



등록특허 10-2653070



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년03월29일  
(11) 등록번호 10-2653070  
(24) 등록일자 2024년03월27일

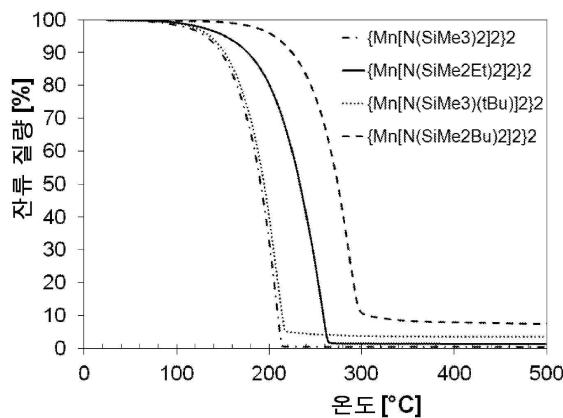
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C23C 16/18* (2006.01) *C23C 16/30* (2006.01)  
*C23C 16/36* (2006.01) *C23C 16/42* (2006.01)  
*C23C 16/455* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C23C 16/18* (2013.01)  
*C23C 16/30* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7020025
- (22) 출원일자(국제) 2016년12월12일  
심사청구일자 2021년11월24일
- (85) 번역문제출일자 2018년07월12일
- (65) 공개번호 10-2018-0098579
- (43) 공개일자 2018년09월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/066120
- (87) 국제공개번호 WO 2017/116665  
국제공개일자 2017년07월06일
- (30) 우선권주장  
14/986,313 2015년12월31일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현  
KR20150122659 A\*  
(뒷면에 계속)
- 전체 청구항 수 : 총 11 항
- 심사관 : 정석환

(54) 발명의 명칭 망간-함유 막 형성 조성물, 이의 합성, 및 막 중착에서의 용도

**(57) 요 약**

망간-함유 막 형성 조성물, 이의 제조, 및 막의 증기 중착을 위한 이의 용도가 개시된다. 망간-함유 막 형성 조성물은 실릴아미드-함유 전구체, 특히,  $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2\}_2$ 를 포함한다.

**대 표 도** - 도4



(52) CPC특허분류

*C23C 16/36* (2013.01)

*C23C 16/42* (2013.01)

*C23C 16/45553* (2013.01)

(72) 발명자

**두자랫, 크리스천**

일본 120-0223 도쿄 도쿄 아다치 센주 아케보노  
41-1-905 사이트 뉴베 키타 센주 30에이 넘버905

**지랄드, 진-마크**

프랑스 베르사유 78000 루 몽바우롱 16

**블라스코, 니콜라스**

프랑스 에시를 38130 루 테 메르디앙즈 씨드 - 갤  
럭시 8

(56) 선행기술조사문현

KR1020100017170 A

KR1020100017171 A

KR1020140016322 A

US06984591 B1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문현

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

기판 상에 Mn-함유 층을 증착시키는 방법으로서,

Mn-함유 막 형성 조성물을 갖는 반응기내로 도입하는 단계로서, Mn-함유 막 형성 조성물은  $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2\}_2$  의 화학식을 갖는 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 단계; 및

증기 증착 방법을 이용하여 Mn-함유 층을 형성하기 위해 실릴아미드-함유 전구체의 적어도 일부를 기판 상에 증착하는 단계를 포함하는 방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제1항에 있어서, Mn-함유 층이 Mn인 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, Mn-함유 층이  $\text{MnOSi}$ 인 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, Mn-함유 층이  $\text{MnN}$ 인 방법.

#### 청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 기판이  $\text{SiO}_2$ 인 방법.

#### 청구항 8

기판 상에 Mn-함유 층을 증착시키는 방법으로서,

Mn-함유 막 형성 조성물을 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물 전달 장치를 증기 증착 챔버에 유동적으로 연결하는 단계로서, Mn-함유 막 형성 조성물은  $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2\}_2$  의 화학식을 갖는 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 단계;

Mn-함유 막 형성 조성물 전달 장치를 0.2 Torr(27 파스칼) 내지 1.5 Torr(200 파스칼)의 증기압의 Mn-함유 막 형성 조성물을 생성시키는 온도까지 가열하는 단계;

Mn-함유 막 형성 조성물의 증기를 그 안에 배치된 기판을 갖는 증기 증착 챔버내로 전달하는 단계; 및

증기 증착 방법을 이용하여 Mn-함유 층을 형성하기 위해 실릴아미드-함유 전구체의 적어도 일부를 기판 상에 증착하는 단계를 포함하는 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, Mn-함유 막 형성 조성물 전달 장치를, 0.2 Torr(27 파스칼) 내지 1.5 Torr(200 파스칼)의 증기압의 Mn-함유 막 형성 조성물을 생성시키는 온도에서, 2주 내지 12개월 범위의 시간 동안 유지시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

{Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}<sub>2</sub>의 화학식을 갖는 실릴아미드-함유 전구체를 포함하고 80°C에서 2주 후 5% 미만의 잔류 질량의 열중량 측정 분석에 의해 입증된 열적 안정성을 갖는, 망간-함유 막 형성 조성물.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 실릴아미드-함유 전구체가 90°C에서 2개월 후 5% 미만의 잔류 질량의 열중량 측정 분석에 의해 입증된 열적 안정성을 갖는, 망간-함유 막 형성 조성물.

