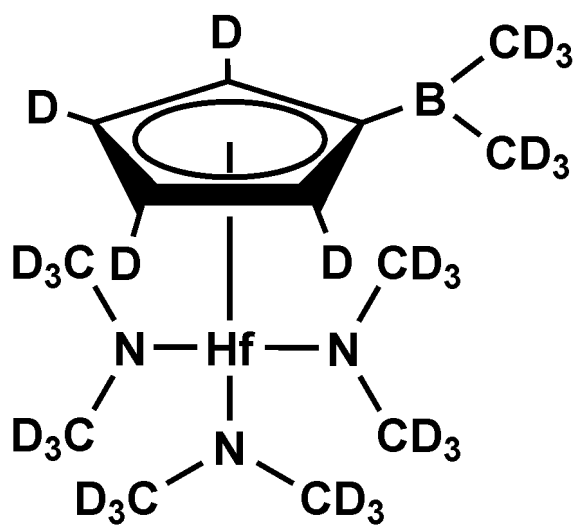
[0404]

[0405] [화학식 4-15]



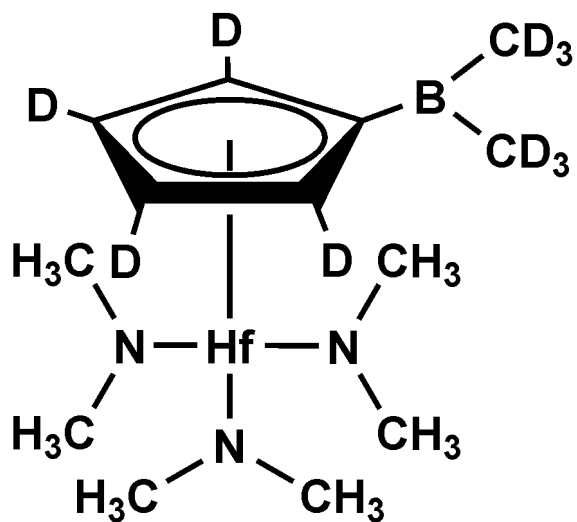
[0406]

[0407] [화학식 4-16]



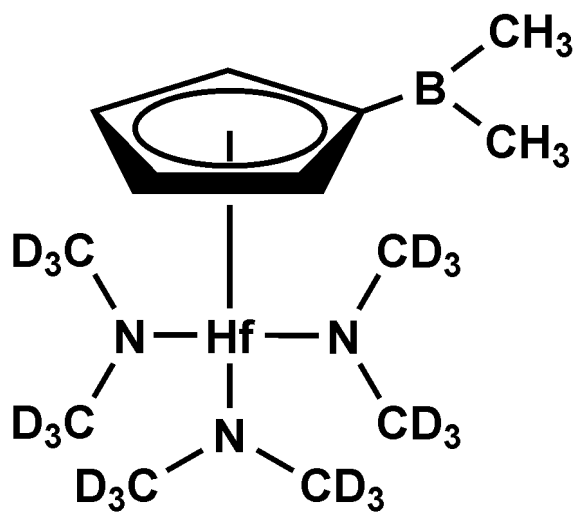
[0408]

[0409] [화학식 4-17]



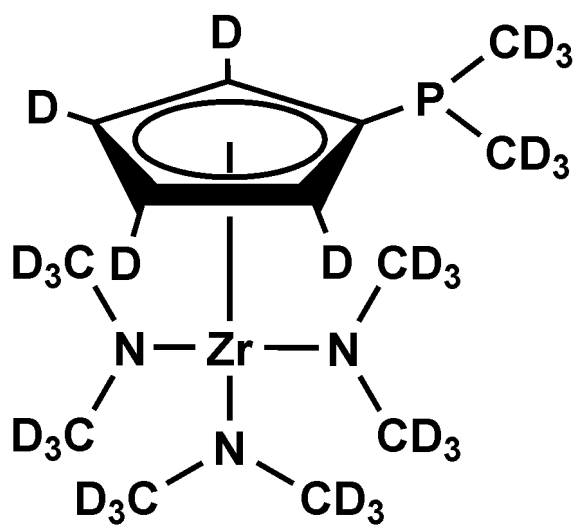
[0410]

[0411] [화학식 4-18]



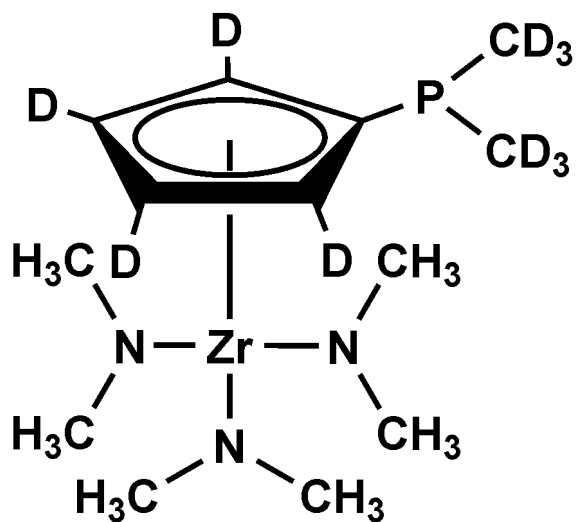
[0412]

[0413] [화학식 4-19]



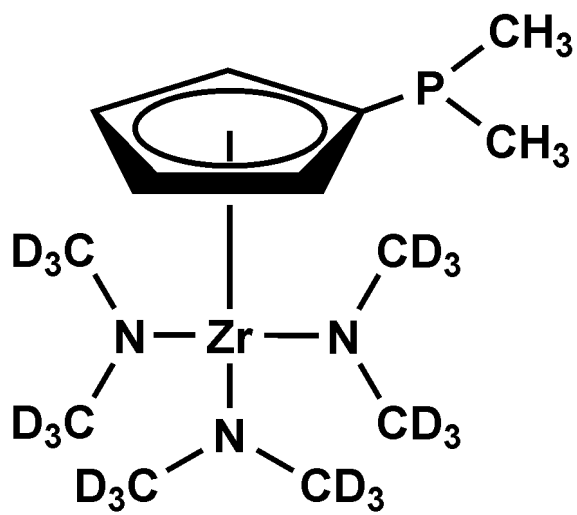
[0414]

[0415] [화학식 4-20]



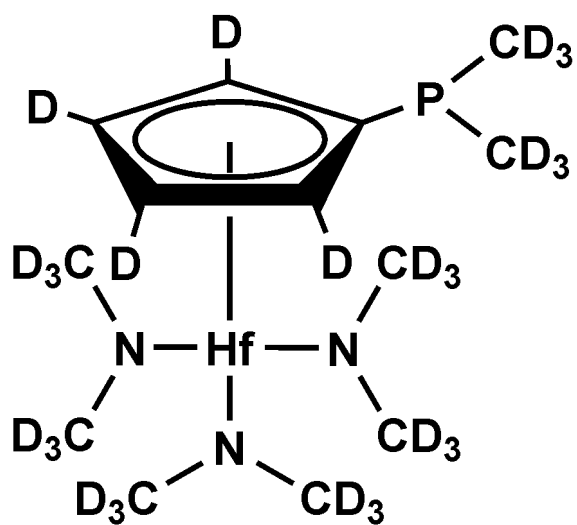
[0416]

[0417] [화학식 4-21]



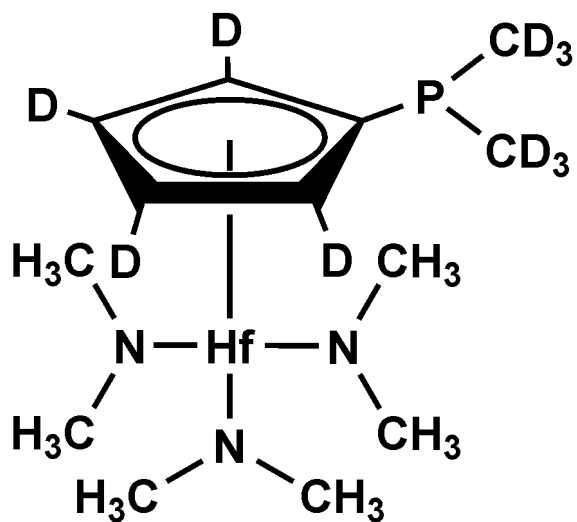
[0418]

[0419] [화학식 4-22]



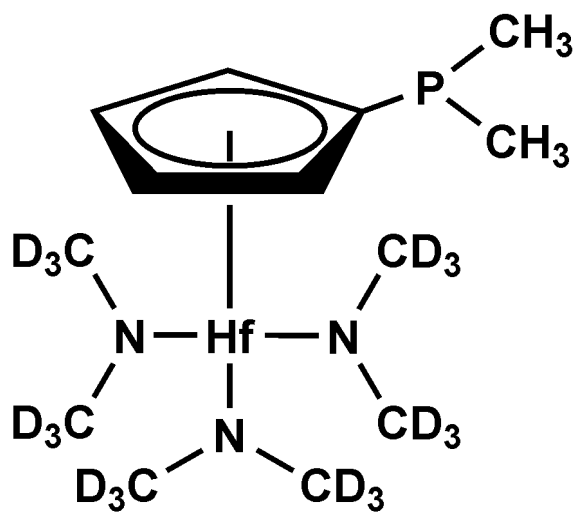
[0420]

[0421] [화학식 4-23]



[0422]

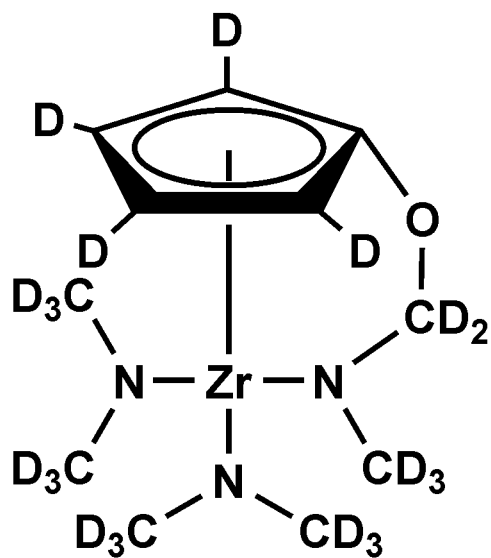
[0423] [화학식 4-24]



[0424]

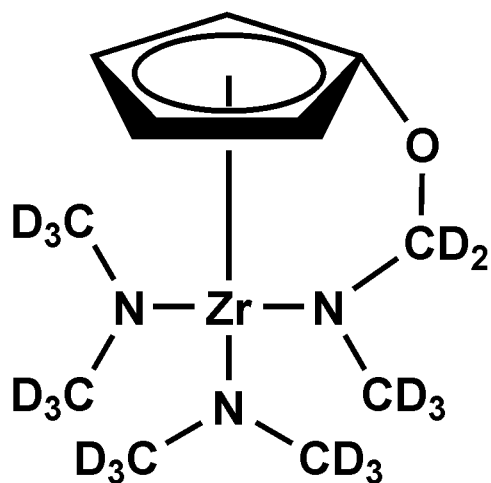
[0425] 상기 화학식 1은 하기 화학식 5-1 내지 화학식 5-15 중 어느 하나로 표시될수 있다.

[0426] [화학식 5-1]



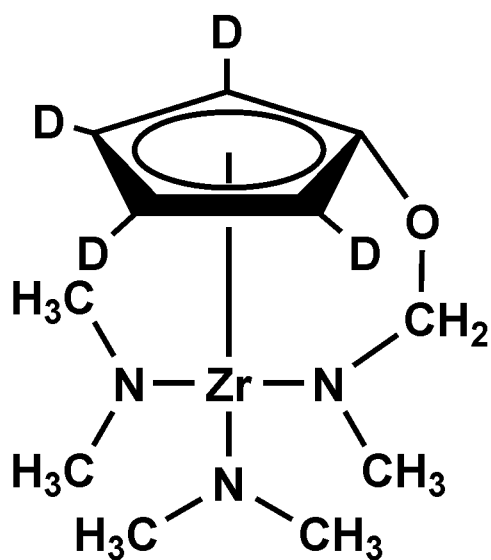
[0427]

[0428] [화학식 5-2]



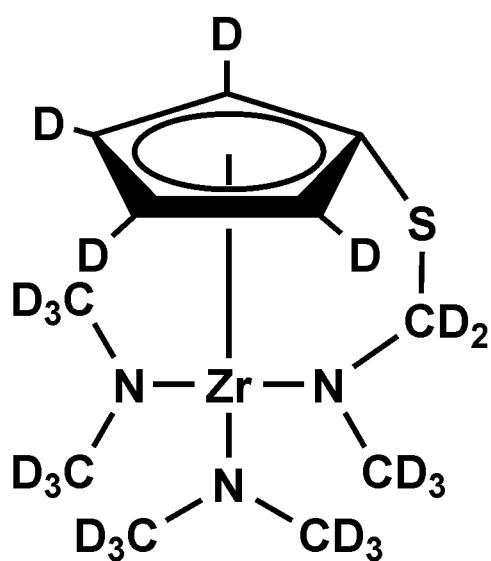
[0429]

[0430] [화학식 5-3]



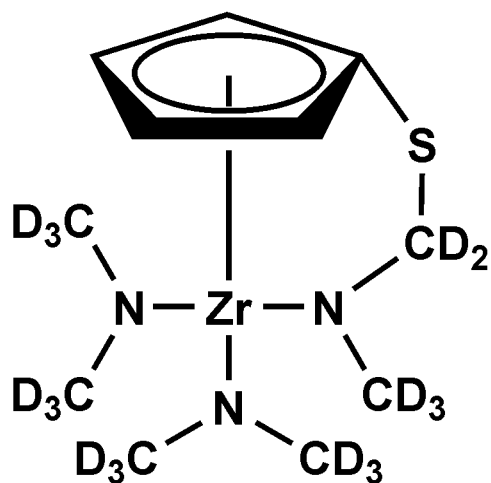
[0431]

[0432] [화학식 5-4]



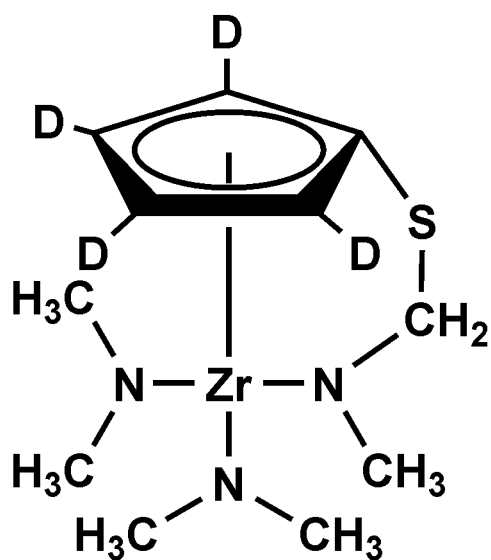
[0433]

[0434] [화학식 5-5]



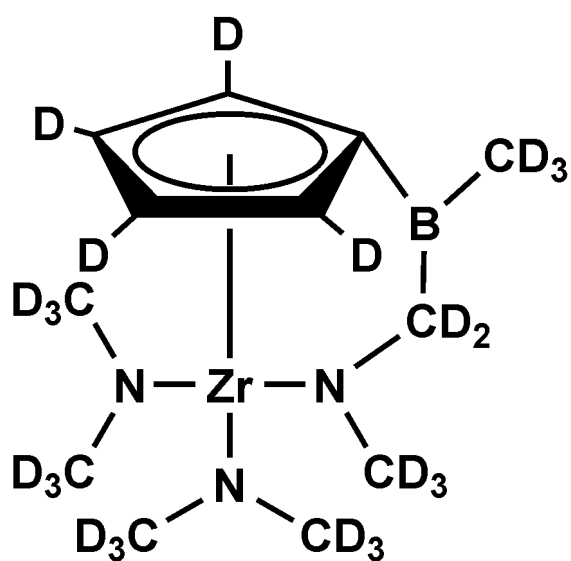
[0435]

[0436] [화학식 5-6]



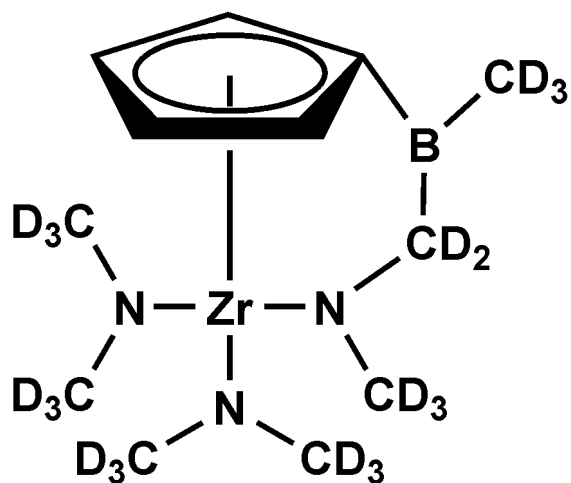
[0437]

[0438] [화학식 5-7]



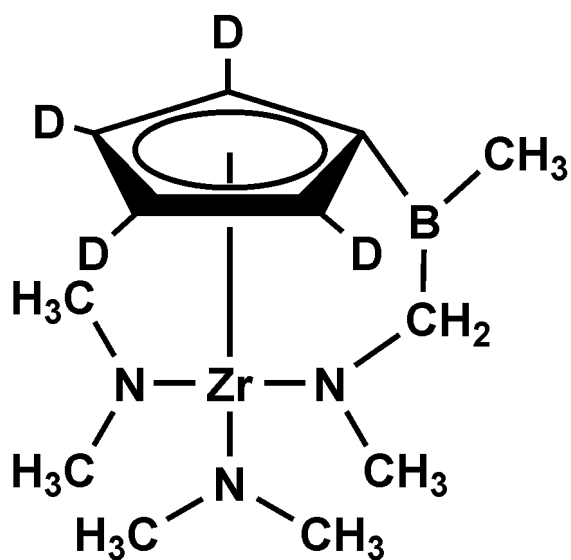
[0439]

[0440] [화학식 5-8]



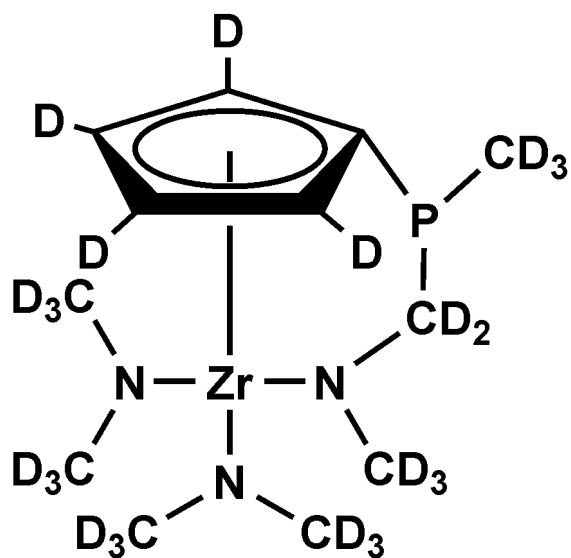
[0441]

[0442] [화학식 5-9]



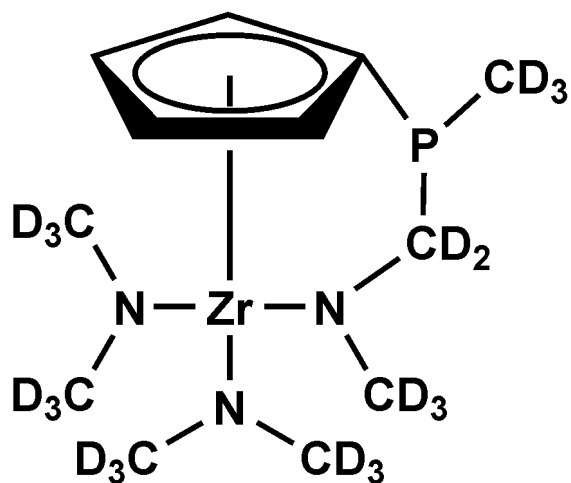
[0443]

[0444] [화학식 5-10]



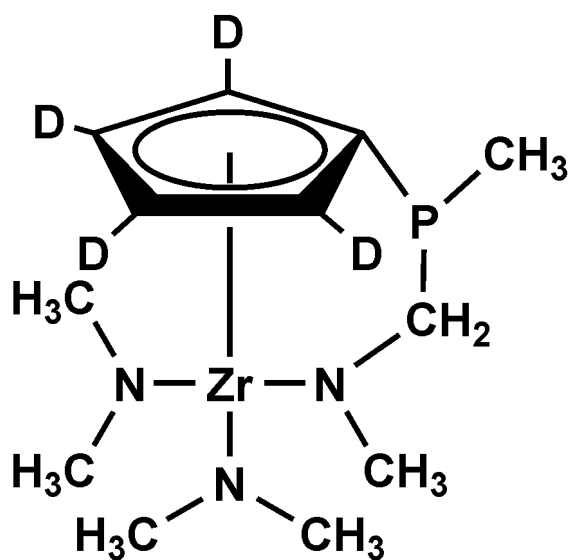
[0445]

[0446] [화학식 5-11]



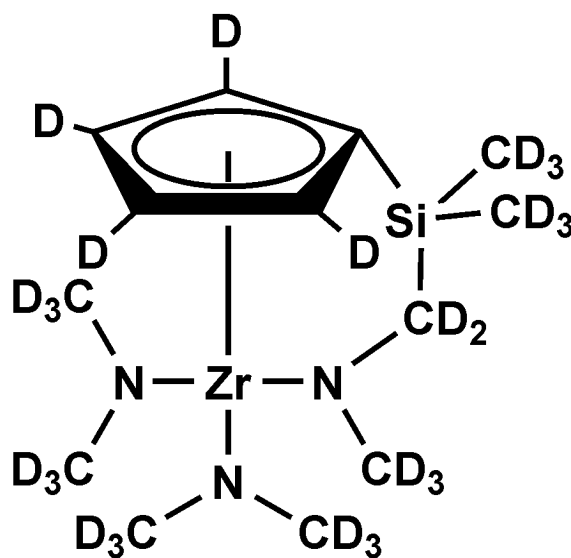
[0447]

[0448] [화학식 5-12]



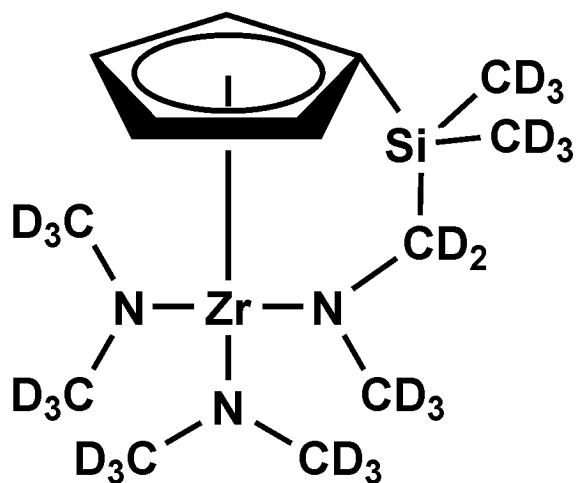
[0449]

[0450] [화학식 5-13]



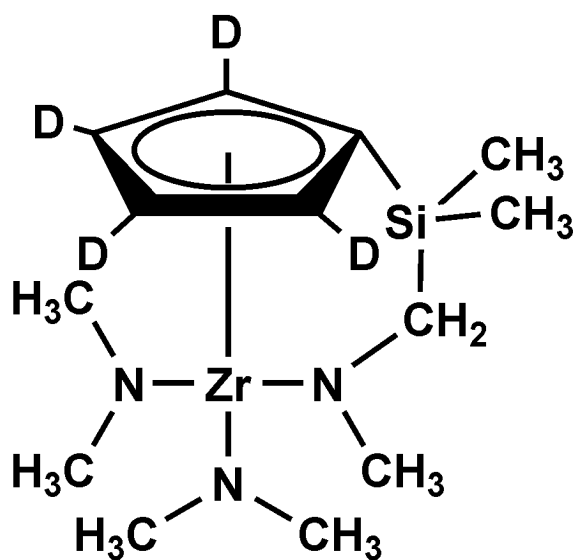
[0451]

[0452] [화학식 5-14]



[0453]

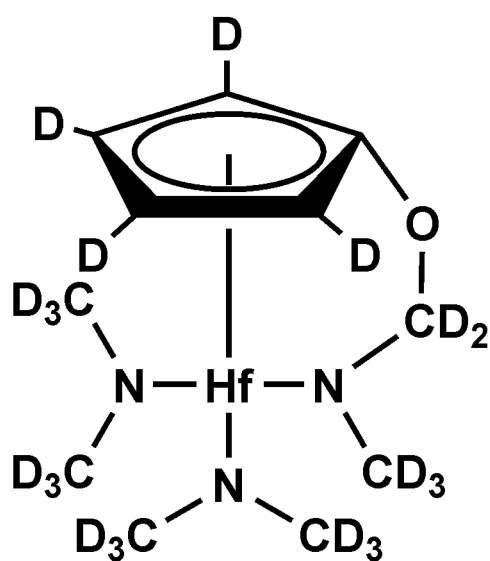
[0454] [화학식 5-15]



[0455]

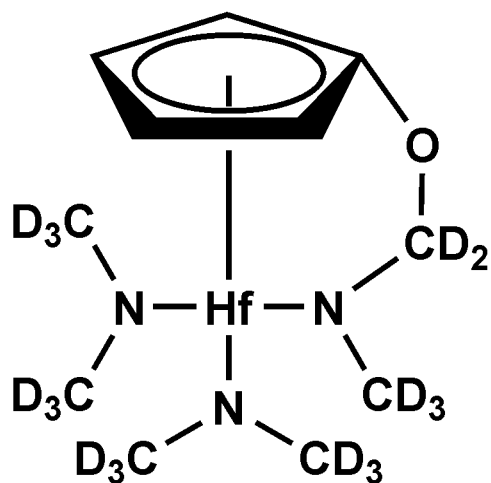
[0456] 상기 화학식 1은 하기 화학식 6-1 내지 화학식 6-15 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0457] [화학식 6-1]



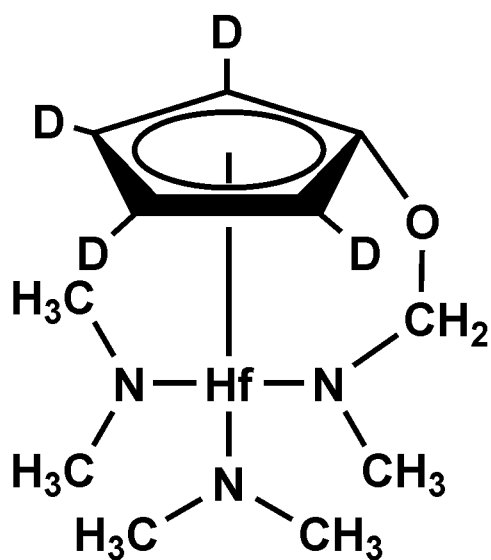
[0458]

[0459] [화학식 6-2]



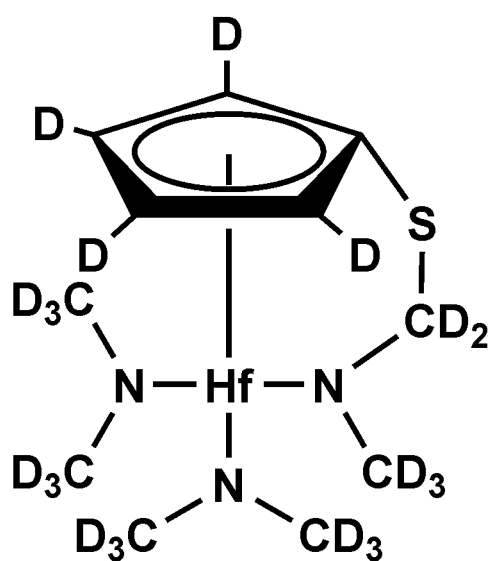
[0460]

[0461] [화학식 6-3]



[0462]

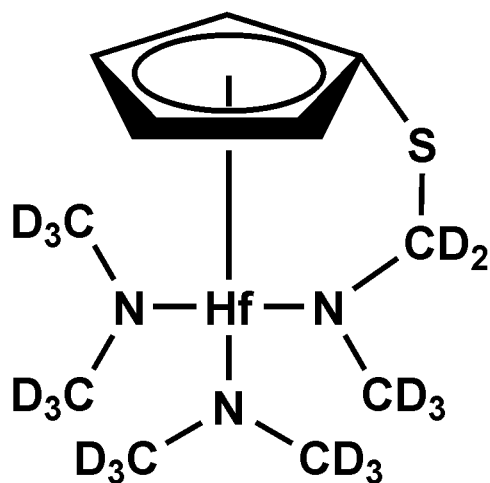
[0463] [화학식 6-4]



[0464]

[0465]