**청구항 13**

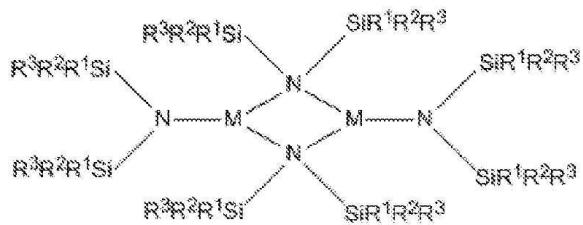
삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

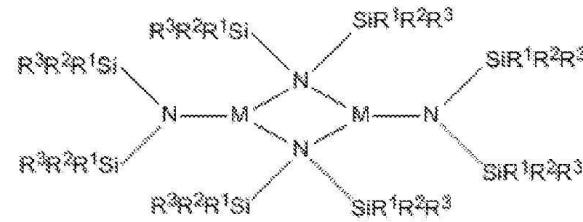
하기 화학식을 갖는 액체 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 망간-함유 막 형성 조성물로서, 액체 실릴아미드-함유 전구체는 표준 온도 및 압력에서 액체인, 망간-함유 막 형성 조성물:



(상기 식에서, M은 Mn이며; 각 R<sub>1</sub>은 Et이며, 각 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 Me임).

**청구항 16**

유입구 도관 및 유출구 도관을 갖는 캐나스터를 포함하고 하기 화학식을 갖는 액체 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 망간-함유 막 형성 조성물을 함유하는 Mn-함유 막 형성 조성물 전달 장치:



(상기 식에서, M은 Mn이며; 각 R<sub>1</sub>은 Et이며, 각 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 Me임).

**발명의 설명****기술 분야****[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조문현**

본 출원은 2015년 12월 31일에 출원된 미국특허출원번호 제14/986,313호의 이익을 주장하며, 이러한 문현은 전문이 본원에서 모든 목적을 위하여 참고로 포함된다.

## [0003] 기술 분야

[0004] 망간-함유 막 형성 조성물, 이의 제조, 및 막의 증기 증착을 위한 이의 용도가 개시된다. 망간-함유 막 형성 조성물은 실릴아미드-함유 전구체, 특히,  $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2\}_2$ 를 포함한다.

## 배경 기술

[0005] 화학적 증기 증착(CVD) 및 원자층 증착(ALD)은 반도체 소자를 위한 박막을 생성하기 위한 주요 증착 기술로서 적용되고 있다. 이러한 방법은 증착 공정 동안 파라미터의 미세조정을 통해 컨포멀 막(conformal film)(금속, 옥사이드, 니트라이드, 실리사이드, 등)의 달성을 가능하게 한다. 주로 막 성장은 금속-함유 화합물(전구체)의 화학적 반응에 의해 제어되며, 최적의 전구체의 개발은 이의 성질 및 반응 공정의 예측 시에 필수적이다.

[0006] 전이 금속 및 전이 금속 실리사이드, 특히, 코발트, 철, 망간, 및 루테늄의 막은 다양한 전자기기 및 전기화학적 적용에서 중요해지고 있다. 예를 들어, 망간 박막은 이의 높은 자기 유전율(magnetic permittivity)로 인하여 고려되고 있다. 반도체 소자의 프론트-엔드-오브-더-라인(front-end-of-the-line) 가공에서 이의 낮은 저항률로 인해 옴 접촉(Ohmic Contact)을 위한 망간 디실리사이드( $\text{MnSi}_2$ )를 형성하기 위해 망간 박막을 사용하는 다수의 보고서가 존재한다. 망간 함유 박막은 최근에, 초대형 접적 소자를 위한 Cu/저-k 자가 형성 배리어, 패시베이션 층, 및 캡핑 층으로서 연구되었다(예를 들어, 미국특허번호 제9,362,228호(Chae 등) 및 Gordon 등의 문헌[Chemical vapor deposition(CVD) of manganese self-aligned diffusion barrier for Cu interconnections in microelectronics. In Advanced Metallization Conference 2008] 참조).

[0007] 실릴아미드 화합물의 합성이 보고되었다(Monatsh. Chem. (1964), 95, pp.1099-1102; Inorganic Chemistry, Vol. 23, No. 26, 1984, 4585; Polyhedron 9 (1990) p.2959). 실릴아미드 화합물을 사용한 증기 증착 막 형성이 또한 보고되었다(Chem.Vap.Deposition 1995, 1, No. 2, 49-51; US 6969539B2, R.G.Gordon et al; US 2009/0053426A1 Applied Materials; US 2014/255606 Applied Materials).

[0008] US 6969539호(Gordon et al.)에는 하기가 개시되어 있다:

화합물	융점(°C)	증기압(°C/Torr)	Ref/Comm 소스
$\text{Mn}[\text{N}(\text{SiBuMe}_2)_2]_2$	liquid	143/0.06	Broomhall-Dillard & Gordon, 1999
$\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_2)_2]_2$	55~80	112~120/0.2	Bradley, Trans. Met. Chem. 3, 253 (1978)
$\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	108~110		Power, JACS 11, 8044 (1989)

[0009]

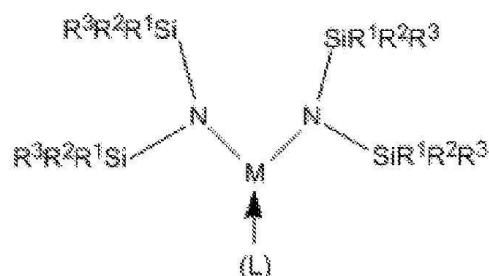
[0010] 당업자는, 액체 형태의  $\text{Mn}(\text{N}(\text{SiBuMe}_2)_2)_2$ 가 증기 증착 방법을 위해 바람직하지만, 박막 증착을 위한 산업적 사용에는 증기압이 너무 낮다는 것을 인식할 것이다.

[0011] 증기상 막 증착에서 사용하기에 충분히 안정하면서 적합하게 휘발성인 Mn-함유 전구체를 선택하는 것은 상업적 실행에서 중요하고, 항상 용이하게 결정되는 것은 아니다.