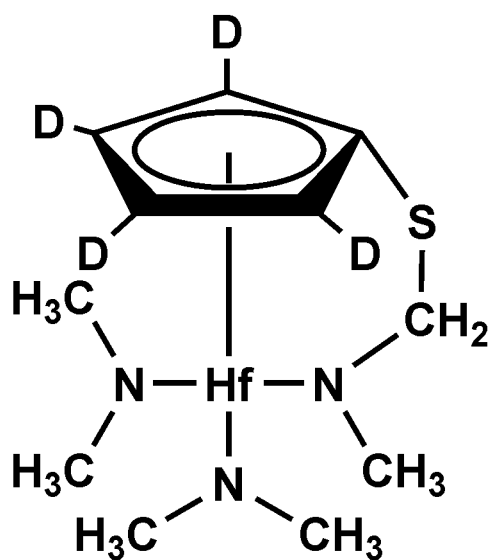
[화학식 6-5]



[0466]

[0467]

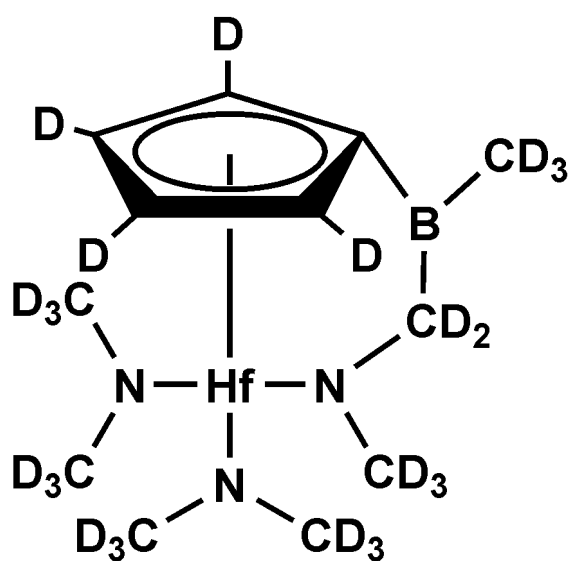
[화학식 6-6]



[0468]

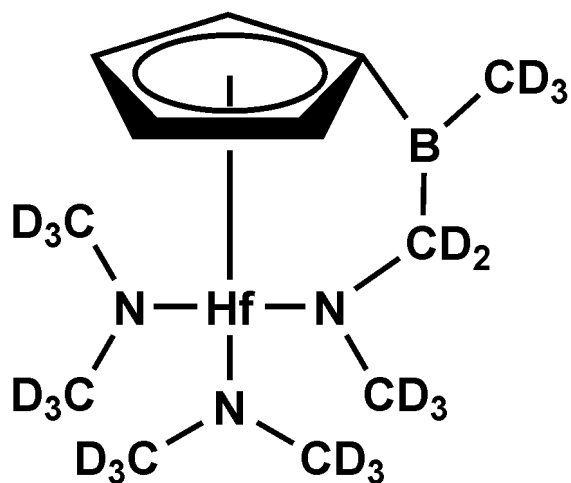
[0469]

[화학식 6-7]



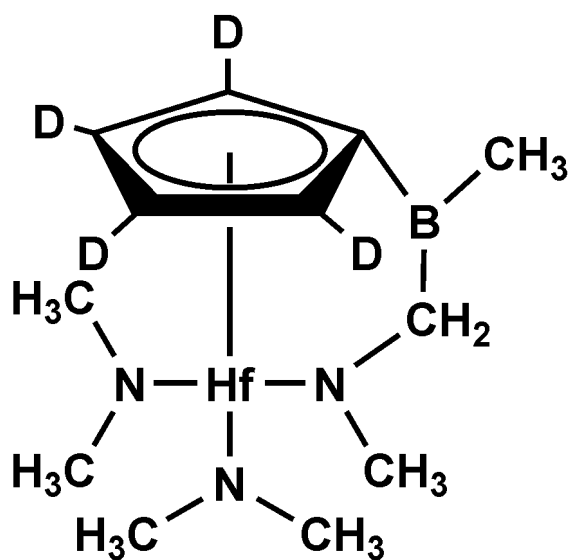
[0470]

[0471] [화학식 6-8]



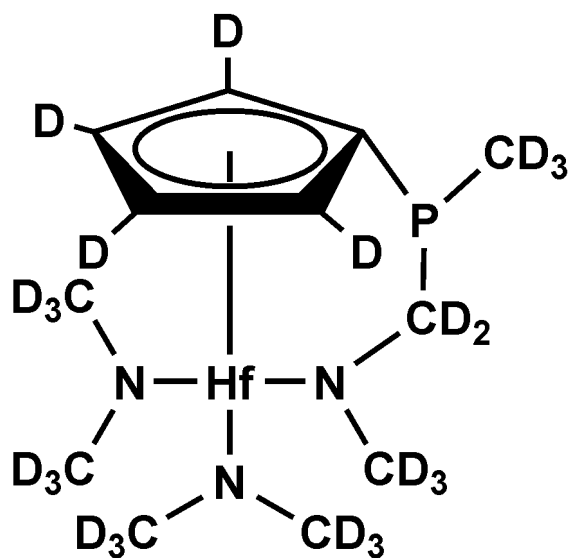
[0472]

[0473] [화학식 6-9]



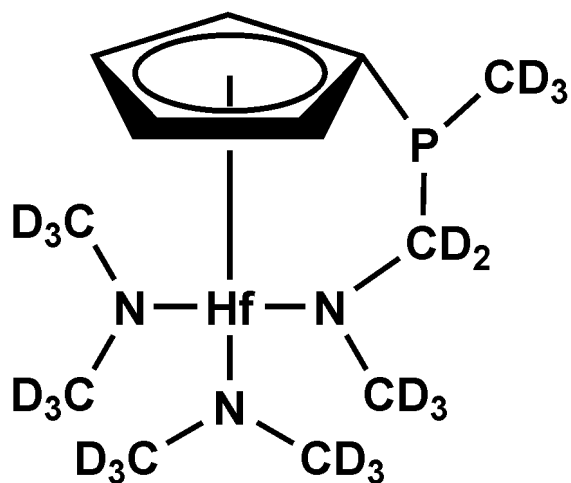
[0474]

[0475] [화학식 6-10]



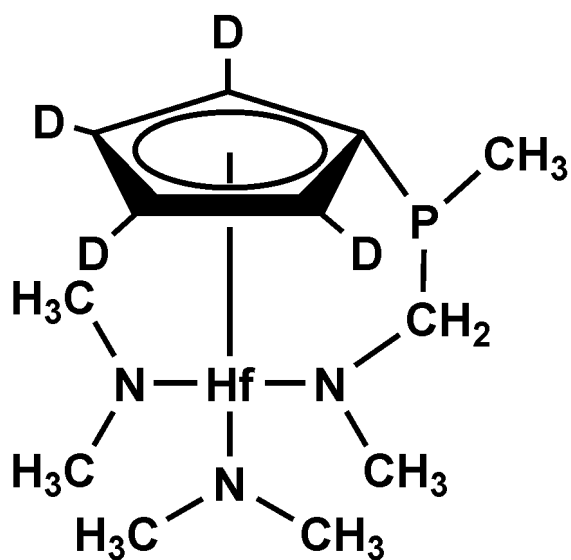
[0476]

[0477] [화학식 6-11]



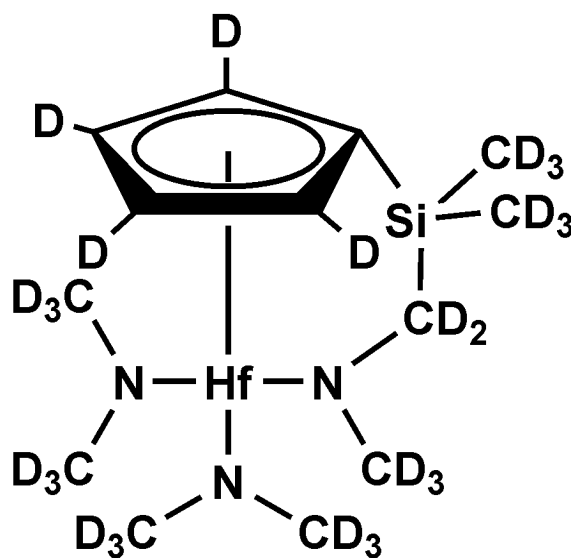
[0478]

[0479] [화학식 6-12]



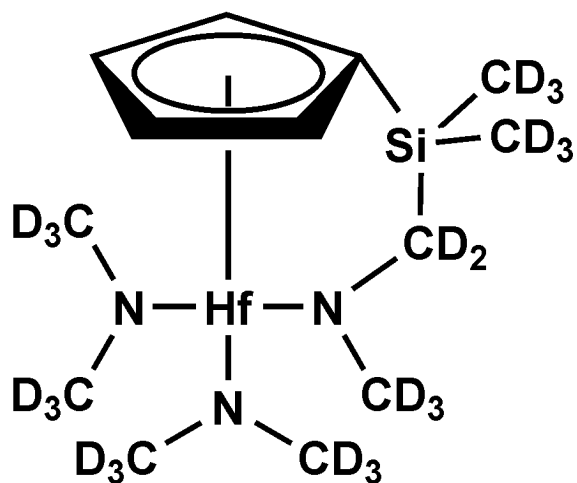
[0480]

[0481] [화학식 6-13]



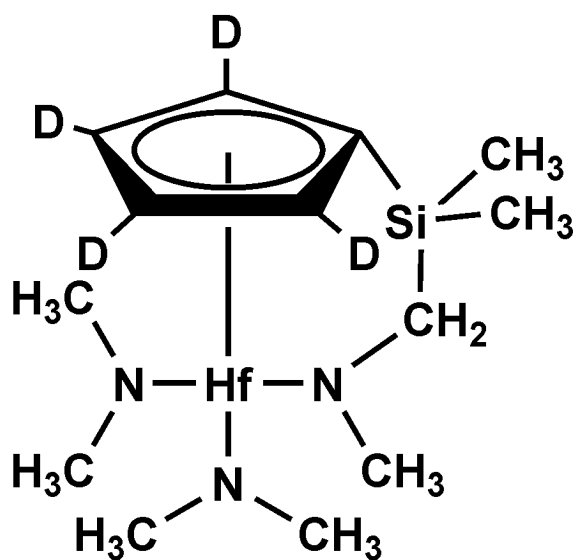
[0482]

[0483] [화학식 6-14]



[0484]

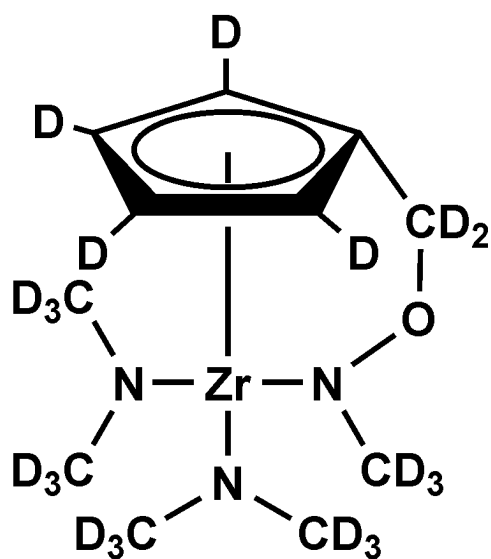
[0485] [화학식 6-15]



[0486]

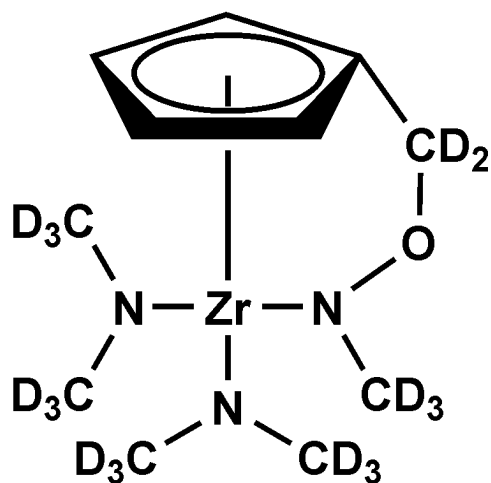
[0487] 상기 화학식 1은 하기 화학식 7-1 내지 화학식 7-15 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0488] [화학식 7-1]



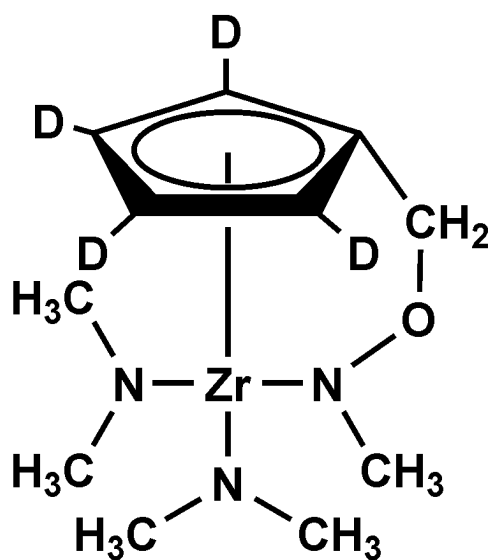
[0489]

[0490] [화학식 7-2]



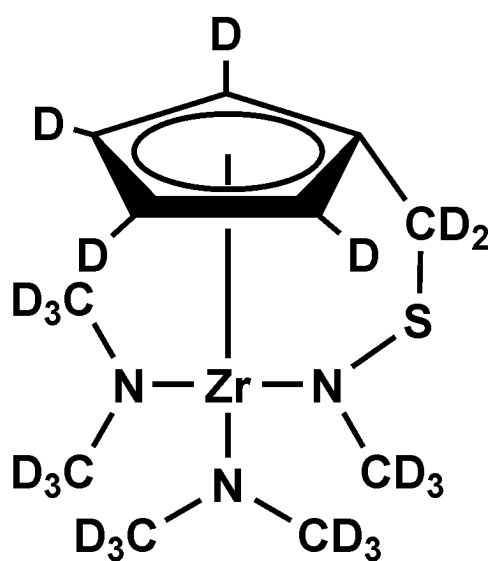
[0491]

[0492] [화학식 7-3]



[0493]

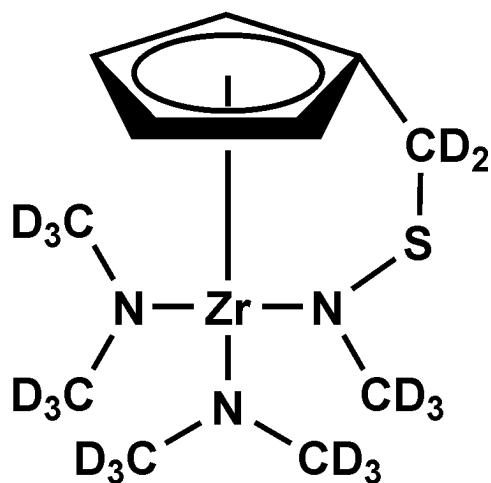
[0494] [화학식 7-4]



[0495]

[0496]