## 발명의 내용

[0012] 하기 화학식을 갖는 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 망간-함유 막 형성 조성물이 개시된다:

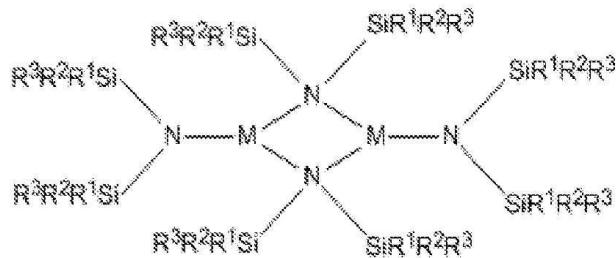
[0013] [화학식 I]



[0014]

[0015]

[화학식 II]



[0016]

[0017]

(상기 식에서, M은 Mn이며; 각 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 독립적으로 수소(H) 또는 C1-C4 탄화수소로부터 선택되며; L은 피리딘, NMe<sub>3</sub>, NET<sub>3</sub>, NMe<sub>2</sub>Et, NMeEt<sub>2</sub>, 1-Me-피롤리딘, 또는 PMe<sub>3</sub>으로부터 선택된 하나 또는 두 개의 중성 부가물이며; R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>, 또는 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 결합되어 환형 규소-함유 헤테로사이클을 형성할 수 있음). 개시된 실릴아미드-함유 막 형성 조성물은 하기 양태들 중 하나 이상을 가질 수 있다:

- 각 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 이소프로필, n-프로필, n-부틸, 또는 t-부틸로부터 선택됨;

- 화학식 I을 갖는 실릴아미드-함유 전구체;

- 실릴아미드-함유 전구체는 Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(py)임;

- 실릴아미드-함유 전구체는 Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](Me<sub>3</sub>N)임;

- 실릴아미드-함유 전구체는 Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](Et<sub>3</sub>N)임;

- 실릴아미드-함유 전구체는 Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](Me<sub>2</sub>EtN)임;

- 실릴아미드-함유 전구체는 Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](1-Me-피롤리딘)임;

- 실릴아미드-함유 전구체는 Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](PMe<sub>3</sub>)임;

- 실릴아미드-함유 전구체는 Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>](Me<sub>3</sub>N)임;

- 실릴아미드-함유 전구체는 Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>](Et<sub>3</sub>N)임;

- 실릴아미드-함유 전구체는 Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>](Me<sub>2</sub>EtN)임;

- 실릴아미드-함유 전구체는 Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>](1-Me-피롤리딘)임;

- 실릴아미드-함유 전구체는 Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>](PMe<sub>3</sub>)임,

- 화학식 II를 갖는 실릴아미드-함유 전구체;

- 실릴아미드-함유 전구체는 {Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>]}<sub>2</sub>임;

- 실릴아미드-함유 전구체는 {Mn[N(SiMe<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>]}<sub>2</sub>임;

- 실릴아미드-함유 전구체는 {Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)(tBu)]<sub>2</sub>}<sub>2</sub>임;

- 실릴아미드-함유 전구체는 {Mn[N(SiMe<sub>2</sub>nBu)<sub>2</sub>]}<sub>2</sub>임;

- 실릴아미드-함유 전구체는 {Mn[N(SiMeEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]}<sub>2</sub>임;

- [0039] ● 실릴아미드-함유 전구체는  $Mn[N(SiMe_2Et)_2]_2(py)$ 임;
- [0040] ● 대략 99% w/w 내지 대략 100% w/w의 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 망간-함유 막 형성 조성물;
- [0041] ● 50°C에서 4주 후 대략 99% w/w 내지 대략 100% w/w의 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 망간-함유 막 형성 조성물;
- [0042] ● 실온(대략 23°C)에서 12주 후 대략 99% w/w 내지 대략 100% w/w의 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 망간-함유 막 형성 조성물;
- [0043] ● 1 Torr 증기압의 실릴아미드-함유 전구체를 생성하는 온도에서 2주의 안정성 시험 후 열중량 측정 분석 하에서 3% 미만의 잔류 질량을 생성시키는 망간-함유 막 형성 조성물;
- [0044] ● 1 Torr 증기압의 실릴아미드-함유 전구체를 생성하는 온도에서 3주의 안정성 시험 후 열중량 측정 분석 하에서 3% 미만의 잔류 질량을 생성시키는 망간-함유 막 형성 조성물;
- [0045] ● 1 Torr 증기압의 실릴아미드-함유 전구체를 생성하는 온도에서 2개월의 안정성 시험 후 열중량 측정 분석 하에서 3% 미만의 잔류 질량을 생성시키는 망간-함유 막 형성 조성물;
- [0046] ● 대략 95% w/w 내지 대략 100% w/w의 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 망간-함유 막 형성 조성물;
- [0047] ● 대략 5% w/w 내지 대략 50% w/w의 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0048] ● 물을 포함하지 않는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0049] ● 대략 0% w/w 내지 대략 5% w/w 불순물을 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0050] ● 대략 0.0% w/w 내지 대략 2.0% w/w 불순물을 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0051] ● 대략 0.0% w/w 내지 대략 1.0% w/w 불순물을 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0052] ● 할라이드, 알칼리 금속, 알킬-치환된 실란, 리튬, 소듐, 또는 포타슘 할라이드; THF; 에테르; 펜坦; 시클로헥산; 햄탄; 벤젠; 톨루엔을 포함하는 불순물;
- [0053] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 1 ppmw 금속 불순물을 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0054] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 500 ppbw 금속 불순물을 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0055] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Al을 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0056] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw As를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0057] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Ba를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0058] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Be를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0059] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Bi를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0060] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Cd를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0061] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Ca를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0062] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Cr을 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0063] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Co를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0064] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Cu를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0065] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Ga를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0066] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Ge를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0067] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Hf를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0068] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Zr을 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0069] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw In을 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;

- [0070] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Fe를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0071] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Pb를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0072] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Li를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0073] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Mg를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0074] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw W를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0075] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Ni를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0076] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw K를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0077] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Na를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0078] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Sr을 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0079] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Th를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0080] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Sn을 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0081] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Ti를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0082] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw U를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0083] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw V를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0084] ● 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw Zn을 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0085] ● 대략 0 ppmw 내지 대략 100 ppmw Cl을 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0086] ● 대략 0 ppmw 내지 대략 100 ppmw Br을 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물.

[0087] 또한, 유입구 도관 및 유출구 도관을 갖는 캐니스터를 포함하고 임의의 상술된 Mn-함유 막 형성 조성물을 함유하는 Mn-함유 막 형성 조성물 전달 장치가 개시된다. 개시된 장치는 하기 양태들 중 하나 이상을 포함할 수 있다:

- [0088] ● 10 ppmw 미만의 금속 오염물질의 총 농도를 갖는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0089] ● Mn-함유 막 형성 조성물의 표면 위에 위치된 유입구 도관 단부의 단부, 및 Mn-함유 막 형성 조성물의 표면 아래에 위치된 유출구 도관의 단부;
- [0090] ● Mn-함유 막 형성 조성물의 표면 아래에 위치된 유입구 도관 단부의 단부 및 Mn-함유 막 형성 조성물의 표면 위에 위치된 유출구 도관의 단부;
- [0091] ● 유입구 및 유출구 상에 다이아프램 밸브를 추가로 포함함;
- [0092] ● 캐니스터의 내부 표면 상에 하나 이상의 배리어 층을 추가로 포함함;
- [0093] ● 캐니스터의 내부 표면 상에 하나 내지 네 개의 배리어 층을 추가로 포함함;
- [0094] ● 캐니스터의 내부 표면 상에 하나 또는 두 개의 배리어 층을 추가로 포함함;
- [0095] ● 산화규소 층, 질화규소 층, 산질화규소 층, 탄질화규소, 산탄질화규소 층, 또는 이들의 조합을 포함하는 각 배리어 층;
- [0096] ● 여기서, 각 배리어 층은 5 내지 1000 nm 두께임;
- [0097] ● 여기서, 각 배리어 층은 50 내지 500 nm 두께임;
- [0098] ●  $\{Mn[N(SiMe_2Et)_2]\}_2$ 를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물.

[0099] 또한, 기판 상에 Mn-함유 층을 증착시키는 방법이 개시된다. 임의의 상술된 Mn-함유 막 형성 조성물의 증기는 그 안에 기판이 배치된 반응기에 도입된다. 실릴아미드-함유 전구체의 적어도 일부는 증기 증착 방법을 이용하여 Mn-함유 층을 형성하기 위해 기판 상에 증착된다. 개시된 방법은 하기 양태들 중 하나 이상을 가질 수 있다:

- [0100] ● 화학식  $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2\}_2$ 를 갖는 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0101] ● 반응기에 제2 전구체를 포함하는 증기를 도입함;
- [0102] ● 제2 전구체의 원소는 2족, 13족, 14족, 전이 금속, 란탄족 원소(lanthanide), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택됨;
- [0103] ● 제2 전구체의 원소는 Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, Ti, Nb, Ta, Al, Si, Ge, Y, 또는 란탄족 원소로부터 선택됨;
- [0104] ● 반응물을 반응기에 도입함;
- [0105] ● 반응물은  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , 카르복실산, 이들의 라디칼, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택됨;
- [0106] ● 반응물은 플라즈마 처리된 산소임;
- [0107] ● 반응물은 오존임;
- [0108] ● 반응물은  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ , 히드리도실란(예를 들어,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$ ), 클로로실란 및 클로로폴리실란(예를 들어,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{HCl}_5$ ,  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ ), 알키실란(예를 들어,  $\text{Me}_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{MeSiH}_3$ ,  $\text{EtSiH}_3$ ), 히드라진(예를 들어,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{MeHNNH}_2$ ,  $\text{MeHNNHMe}$ ), 유기 아민(예를 들어,  $\text{NMeH}_2$ ,  $\text{NEtH}_2$ ,  $\text{NMe}_2\text{H}$ ,  $\text{NET}_2\text{H}$ ,  $\text{NMe}_3$ ,  $\text{NET}_3$ ,  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NH}$ ), 피라졸린, 피리딘, B-함유 분자(예를 들어,  $\text{B}_2\text{H}_6$ , 9-보라비시클로[3.3.1]논, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 보라진), 알킬 금속(예를 들어, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 디메틸아연, 디에틸아연), 이들의 라디칼 종, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨;
- [0109] ● 반응물은  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{SiH}_2\text{Me}_2$ ,  $\text{SiH}_2\text{Et}_2$ ,  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ , 이들의 수소 라디칼, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨;
- [0110] ● 반응물은  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}_2$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NH}$ ,  $(\text{CH}_3)\text{HNNH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ , 이들의 질소-함유 라디칼 종, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택됨;
- [0111] ● 반응물은 HCDS 또는 PCDS임;
- [0112] ● 반응물은 플라즈마 처리된  $\text{N}_2$ 임;
- [0113] ● 증기 증착 방법은 CVD 공정임;
- [0114] ● 증기 증착 방법은 ALD 공정임;
- [0115] ● 증기 증착 방법은 PEALD 공정임;
- [0116] ● 증기 증착 방법은 공간적 ALD 공정임;
- [0117] ● Mn-함유 층은 망간 옥사이드 층임;
- [0118] ● Mn-함유 층은 망간 니트라이드 층임;
- [0119] ● Mn-함유 층은 Mn임; 및
- [0120] ● Mn-함유 층은 MnSi임.
- [0121] 또한, 기판 상에 망간 실리케이트 자가 형성 배리어 층을 증착시키는 방법이 개시된다. 임의의 상술된 Mn-함유 막 형성 조성물의 증기는 그 안에 기판이 배치된 반응기에 도입되며, 기판은 그 위에 규소-기반 절연 층에 형성된 비아(via)를 가지며, 규소-기반 절연 층은 비아의 측벽을 형성하며, 금속 라인은 비아의 하부를 형성한다. 실릴아미드-함유 전구체의 적어도 일부는 증기 증착 방법을 이용하여 망간 실리케이트 자가 형성 층을 형성하기 위해, 비아의 하부가 아닌, 측벽 상에 증착된다. 개시된 방법은 하기 양태들 중 하나 이상을 가질 수 있다:
- [0122] ● 화학식  $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2\}_2$ 를 갖는 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물;
- [0123] ● 대략 3:1 내지 대략 20:1 범위의 종횡비를 갖는 비아;