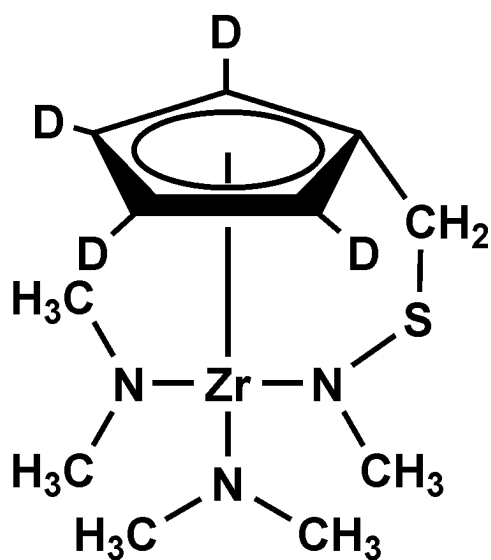
[화학식 7-5]



[0497]

[0498]

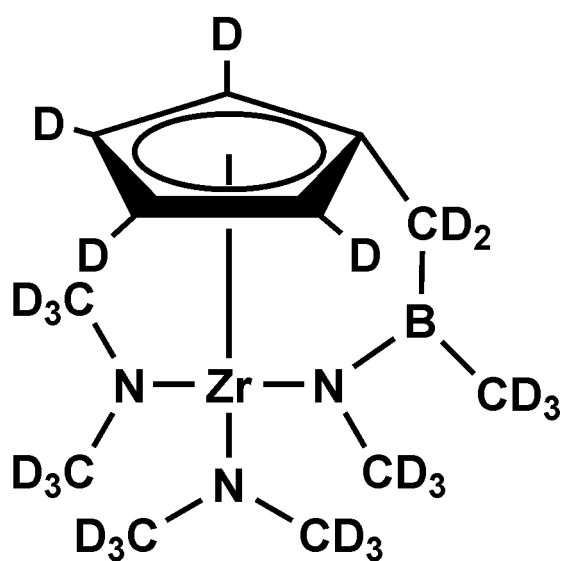
[화학식 7-6]



[0499]

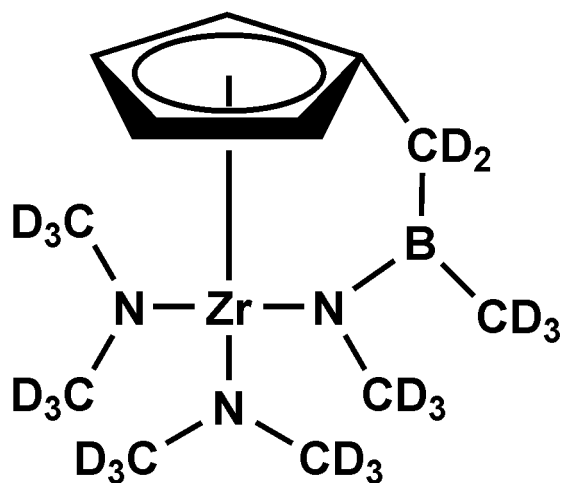
[0500]

[화학식 7-7]



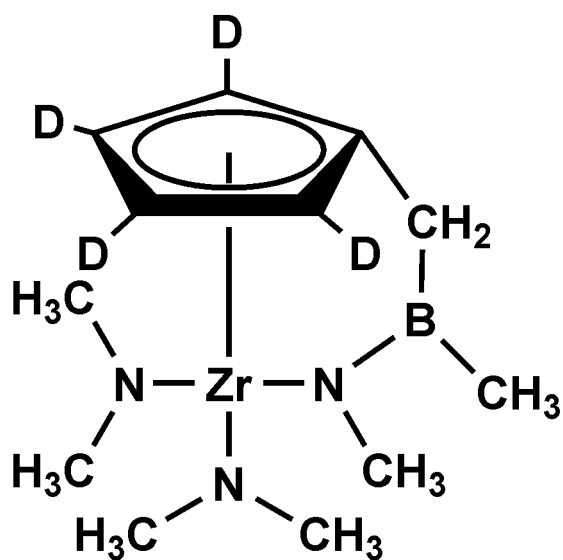
[0501]

[0502] [화학식 7-8]



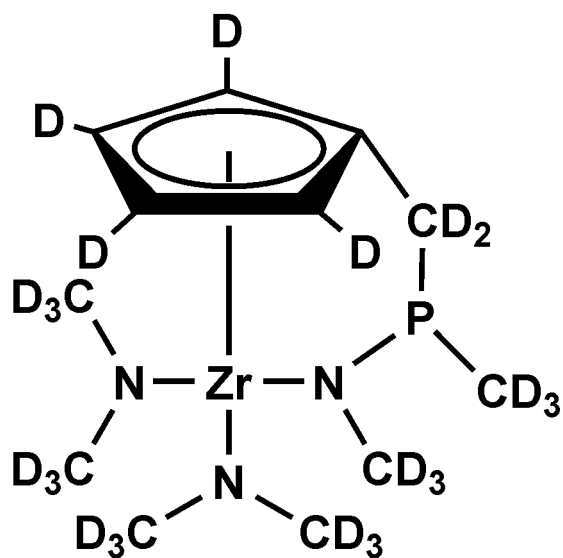
[0503]

[0504] [화학식 7-9]



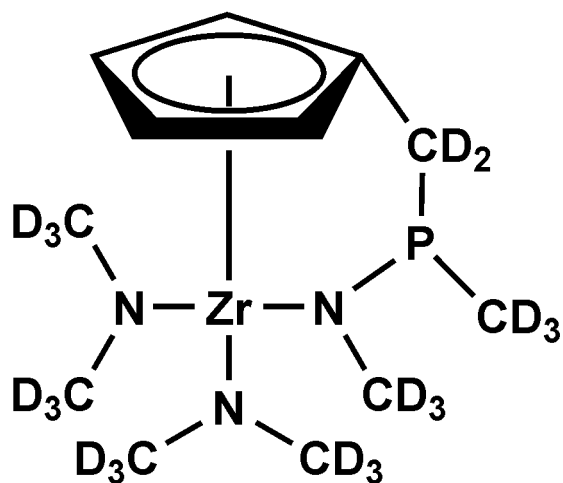
[0505]

[0506] [화학식 7-10]



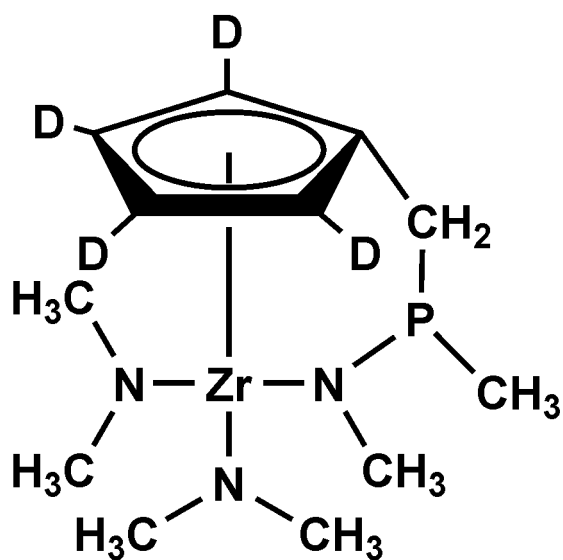
[0507]

[0508] [화학식 7-11]



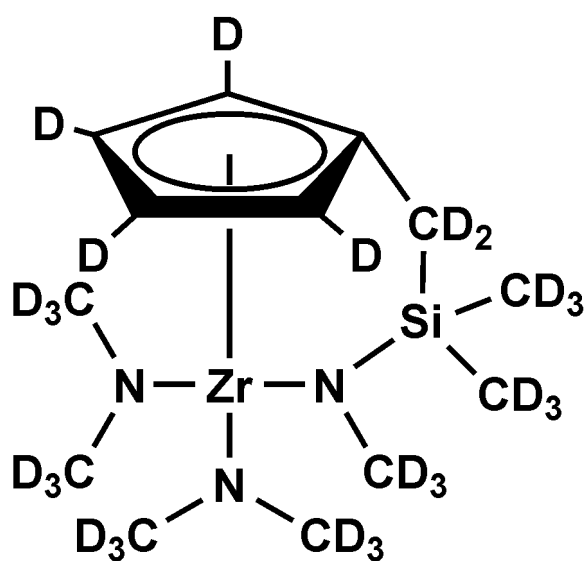
[0509]

[0510] [화학식 7-12]



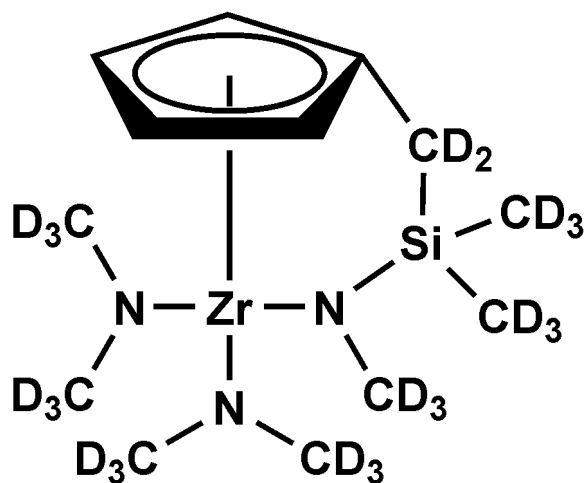
[0511]

[0512] [화학식 7-13]



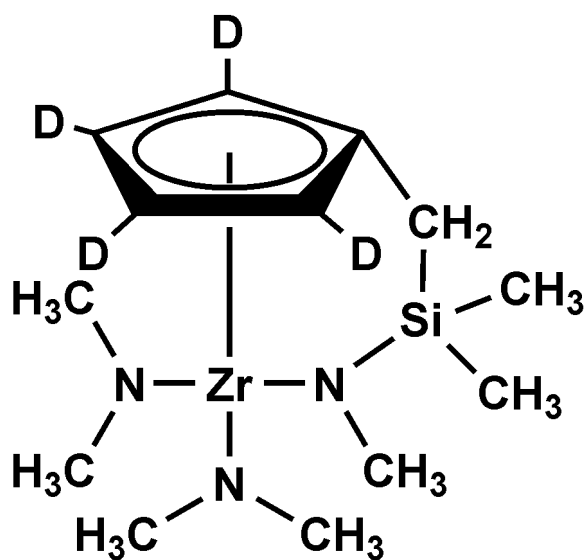
[0513]

[0514] [화학식 7-14]



[0515]

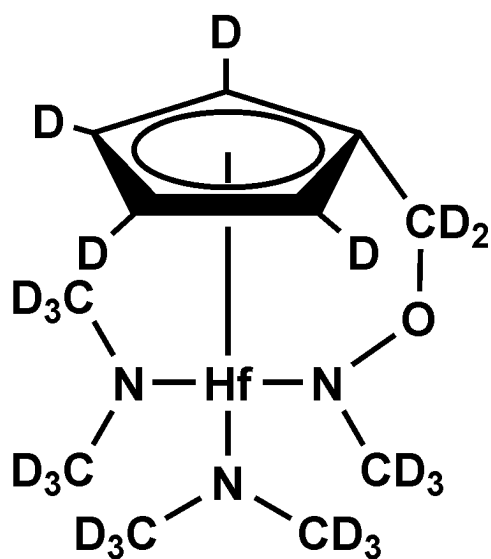
[0516] [화학식 7-15]



[0517]

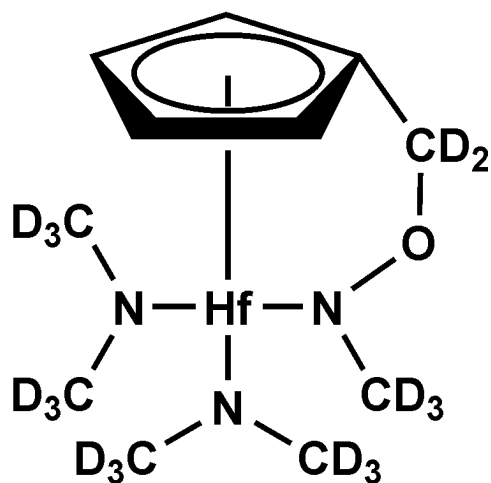
[0518] 상기 화학식 1은 하기 화학식 8-1 내지 화학식 8-15 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0519] [화학식 8-1]



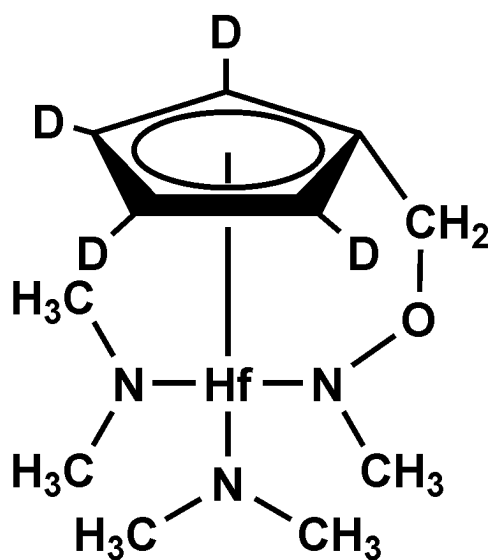
[0520]

[0521] [화학식 8-2]



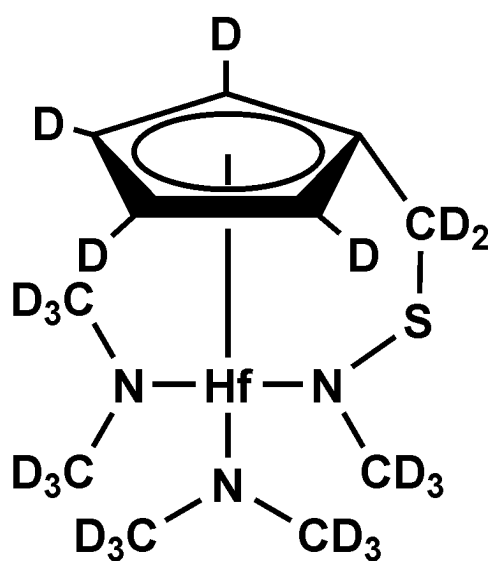
[0522]

[0523] [화학식 8-3]



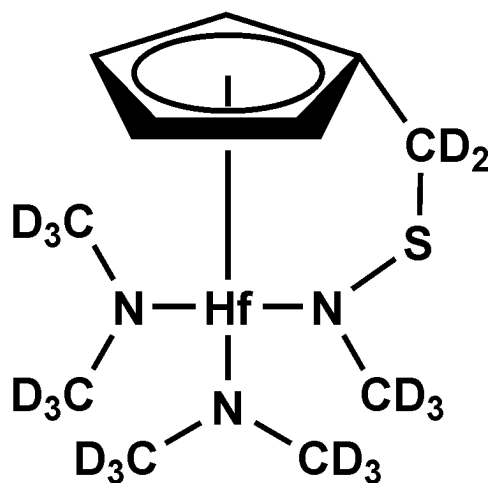
[0524]