- Si 및 O를 함유한 규소-기반 절연 층;
- 규소-기반 절연 층은 열적으로 산화된 규소임;
- 규소-기반 절연 층은  $\text{SiO}_2$ 임;
- 규소-기반 절연 층은  $\text{SiOC}$ 임;
- 규소-기반 절연 층은 다공성  $\text{SiOC}$ 임;
- 금속 라인은 구리임;
- 증기 증착 방법은 CVD 공정임;
- 증기 증착 방법은 ALD 공정임;
- 증기 증착 방법은 PEALD 공정임;
- 증기 증착 방법은 공간적 ALD 공정임; 및
- 기판을 어닐링함.

#### 표기법 및 명칭

[0136] 특정 약어, 기호, 및 용어는 하기 설명 및 청구범위 전반에 걸쳐 사용되고, 하기를 포함한다.

[0137] 본원에서 사용되는 부정 관사("a" 또는 "an")는 하나 이상을 의미한다.

[0138] 본원에서 사용되는 용어 "대략" 또는 "약"은 기술된 값의  $\pm 10\%$ 를 의미한다.

[0139] 본원에 기술된 임의의 범위 및 모든 범위는 이의 종결점을 포함한다(즉,  $x=1$  내지 4는  $x=1$ ,  $x=4$ , 및  $x=\text{이들 사이의 임의의 수}$ 를 포함한다).

[0140] 본원에서 사용되는 용어 "알킬 기"는 베타적으로 탄소 원자 및 수소 원자를 함유한 포화된 작용기를 지칭한다. 또한, 용어 "알킬 기"는 선형, 분지형, 또는 환형 알킬 기를 지칭한다. 선형 알킬 기의 예는 비제한적으로, 메틸 기, 에틸 기, 프로필 기, 부틸 기, 등을 포함한다. 분지형 알킬 기의 예는 비제한적으로, t-부틸을 포함한다. 환형 알킬 기의 예는 비제한적으로, 시클로프로필 기, 시클로펜틸 기, 시클로헥실 기, 등을 포함한다.

[0141] 본원에서 사용되는 용어 "탄화수소"는 베타적으로 수소 및 탄소 원자를 함유하는 작용기를 의미한다. 작용기는 포화되거나(단지 단일 결합을 함유함) 불포화(이중 결합 또는 삼중 결합을 함유함)될 수 있다.

[0142] 본원에서 사용되는 용어 "헤테로사이클"은 이의 고리의 일원으로서 적어도 두 개의 상이한 원소들의 원자를 갖는 환형 화합물을 의미한다.

[0143] 본원에서 사용되는 약어 "Me"는 메틸 기를 지칭하며, 약어 "Et"는 에틸 기를 지칭하며, 약어 "Pr"은 임의의 프로필 기(즉, n-프로필 또는 이소프로필)를 지칭하며, 약어 "iPr"은 이소프로필 기를 지칭하며, 약어 "Bu"는 임의의 부틸 기(n-부틸, 이소-부틸, t-부틸, 2차-부틸)를 지칭하며, 약어 "tBu"는 3차-부틸 기를 지칭하며, 약어 "sBu"는 2차-부틸 기를 지칭하며, 약어 "iBu"는 이소-부틸 기를 지칭하며, 약어 "Ph"는 폐닐 기를 지칭하며, 약어 "py"는 피리딘 기를 지칭하며, 약어 "THF"는 테트라히드로푸란을 지칭하며, 약어 "Cp"는 시클로펜타디에닐 기를 지칭한다.

[0144] 원소의 주기율표로부터의 원소의 표준 약어가 본원에서 사용된다. 원소가 이러한 약어에 의해 언급될 수 있는 것으로 이해되어야 한다(예를 들어, Mn은 망간을 지칭하며, Si는 규소를 지칭하며, C는 탄소를 지칭한다. 등등).

[0145] 증착된 막 또는 층, 예를 들어, 망간 옥사이드가 명세서 및 청구범위 전반에 걸쳐 이의 적절한 화학량론에 대한 언급 없이 나열된다는 것을 유의한다. 층은 순수한(M) 층, 실리사이드( $M_{\text{o}}\text{Si}_{\text{p}}$ ) 층, 카바이드( $M_{\text{o}}\text{C}_{\text{p}}$ ) 층, 니트라이드( $M_{\text{k}}\text{N}_{\text{l}}$ ) 층, 옥사이드( $M_{\text{n}}\text{O}_{\text{m}}$ ) 층, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 여기서, M은 Mn이며; k, l, m, n, o, 및 p는 포괄적으로 1 내지 6의 범위이다. 예를 들어, 망간 실리사이드는  $\text{Mn}_k\text{Si}_l$ 이며, 여기서, k 및 l 각각은 0.5 내지 5의 범위이다. 임의의 언급된 층은 또한 산화규소 층,  $\text{Si}_{\text{n}}\text{O}_{\text{m}}$ 을 포함할 수 있으며, 여기서, n은 0.5 내지