[0525] [화학식 8-4]



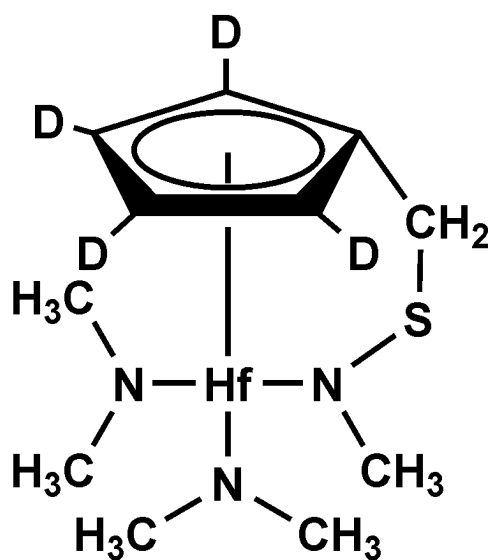
[0526]

[0527] [화학식 8-5]



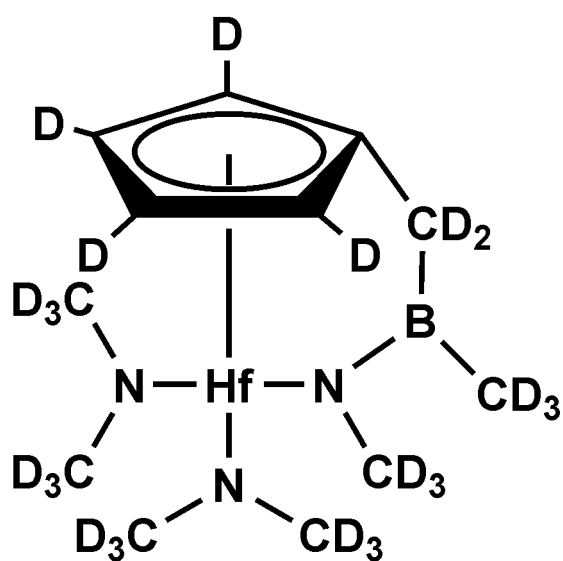
[0528]

[0529] [화학식 8-6]



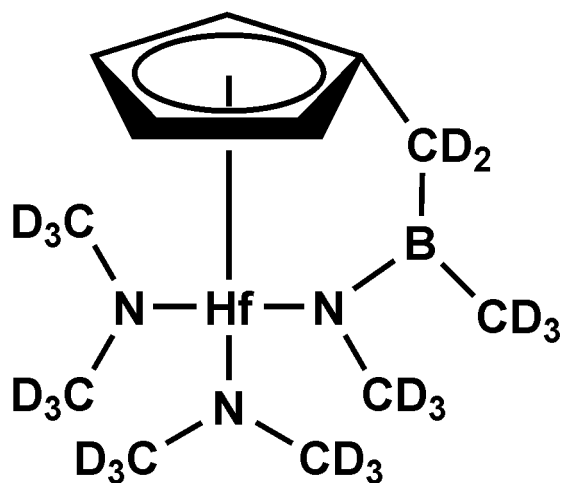
[0530]

[0531] [화학식 8-7]



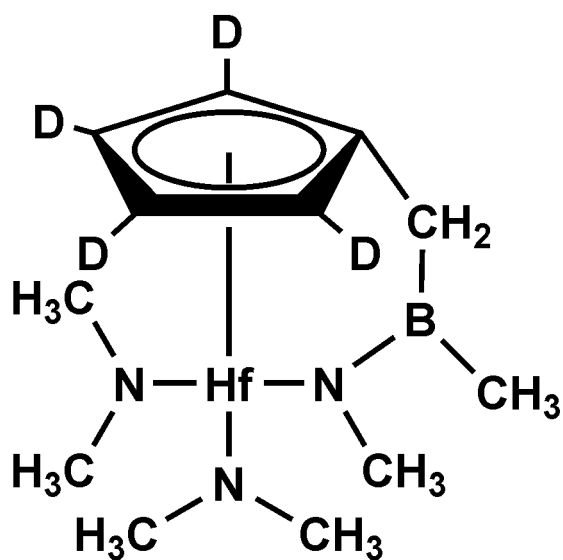
[0532]

[0533] [화학식 8-8]



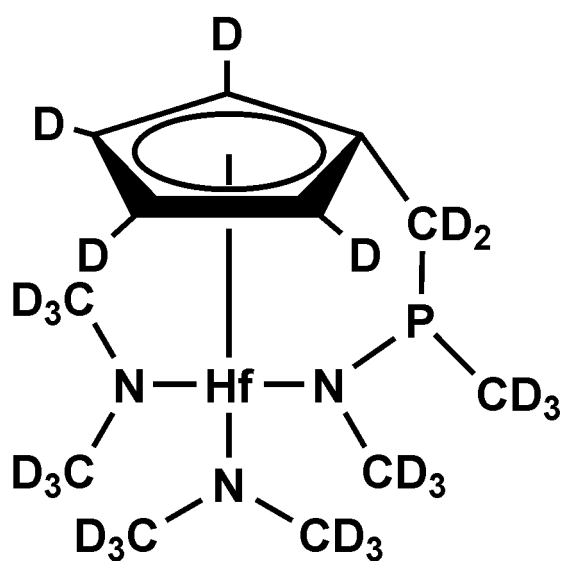
[0534]

[0535] [화학식 8-9]



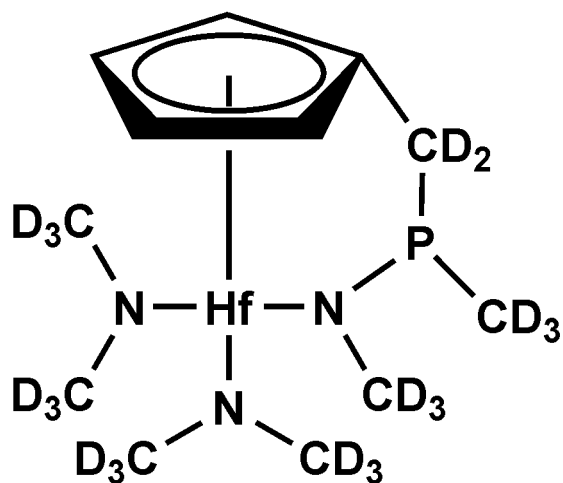
[0536]

[0537] [화학식 8-10]



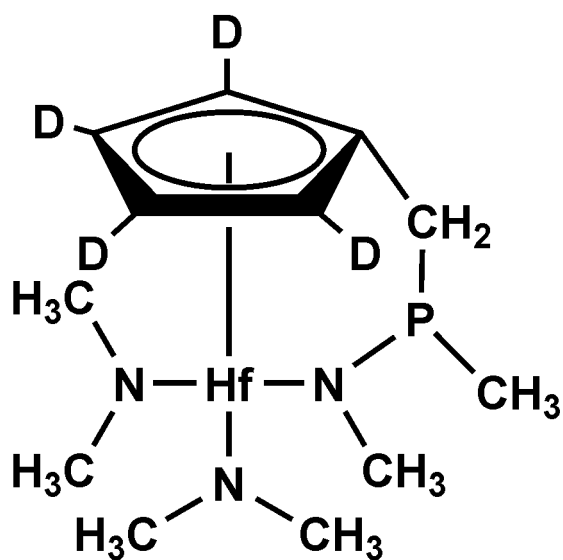
[0538]

[0539] [화학식 8-11]



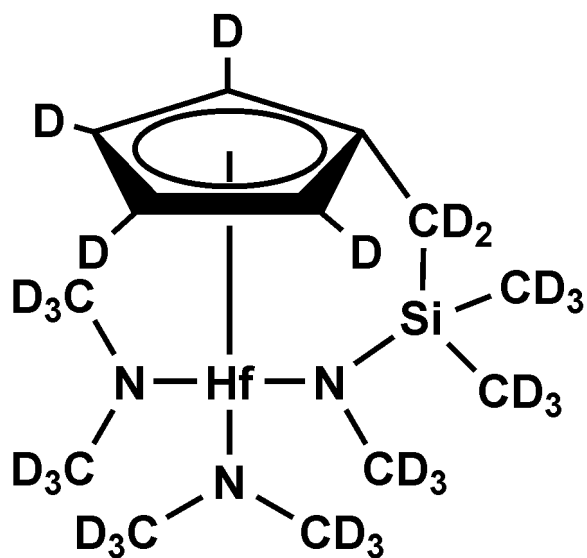
[0540]

[0541] [화학식 8-12]



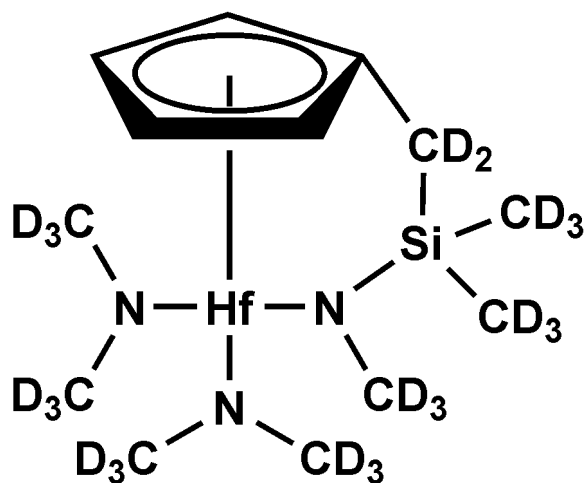
[0542]

[0543] [화학식 8-13]



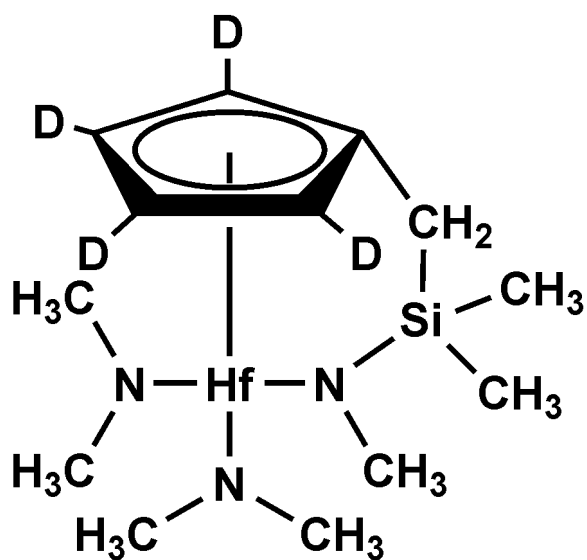
[0544]

[0545] [화학식 8-14]



[0546]

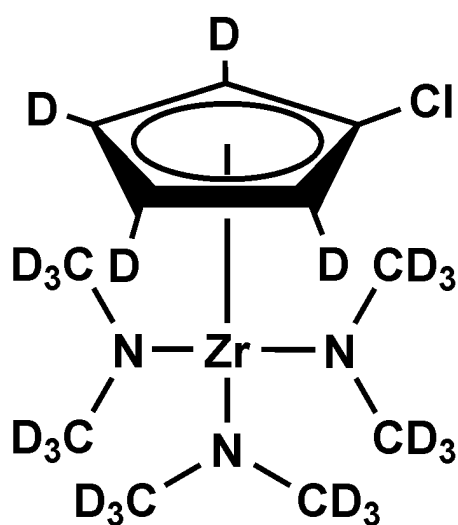
[0547] [화학식 8-15]



[0548]

[0549] 상기 화학식 1은 하기 화학식 9-1 내지 화학식 9-18 중 어느 하나로 표시될수 있다.

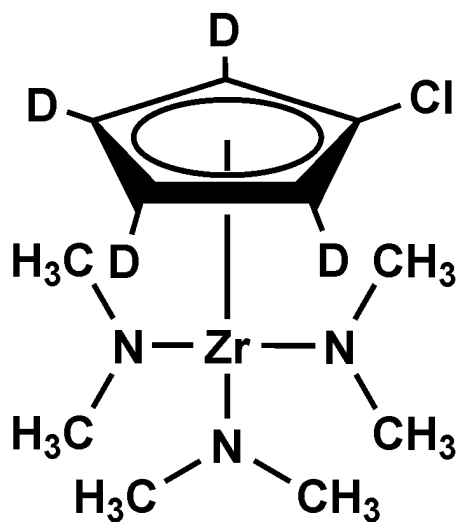
[0550] [화학식 9-1]



[0551]

[0552]

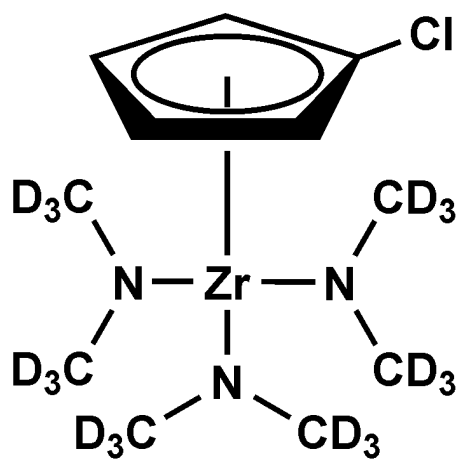
[화학식 9-2]



[0553]

[0554]

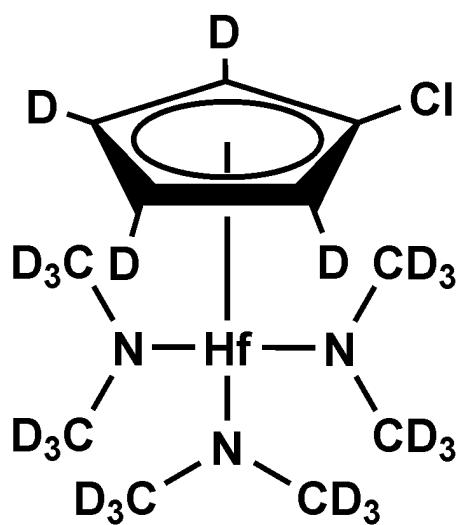
[화학식 9-3]



[0555]

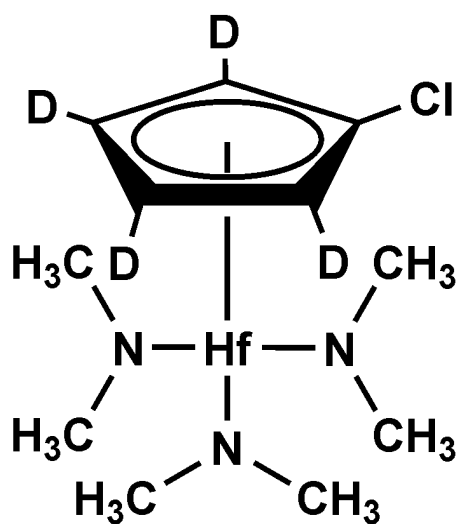
[0556]

[화학식 9-4]



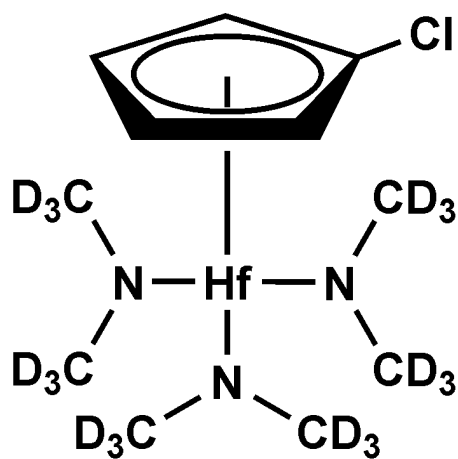
[0557]

[0558] [화학식 9-5]



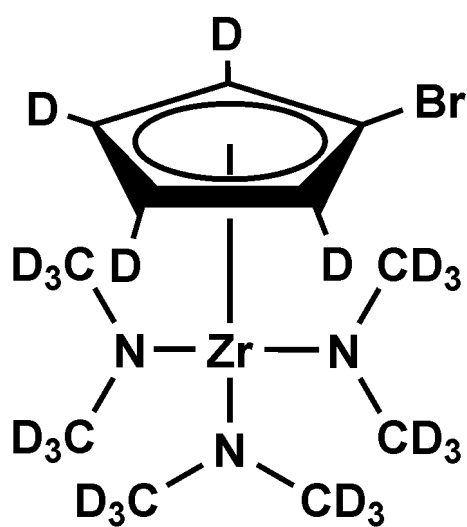
[0559]

[0560] [화학식 9-6]



[0561]

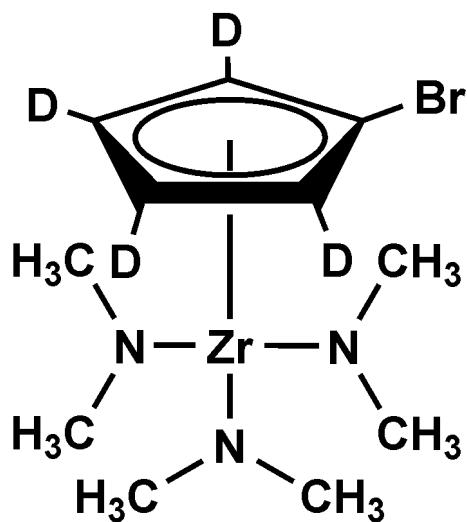
[0562] [화학식 9-7]



[0563]

[0564]

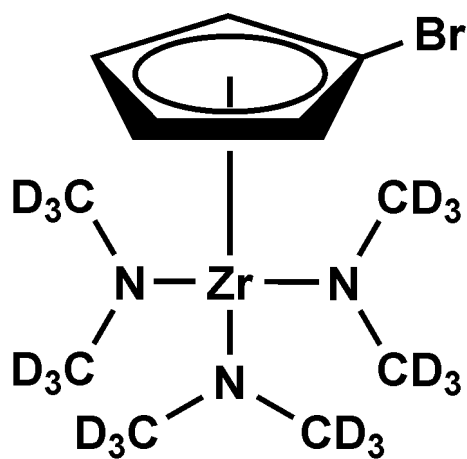
[화학식 9-8]



[0565]

[0566]

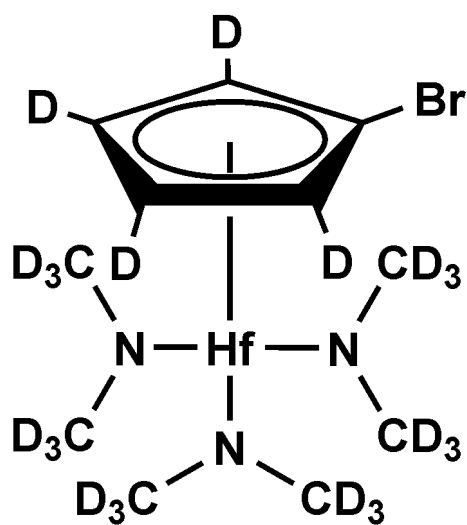
[화학식 9-9]



[0567]

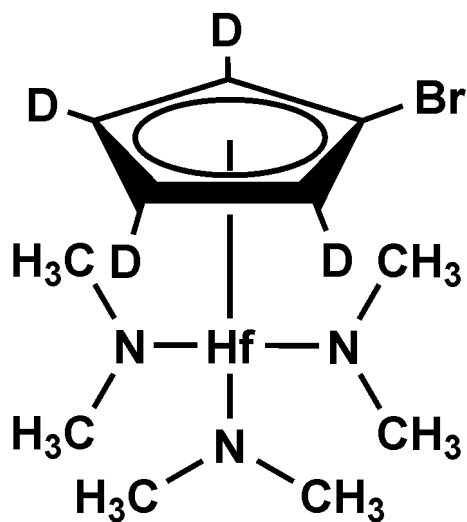
[0568]

[화학식 9-10]



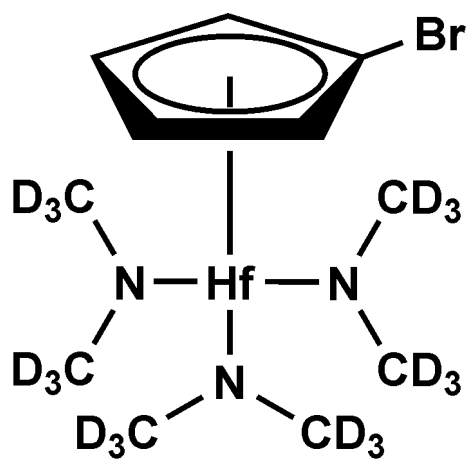
[0569]

[0570] [화학식 9-11]



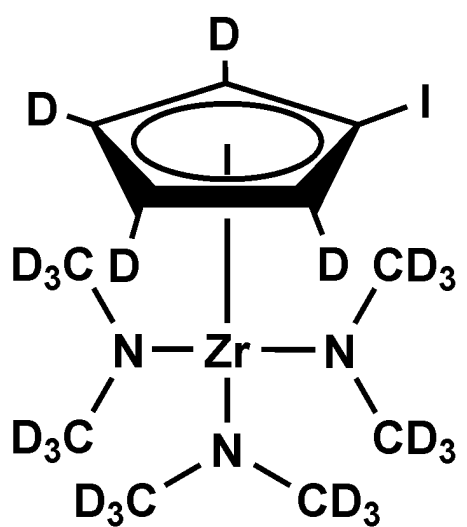
[0571]

[0572] [화학식 9-12]



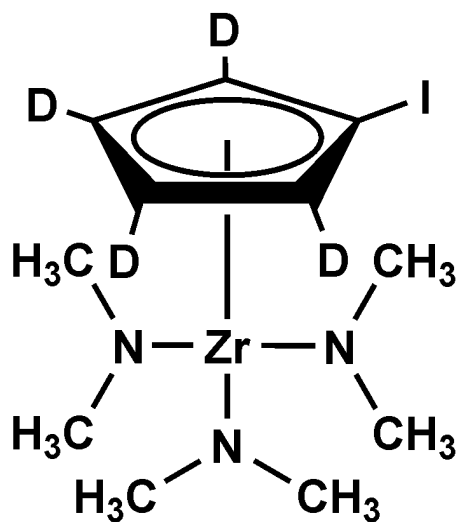
[0573]

[0574] [화학식 9-13]



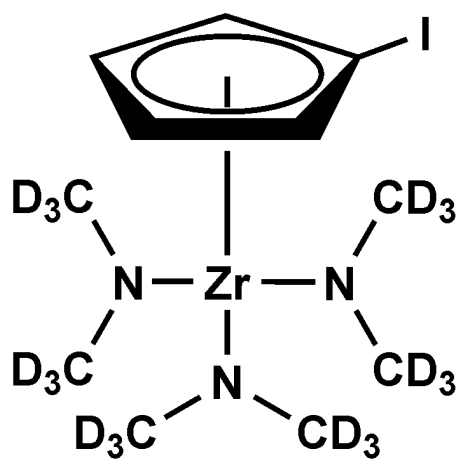
[0575]

[0576] [화학식 9-14]



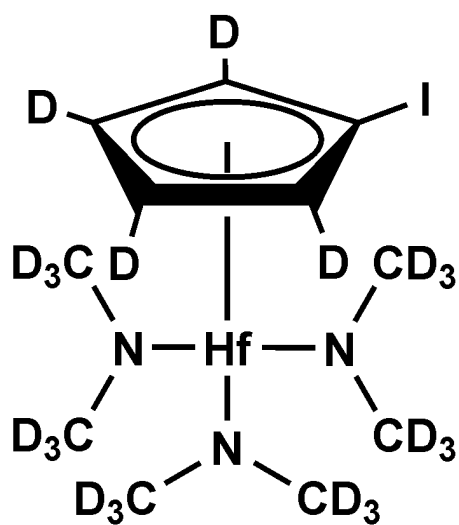
[0577]

[0578] [화학식 9-15]



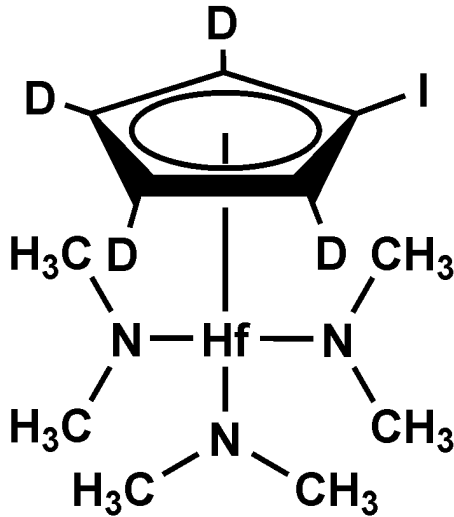
[0579]

[0580] [화학식 9-16]



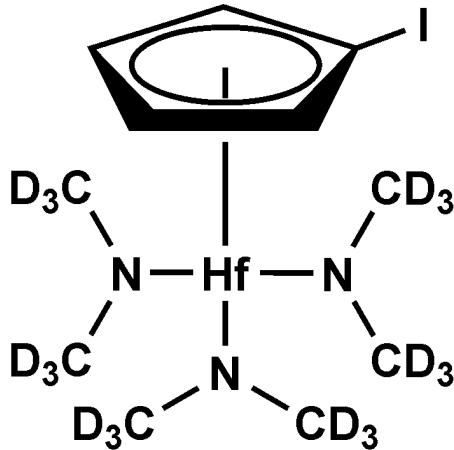
[0581]

[0582] [화학식 9-17]



[0583]

[0584] [화학식 9-18]



[0585]

[0586] 다른 일 구현예에 따르면 전술한 금속 산화물 박막 전구체가 기판 상에 증착되어 형성되는 금속 산화물 박막을 제공한다.

[0587] 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 금속 산화물 박막을 형성하는 방법을 제공할 수 있다. 이하에서는 금속 산화물 박막의 형성 방법에 대해 상세히 서술하기로 한다.

[0588] 상기 금속 산화물 박막 형성 방법은 금속 산화물 박막 전구체를 기판 상에 공급하여 상기 기판의 표면 상에 상기 금속 산화물 박막 전구체를 흡착시키는 제1 단계; 산소 함유 가스, 질소 함유 가스 및 플라즈마 중 적어도 하나 이상을 공급하여 상기 금속 산화물 박막 전구체와 반응시켜 상기 기판 상에 금속 산화물 박막을 형성하는 제2 단계; 및 상기 제1 단계 및 제2 단계를 순차적으로 반복하는 제3 단계를 포함한다.

[0589] 예컨대, 상기 기판은 실리콘 웨이퍼, SOI(Silicon on Insulator) 기판 또는 질화티타늄(TiN)일 수 있다.

[0590] 상기 금속 산화물 박막을 형성하기 위하여, 먼저 상기 기판을 증착 챔버 안에 넣고, 상기 증착 챔버 안으로 상기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물 박막 전구체를 공급할 수 있다. 일 구현예에 따른 금속 산화물 박막 전구체를 사용하여 상기 기판 상에 증착할 때, 증착 온도는 100℃ 내지 1000℃인 것이 바람직하다. 상기 금속 산화물 박막 전구체를 상기 기판 상에 이동시키는 전달 방식은 특별히 한정하지 않으나, 휘발된 기체를 이송시키는 방식, 직접 액체 주입(DLI: Direct Liquid Injection) 방식 또는 금속 산화물 박막 전구체를 유기 용매에 녹여 이송하는 액체 이송방식 등을 선택하여 사용할 수 있다.

[0591] 상기 금속 산화물 박막 전구체는 기화되어 상기 챔버 안으로 공급될 수 있다. 공급된 금속 산화물 박막 전구체는 상기 기판의 표면 상에 흡착될 수 있다. 그리고 상기 기판의 표면에 흡착되지 않은 금속 산화물 박막 전구체 가스들을 밖으로 퍼지(purge)한다. 그리고 산소 함유 가스, 질소 함유 가스, 플라즈마 또는 이들의 조합을

상기 챔버 안으로 공급하여 상기 기관의 표면에 흡착된 금속 산화물 박막 전구체와 반응시켜 1층의 원자 박막층의 금속 산화막을 형성한다. 상기 산소 함유 가스는 수증기(H_2O), 산소(O_2), 오존(O_3), 과산화수소(H_2O_2), 아산화질소(N_2O) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 질소 함유 가스는 질소(N_2), 암모니아(NH_3), 하이드라진(N_2H_4), 아산화질소(N_2O) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 금속 산화물 박막 전구체에서 금속(예를 들면 지르코늄)에 결합된 다른 리간드(ligand)들은 상기 산소 함유 가스 또는 상기 질소 함유 가스와 결합되어 이산화탄소, 수증기, 이산화질소 등과 같은 가스들로 변할 수 있다. 이러한 부산물들을 상기 챔버 밖으로 퍼지한다. 이와 같은 공정을 n회 반복하여 일정 두께의 금속 산화물 박막을 형성한다. 여기서 상기 n은 양의 정수에 해당한다. 상기 n회 반복을 통해 균일한 원자 분포를 가지는 금속 산화물 박막(유전막)을 형성할 수 있다.

[0592] 예컨대, 상기 금속 산화물 박막 상에 도전막을 $500^{\circ}C$ 이상의 온도에서 추가로 형성할 수도 있다. 예컨대, 상기 도전막은 텅스텐막일 수 있다. 상기 도전막을 형성하는 동안 상기 금속 원자들의 확산이 이루어질 수 있다.