1.5의 범위이며, m은 1.5 내지 3.5의 범위이다. 산화규소 층은 산화규소 기반 유전 물질, 예를 들어, 탄소-도핑된 산화규소 기반 저-k 유전 물질, 예를 들어, Applied Materials, Inc.에 의한 Black Diamond II 또는 III 물질일 수 있다. 대안적으로, 임의의 언급된 규소-함유 층은 순수한 규소일 수 있다. 임의의 규소-함유 층은 또한 도편트, 예를 들어, B, C, P, As 및/또는 Ge를 포함할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0146]

본 발명의 본질 및 목적의 추가 이해를 위하여, 첨부된 도면과 함께 하기 상세한 설명이 참조될 것이며, 여기서, 유사한 구성요소는 동일하거나 유사한 참조 번호로 제공된다.

도 1은 Mn-함유 막 형성 조성물 전달 장치(1)의 일 구현예의 측단면도이다.

도 2는 Mn-함유 막 형성 조성물 전달 장치(1)의 제2 구현예의 측단면도이다.

도 3은 고체 Mn-함유 막 형성 조성물을 승화시키기 위한 고체 전구체 승화기(100)의 예시적 구현예의 측단면도이다.

도 4는  $\{Mn[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ ,  $\{Mn[N(SiMe_2Et)_2]_2\}_2$ ,  $\{Mn[N(SiMe_3)(tBu)_2]_2\}_2$ , 및  $\{Mn[N(SiMe_2nBu)_2]_2\}_2$ 의 온도 증가에 따른 중량 손실의 백분율을 나타낸, 1010 mbar 하에서의 비교 개방 컵 열중량 측정 분석(TGA) 그래프이다.

도 5는 안정성 시험 전 및 120°C에서 1주 및 2주, 및 1개월, 2개월 및 3개월 후에,  $\{Mn[N(SiMe_2Et)_2]_2\}_2$ 의 온도 증가에 따른 중량 손실의 백분율을 나타낸 TGA 그래프이다.

도 6은 안정성 시험 전 및 90°C에서 1주 및 2주 후에,  $\{Mn[N(SiMe_3)(tBu)_2]_2\}_2$ 의 온도 증가에 따른 중량 손실의 백분율을 나타낸 TGA 그래프이다.

도 7은 안정성 시험 전 및 70°C에서 8주 및 3개월 후에,  $\{Mn[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ 의 온도 증가에 따른 중량 손실의 백분율을 나타낸 TGA 그래프이다.

도 8은 안정성 시험 전 및 90°C에서 2주 및 4주 및 2개월 및 3개월 후에,  $\{Mn[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ 의 온도 증가에 따른 중량 손실의 백분율을 나타낸 TGA 그래프이다.

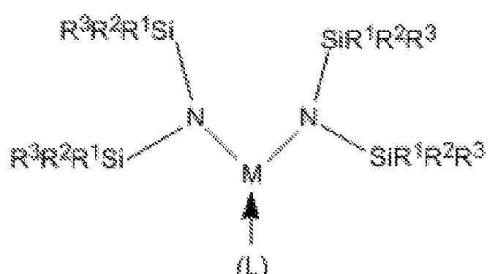
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0147]

하기 화학식을 갖는 실릴아미드-함유 전구체를 포함하는 Mn-함유 막 형성 조성물이 개시된다:

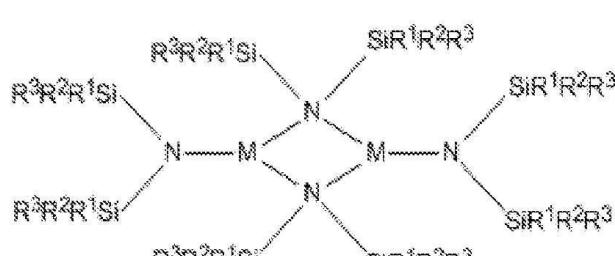
[0148]

[화학식 I]



[0149]

[화학식 II]



[0151]

- [0152] 상기 식에서, M은 Mn이며; 각 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 독립적으로 수소(H) 또는 C1-C4 탄화수소로부터 선택되며; L은 피리딘, NMe<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, NMe<sub>2</sub>Et, NMeEt<sub>2</sub>, 1-Me-피롤리딘, 또는 PMe<sub>3</sub>으로부터 선택된 하나 또는 두 개의 중성 부가물이며; R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>, 또는 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 결합되어 환형 규소-함유 혼합로사이클을 형성할 수 있다. 각 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 바람직하게, 독립적으로 H, 메틸, 에틸, 이소프로필, n-프로필, n-부틸, 또는 t-부틸이다.
- [0153] 화학식 I을 갖는 예시적인 실릴아미드 함유 전구체는 Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](py); Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](Me<sub>3</sub>N); Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](Et<sub>3</sub>N); Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](Me<sub>2</sub>EtN); Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](MeEt<sub>2</sub>N); Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](1-Me-피롤리딘); Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](PMe<sub>3</sub>); Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>](py); Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>](Me<sub>3</sub>N); Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>](Et<sub>3</sub>N); Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>](Me<sub>2</sub>EtN); Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>](MeEt<sub>2</sub>N); Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>](1-Me-피롤리딘); Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>](PMe<sub>3</sub>), 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0154] 화학식 II를 갖는 예시적인 실릴아미드 함유 전구체는 {Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}; {Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} ; {Mn[N(SiMeEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} ; {Mn[N(SiMeH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} ; {Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)(tBu)]<sub>2</sub>} ; {Mn[N(SiMe<sub>2</sub>nBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} ; 및 이들의 조합을 포함한다. 바람직하게, 화학식 II를 갖는 예시적인 실릴아미드 함유 전구체는 {Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} ; {Mn[N(SiMeEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} ; {Mn[N(SiMeH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} ; {Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)(tBu)]<sub>2</sub>} ; {Mn[N(SiMe<sub>2</sub>nBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} ; 및 이들의 조합이고, 더욱 바람직하게, {Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}이다.
- [0155] 실릴아미드-함유 전구체는 테트라하이드로푸란(THF), 에테르, 펜탄, 시클로헥산, 헥산, 햄탄, 또는 톨루엔과 같은 용매 중에서 MnX<sub>2</sub>(여기서, X는 Cl, Br, 또는 I임)를 M(N(SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>)(여기서, M은 Li, Na, 또는 K임)과 반응시킴으로써 합성될 수 있다. 용매는 제거될 수 있으며, 화학식 I 또는 화학식 II의 생성물은 여과 및/또는 승화를 이용하여 염 부산물로부터 단리된다. 화학식 I의 L=THF 부가물은 THF-함유 전구체의 펜탄, 햄탄, 헥산 또는 시클로헥산과 같은 알칸 용액에 양성자화된 형태의 요망되는 리간드를 첨가하고, 생성물을 추출함으로써 치환될 수 있다. 추가 세부사항은 하기 실시예에서 제공된다.
- [0156] 공정 신뢰성을 보장하기 위하여, 개시된 Mn-함유 막 형성 조성물은 사용하기 전에 연속 또는 분별 배치 종류, 재결정화, 또는 승화에 의해 대략 95% w/w 내지 대략 100% w/w 범위, 바람직하게, 대략 98% w/w 내지 대략 100% w/w 범위의 순도까지 정제될 수 있다. Mn-함유 막 형성 조성물은 순도가 대략 99% w/w 내지 대략 100% w/w 범위 일 때 본질적으로 실릴아미드-함유 전구체로 이루어진다. 당업자는, 순도가 H NMR, 또는 질량 분광법과 함께 가스 또는 액체 크로마토그래피에 의해 결정될 수 있음을 인식할 것이다. Mn-함유 막 형성 조성물은 임의의 하기 불순물을 함유할 수 있다: 할라이드, 알칼리 금속, 알킬 아민, 알킬아미노-치환된 실란, 피리딘, 1-메틸피롤리딘, 피롤리딘, THF, 에테르, 펜탄, 시클로헥산, 햄탄, 톨루엔, 할로겐화된 금속 화합물. 바람직하게, 이러한 불순물의 총량은 0.1% w/w 미만이다. 정제된 조성물은 재결정화, 승화, 증류에 의해 및/또는 4Å 분자체와 같은, 적합한 흡착제에 가스 또는 액체를 통과시킴으로써 생성될 수 있다.
- [0157] 정제된 Mn-함유 막 형성 조성물에서, THF, 에테르, 펜탄, 시클로헥산, 햄탄, 및/또는 톨루엔과 같은 각 용매의 농도는 대략 0% w/w 내지 대략 5% w/w, 바람직하게, 대략 0% w/w 내지 대략 0.1% w/w 범위일 수 있다. 용매는 Mn-함유 막 형성 조성물의 합성에서 사용될 수 있다. 조성물로부터 용매의 분리는 둘 모두가 유사한 비등점을 갖는 경우에 어려울 수 있다. 혼합물의 냉각은 액체 용매에서 고체 전구체를 생성시킬 수 있으며, 이는 여과에 의해 분리될 수 있다. 진공 증류가 또한 사용될 수 있으며, 단, 조성물은 대략 이의 분해점보다 높게 가열되지 않는다.
- [0158] 개시된 Mn-함유 막 형성 조성물은 5% v/v 미만, 바람직하게, 1% v/v 미만, 더욱 바람직하게, 0.1% v/v 미만, 및 더욱 바람직하게, 0.01% v/v 미만의 임의의 이의 유사체 또는 다른 반응 산물을 함유한다. 이러한 구현에는 보다 양호한 공정 반복성을 제공할 수 있다. 이러한 구현에는 Mn-함유 막 형성 조성물의 종류에 의해 생성될 수 있다.
- [0159] 대안적으로, 특히, 혼합물이 개선된 공정 파라미터를 제공하거나 타겟 화합물의 단리가 너무 어렵거나 고가일 때, 개시된 Mn-함유 막 형성 조성물은 대략 5% w/w 내지 대략 50% w/w의 하나의 화합물을 포함할 수 있으며, 조성물의 잔부는 제2 화합물을 포함한다. 예를 들어, 개시된 Mn-함유 막 형성 조성물은 40/60% w/w의 Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NMe<sub>2</sub>Et) 및 Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NMeEt<sub>2</sub>)일 수 있다. 혼합물은 증기 증착에 적합한 안정한 액체 조성물

을 생성할 수 있다.

[0160] 정제된 Mn-함유 막 형성 조성물에서 미량 금속 및 메탈로이드의 농도는 각각 독립적으로 대략 0 ppbw 내지 대략 100 ppbw, 및 더욱 바람직하게, 대략 0 ppbw 내지 대략 10 ppbw 범위일 수 있다. 이러한 금속 또는 메탈로이드 불순물은 알루미늄(Al), 비소(As), 바륨(Ba), 베릴륨(Be), 비스무트(Bi), 카드뮴(Cd), 칼슘(Ca), 크롬(Cr), 코발트(Co), 구리(Cu), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 하프늄(Hf), 지르코늄(Zr), 인듐(In), 철(Fe), 납(Pb), 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 텅스텐(W), 니켈(Ni), 포타슘(K), 소듐(Na), 스트론튬(Sr), 토륨(Th), 주석(Sn), 티타늄(Ti), 우라늄(U), 바나듐(V) 및 아연(Zn)을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 정제된 Mn-함유 막 형성 조성물에서 X(여기서, X는 Cl, Br임)의 농도는 대략 0 ppmw 내지 대략 100 ppmw, 및 더욱 바람직하게, 대략 0 ppmw 내지 대략 10 ppmw의 범위일 수 있다.