[0593] 예컨대, 상기 금속 산화물 박막은 커패시터의 유전막에 대응될 수 있으나, 게이트 절연막에 대응될 수도 있다. 상기 도전막은 커패시터의 상부전극이나 게이트 전극에 해당될 수 있다. 상기 금속 산화물 박막이 커패시터 금속 산화물 박막일 경우 상기 금속 산화물 박막을 형성하기 전에 하부전극을 형성할 수 있다.

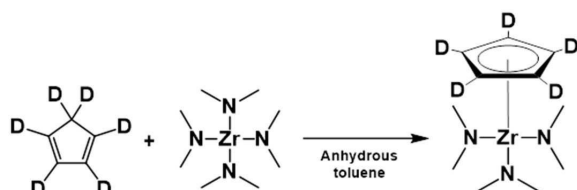
[0594] 상술된 바와 같이, 상기 금속 산화물 박막은 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition; ALD) 또는 유기 금속 화학 증착법(Metal Organic Chemical Vapor Deposition; MOCVD)에 의해 형성될 수 있다.

[0595] 한편, 또 다른 구현예에 따르면, 상술한 금속 산화물 박막 전구체가 증착되어 형성된 박막 또는 상술한 금속 산화물 박막의 형성 방법에 의해 형성된 금속 산화물 박막을 포함하는 반도체 소자를 제공할 수 있다.

[0597] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0599] **실시예 1: 화학식 2-1로 표시되는 화합물의 합성**

[0600] [반응식]



[0601]

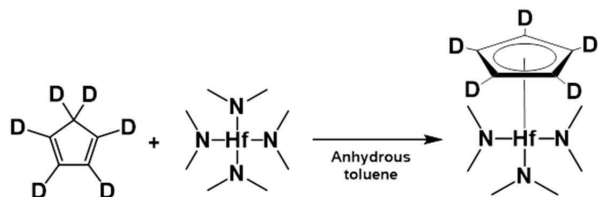
[0602] [화학식 1-1의 제조 방법]

[0603] 불꽃 건조 된 250ml 플라스크 질소 분위기 하에서 무수 톨루엔 80ml 을 주입하고, 상기 테트라키스 다이메틸아미도 지르코늄(IV) 5g(18.7 mmol)을 첨가한 후 $-78^{\circ}C$ 로 냉각하였다. 냉각 후 Cyclopentadiene- d_6 1.55g (21.4 mmol)을 dropping funnel 을 이용하여 천천히 적하한다. 적하 완료 후 반응물의 온도를 $-40^{\circ}C$ 까지 천천히 승온하고 교반한다. 반응 종료 후 진공을 이용하여 용매 및 휘발성 부산물을 제거한 후 감압증류(6.0 mmHg, $130^{\circ}C$)하여, 액체의 표제 화합물인 cyclopentadienyl- d_5 tris(dimethylamino) zirconium(화학식 2-1로 표시)을 3.34 g(수율 62%)을 수득하였다.

[0604] ^1H NMR (C_6D_6): δ 2.86 (s, 18H)

[0606] **실시예 2: 화학식 2-2로 표시되는 화합물의 합성**

[0607] [반응식]



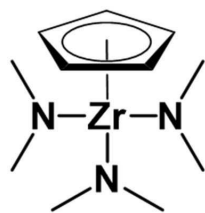
[0608]

[0609] 불꽃 건조 된 250ml 플라스크 질소 분위기 하에서 무수 톨루엔 80ml 을 주입하고, 상기 테트라키스 다이메틸아미도 하프늄(IV) 6.63 g (18.7 mmol)을 첨가한 후 -78 ℃로 냉각하였다. 냉각 후 Cyclopentadiene-d₆ 1.55g (21.4 mmol)을 dropping funnel 을 이용하여 천천히 적하한다. 적하 완료 후 반응물의 온도를 -40℃ 까지 천천히 승온하고 교반한다. 반응 종료 후 진공을 이용하여 용매 및 휘발성 부산물을 제거한 후 감압증류(6.0 mmHg, 130℃)하여, 액체의 표제 화합물인 cyclopentadienyl-d₅ tris(dimethylamino) zirconium(화학식 2-2로 표시)을 5.74 g(수율 70%)을 수득하였다.

[0610] ¹H NMR (C₆D₆): δ 2.89 (s, 18H)

[0612] **비교예 1: 화학식 C-1로 표시되는 화합물의 합성**

[0613] [화학식 C-1]



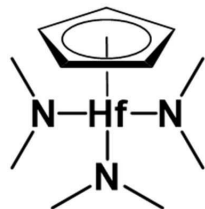
[0614]

[0615] Cyclopentadiene-d₆ 대신 Cyclopentadiene을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일하게 실시하여, 화학식 C-1로 표시되는 화합물을 수득하였다.

[0616] ¹H NMR (C₆D₆): δ 6.06 (s, 4H), 2.92 (s, 18H)

[0618] **비교예 2: 화학식 C-2로 표시되는 화합물의 합성**

[0619] [화학식 C-2]



[0620]

[0621] Cyclopentadiene-d₆ 대신 Cyclopentadiene을 사용한 것을 제외하고는 합성예 2와 동일하게 실시하여, 화학식 C-2로 표시되는 화합물을 수득하였다.

[0622] ¹H NMR (C₆D₆): δ 6.0 (s, 5H), 3.0 (s, 18H)

[0624] **평가**

[0625] 1. ZrO_2 ALD 성장 거동 평가 (@300℃)

[0626] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막 전구체(화학식 1-1 및 화학식 C-1)를 각각 이용하여 형성된 금속 산화물 박막(ZrO_2)의 성장 거동을 평가하고, 그 결과를 도 1 내지 도 3에 나타내었다. 이 때 기판은 TiN을 사용하였다.

[0627] 구체적으로, 상기 금속 산화물 박막을 형성하는 단계를 반복함에 따른 상기 금속 산화물 박막의 두께 변화를 관찰하고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0628] 도 1을 보면, 실시예 1 및 비교예 1 모두 사이클 수 증가에 따른 두께의 linear growth가 확인되며, Incubation cycle (x-intercept) 또한 실시예 1 및 비교예 1 모두 10 사이클 미만으로 거의 없는 수준이나, 실시예 1의 경우 비교예 1 대비 GPC가 약 15% 정도 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0629] 도 2를 보면, 동일 증착 온도에서 비교예 1 대비 실시예 1의 금속 산화물 박막의 결정화도가 더 향상되었음을 확인할 수 있으며,

[0630] 도 3을 보면, 실시예 1 및 비교예 1 모두 Zr^{4+} 상태의 산화상태를 가짐을 확인할 수 있다.

[0632] 2. ZrO_2 박막 조성 분석

[0633] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막 전구체(화학식 1-1 및 화학식 C-1)를 각각 이용하여 형성된 금속 산화물 박막(ZrO_2)의 조성을 분석하여 그 결과를 도 4, 도 5 및 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

Conc. [at.%]	O	Zr	O/Zr	C
비교예 1	61.9	33.8	1.83	4.3
실시예 1	62.0	38.0	1.63	0

[0637] 도 4, 도 5 및 상기 표 1을 보면, 비교예 1에서는 금속 산화물 박막 내 잔류 C이 매우 높으며 stoichiometry도 $\text{O/Zr} = 1.83$ 으로 다소 oxygen deficient 하게 증착됨을 확인할 수 있다. 반면, 실시예 1에서는 잔류 C, N이 검출되지 않고, 비교예 1 대비 열적안정성 증가로 증착온도 (300℃)에서 열분해가 효과적으로 억제되는 것을 확인할 수 있다.

[0639] 3. ZrO_2 박막의 유전상수 및 누설전류

[0640] 실시예 1 및 비교예 1에 따른 금속 산화물 박막 전구체(화학식 1-1 및 화학식 C-1)를 각각 이용하여 형성된 금속 산화물 박막(ZrO_2)의 유전상수 및 누설전류 밀도를 측정하여 그 결과를 도 7 및 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	Dielectric const.	Leakage current density @+0.8 V [A/cm^2]
비교예 1	36.2	4.33×10^{-6}
실시예 1	45.2	7.00×10^{-7}

[0643] 도 7 및 상기 표 2를 보면, 유전상수는 비교예 1이 경우 36.2에서 실시예 1의 경우 45.2로 향상된 것을 확인할 수 있다. 즉, 결정화도 향상을 통해 유전상수가 향상되었음을 보여준다고 볼 수 있다. 누설전류 특성 역시 비교

예 1의 경우 4.33×10^{-6} A/cm²에서 실시예 1의 경우 7.00×10^{-7} A/cm²로 향상된 것을 확인할 수 있다. 즉, 열적 안정성 향상을 통해 C 등 impurity 감소로 인한 누설전류 특성이 향상되었음을 보여준다고 볼 수 있다. 결국, 실시예 1을 이용하여 ZrO₂ 박막을 ALD로 증착 시 증착된 ZrO₂ 박막의 전기적 특성 향상으로 DRAM capacitor 성능 향상이 가능함을 쉽게 유추해볼 수 있다.

[0645] 4. HfO₂ 박막의 온도에 따른 결정성

[0646] 실시예 2 및 비교예 2에 따른 금속 산화물 박막 전구체(화학식 1-2 및 화학식 C-2)를 각각 이용하여 형성된 금속 산화물 박막(HfO₂)의 온도에 따른 결정성을 확인하여 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0647] 도 8을 보면, 실시예 2 및 비교예 2 모두 300℃에서는 특별한 결정화를 보이지 않으나, 실시예 2는 340℃, 370℃까지 증착이 가능하여 증착온도 상승 시 as-dep. 상태에서 결정화되는 것을 확인할 수 있다. 특히 HfO₂ 결정상 중 유전상수가 큰 tetragonal 상으로의 결정화가 확인되었다.

[0649] 5. HfO₂ 박막의 전기적 특성

[0650] 실시예 2 및 비교예 2에 따른 금속 산화물 박막 전구체(화학식 1-2 및 화학식 C-2)를 각각 이용하여 형성된 금속 산화물 박막(HfO₂)의 전기적 특성을 평가하고 그 결과를 도 9 내지 도 11 및 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

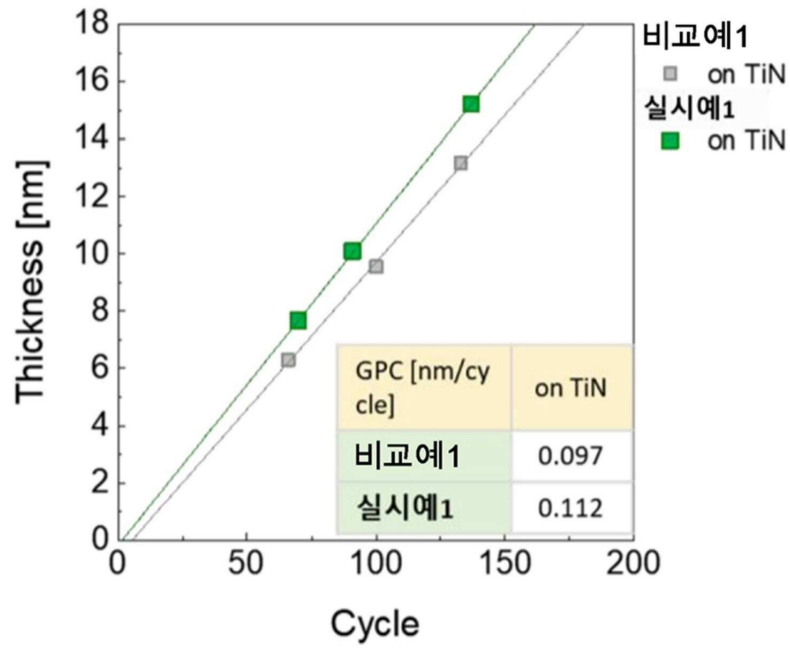
	유전상수	누설전류@+0.8 V [A/cm ²]
실시예 2 (300℃)	19.5	8.06×10^{-9}
실시예 2 (340℃)	18.4	3.52×10^{-9}
실시예 2 (370℃)	20.4	5.03×10^{-9}
비교예 2(300℃)	17.4	1.40×10^{-6}

[0653] 도 9 내지 도 11 및 상기 표 3을 보면, 비교예 2 대비 실시예 2 사용 시 결정화도 향상에 따라 유전상수가 향상됨을 확인할 수 있다. 특히 누설전류 측면에서 약 2-order 이상의 큰 폭의 개선이 확인되었다. 실시예 2를 이용하여 HfO₂ 박막을 ALD로 증착 시 증착된 HfO₂ 박막의 전기적 특성 향상으로 DRAM capacitor 성능 향상이 가능함을 쉽게 유추해볼 수 있다.

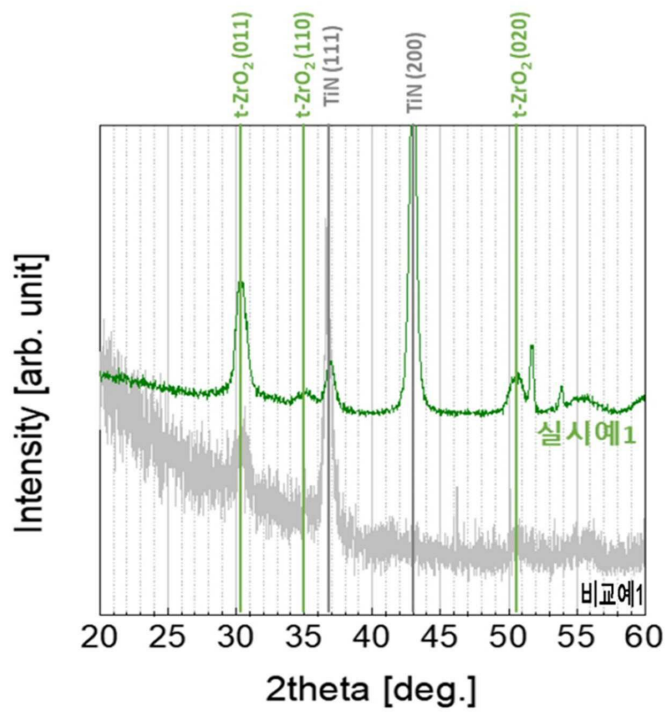
[0655] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

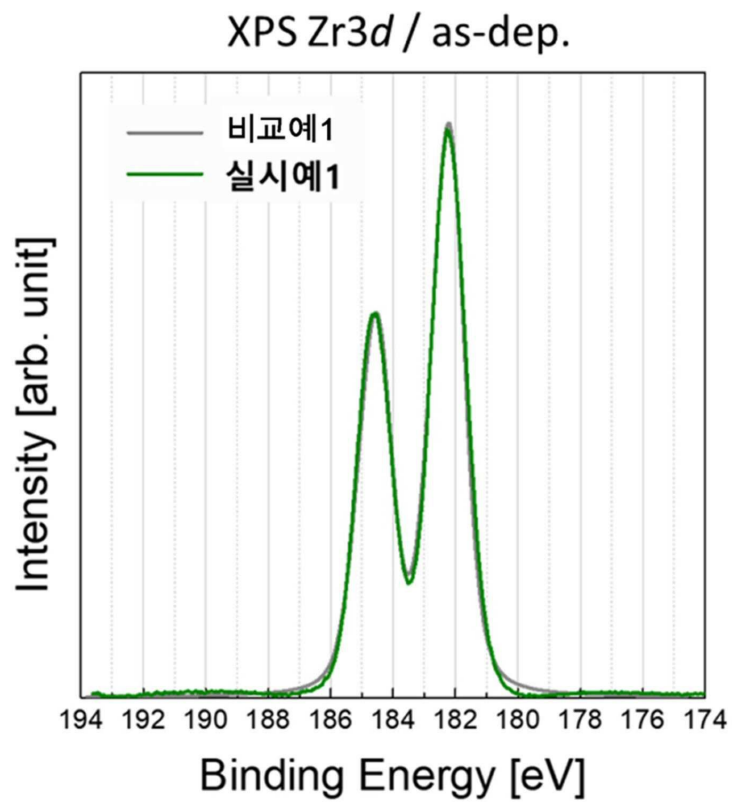
도면1



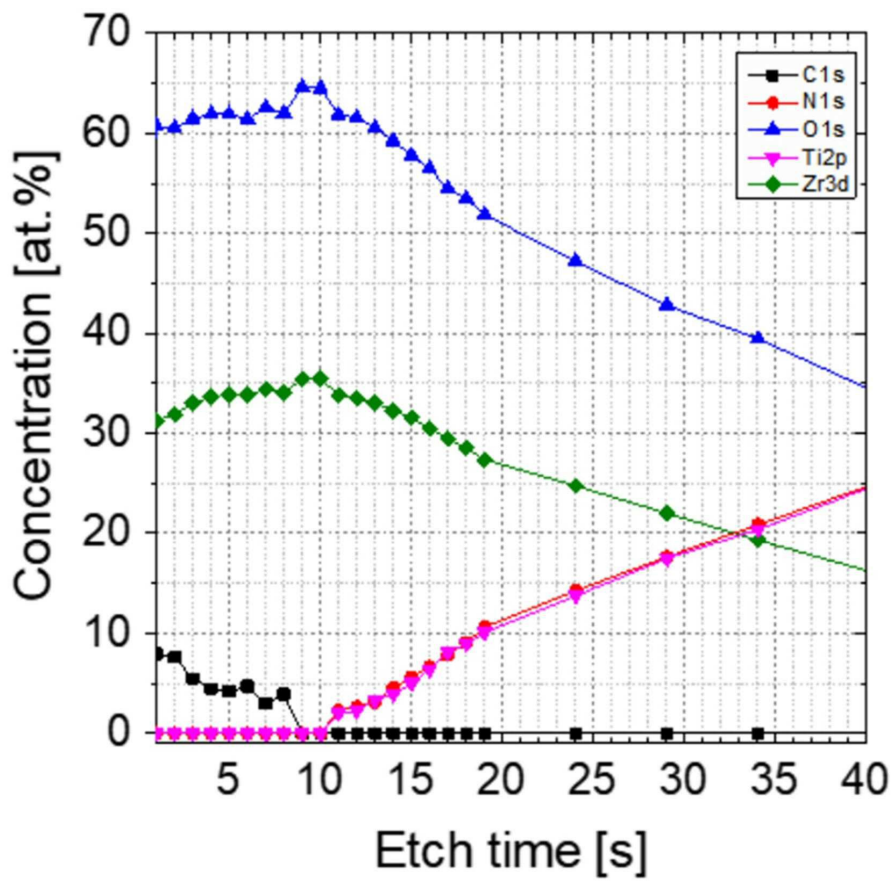
도면2



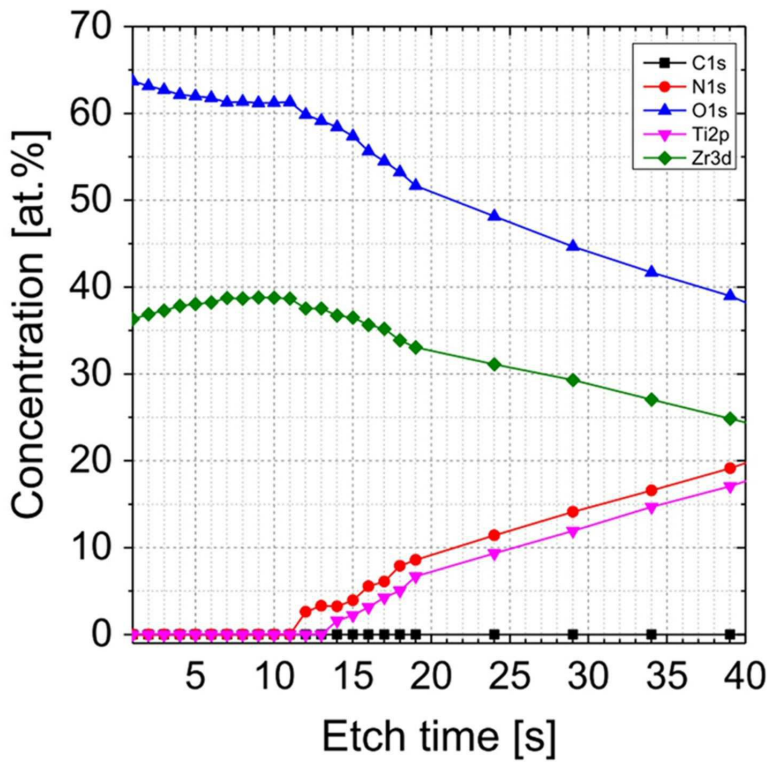
도면3



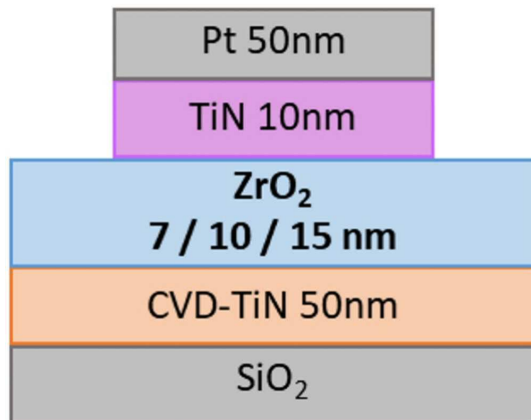
도면4



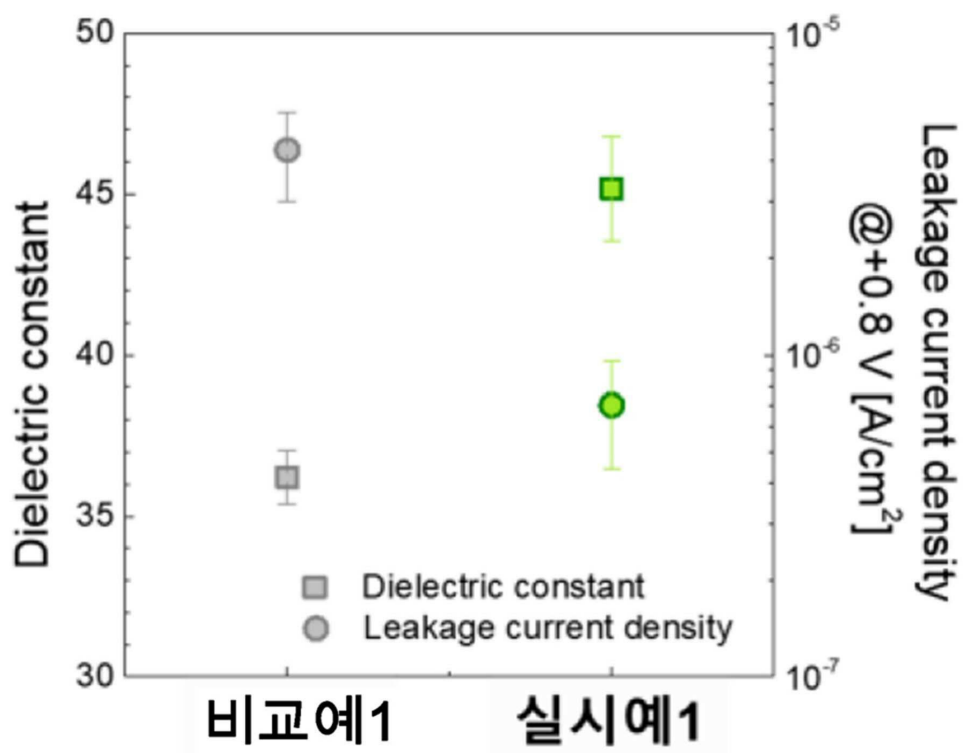
도면5



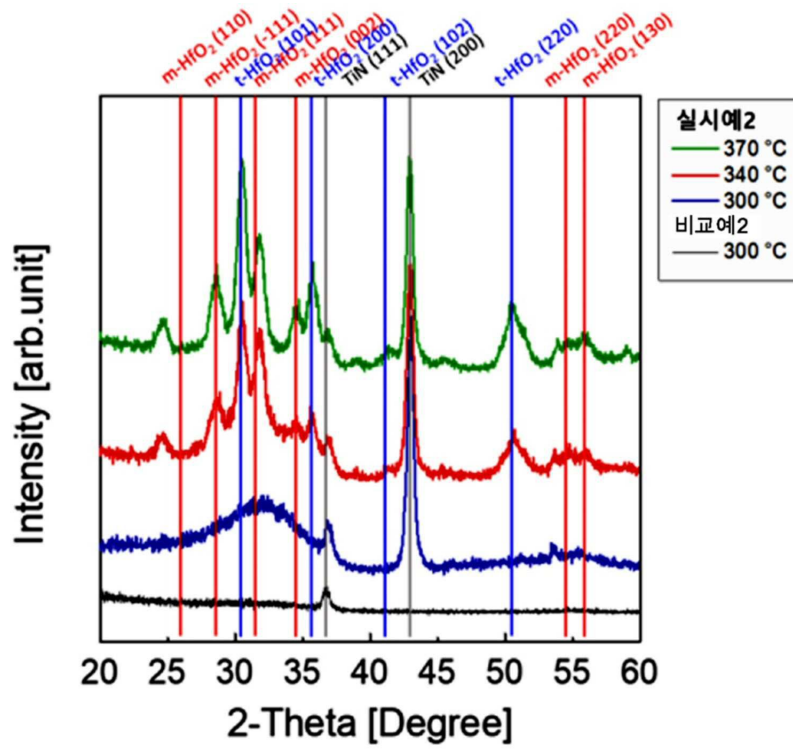
도면6



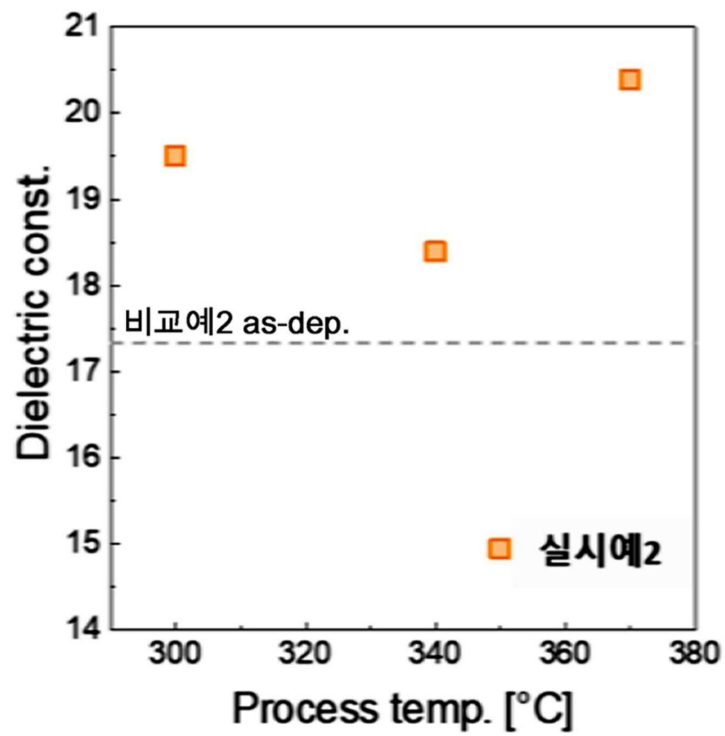
도면7



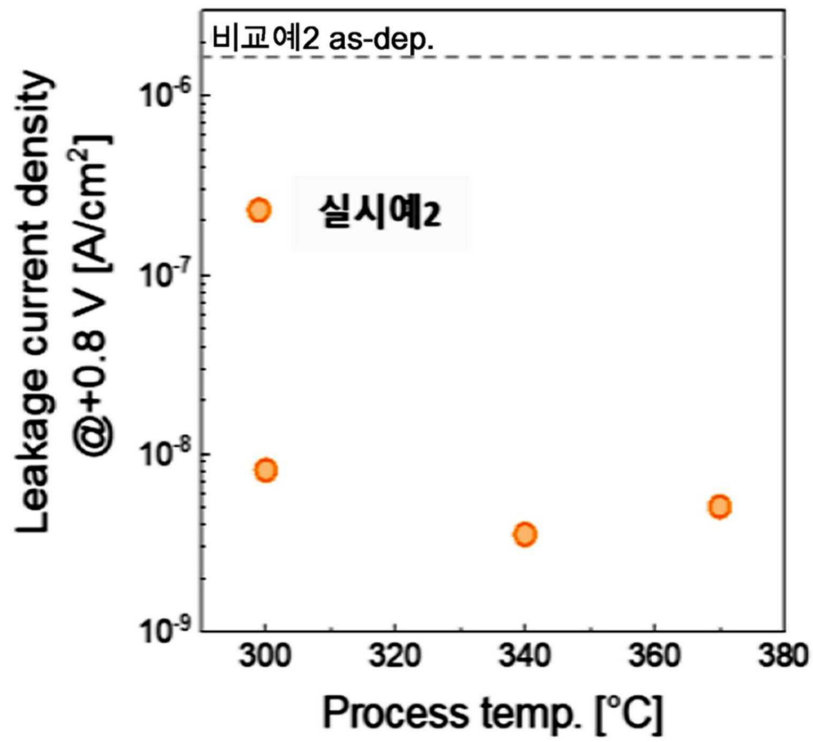
도면8



도면9



도면10



도면11