[0161] 개시된 Mn-함유 막 형성 조성물의 물에 대한 노출이 실릴아민-함유 전구체의 분해를 초래할 수 있기 때문에, 이를 방지하는 것을 주의해야 한다.

[0162] 또한, 증기 증착 방법을 위한 개시된 Mn-함유 막 형성 조성물을 사용하는 방법이 개시된다. 개시된 방법은 망간-함유 막의 증착을 위한 Mn-함유 막 형성 조성물의 용도를 제공한다. 개시된 방법은 반도체, 광전지, LCD-TFT, 평판 타입 디바이스, 내화물 또는 항공기의 제작에서 유용할 수 있다.

[0163] 기판 상에 망간-함유 층을 형성하는 개시된 방법은 반응기에 기판을 배치하고, 반응기에 개시된 Mn-함유 막 형성 조성물의 증기를 전달하고, 증기를 기판과 접촉시켜(그리고 통상적으로 증기를 기판으로 유도하여) 기판의 표면 상에 망간-함유 층을 형성하는 것을 포함한다.

[0164] 방법은 증기 증착 공정을 이용하여, 및 더욱 상세하게,  $MnMO_x$  막(여기서, x는 4이며, M은 Ta, Hf, Nb, Mg, Al, Sr, Y, Ba, Ca, As, Sb, Bi, Sn, Pb, Co, 란탄족 원소(예를 들어, Er), 또는 이들의 조합임)의 증착을 위해 기판 상에 이중금속-함유 층을 형성시키는 것을 포함할 수 있다. 개시된 방법은 반도체, 광전지, LCD-TFT, 또는 평판 타입 디바이스의 제작에서 유용할 수 있다. 산소 공급원, 예를 들어,  $O_3$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ , NO,  $H_2O_2$ , 아세트산, 포르말린, 파라-포름알데히드, 이들의 산소 라디칼, 및 이들의 조합, 바람직하게는  $O_3$  또는 플라즈마 처리된  $O_2$ 가 또한 반응기에 도입될 수 있다.

[0165] 개시된 Mn-함유 막 형성 조성물은 당업자에게 공지된 임의의 증착 방법을 이용하여 망간-함유 막을 증착시키기 위해 사용될 수 있다. 적합한 증착 방법의 예는 화학적 증기 증착(CVD) 또는 원자층 증착(ALD)을 포함한다. 예시적인 CVD 방법은 열적 CVD, 펄스식 CVD(PCVD), 저압 CVD(LPCVD), 부기압 CVD(SACVD) 또는 대기압 CVD(APCVD), 고온-와이어 CVD(HWCVD), 또한 cat-CVD로서 알려짐, 여기서, 고온 와이어는 증착 공정을 위한 에너지원으로서 역할을 함), 라디칼 도입된 CVD, 유동성 PECVD를 포함하지만 이로 제한되지 않는 플라즈마 강화 CVD(PECVD) 및 이들의 조합을 포함한다. 예시적인 ALD 방법은 열적 ALD, 플라즈마 강화 ALD(PEALD), 공간적 단리 ALD, 고온-와이어 ALD(HWALD), 라디칼 도입된 ALD, 및 이들의 조합을 포함한다. 초임계 유체 증착이 또한 사용될 수 있다. 증착 방법은 적합한 단차 피복 및 막 두께 조절을 제공하기 위해 바람직하게 ALD, PE-ALD 또는 공간적 ALD이다.

[0166] Mn-함유 막 형성 조성물의 증기가 발생되고, 이후에, 기판을 포함한 반응 챔버에 도입된다. 반응 챔버에서의 온도 및 압력, 및 기판의 온도는 기판 상에 실릴아민-함유 전구체의 적어도 일부의 증기 증착에 적합한 조건에서 유지된다. 다시 말해서, 반응 챔버에 증기화된 조성물의 도입 후에, 반응 챔버 내의 조건은 전구체의 적어도 일부가 Mn-함유 층을 형성하기 위해 기판 상에 증착되도록 조정된다. 당업자는 "전구체의 적어도 일부가 증착된다"가 전구체의 일부 또는 모두가 기판과 반응하거나 기판에 접착함을 의미한다는 것을 인식할 것이다. 본원에서, Mn-함유 층의 형성에 도움을 주기 위해 반응물이 사용될 수도 있다.

[0167] 반응 챔버는 디바이스의 임의의 인클로저(enclosure) 또는 챔버일 수 있으며, 여기서, 증착 방법은 비제한적으로, 예를 들어, 평행판 타입 반응기, 냉각벽 타입 반응기, 고온벽 타입 반응기, 단일 웨이퍼 반응기, 다중 웨이퍼 반응기, 또는 다른 이러한 타입의 증착 시스템에서 일어난다. 모든 이러한 예시적 반응 챔버는 ALD 또는 CVD 반응 챔버로서 역할을 할 수 있다. 반응 챔버는 모든 ALD 및 부기압 CVD를 위해 약 0.5 mTorr 내지 약 20 Torr 범위의 압력에서 유지될 수 있다. 부기압 CVD 및 대기압 CVD 압력은 최대 760 Torr(대기압)의 범위일 수 있다. 또한, 반응 챔버 내의 온도는 약 20°C 내지 약 600°C의 범위일 수 있다. 당업자는 요망되는 결과를 달성하기 위해 단순한 실험을 통해 온도가 최적화될 수 있다는 것을 인식할 것이다.

[0168] 반응기의 온도는 기판 홀더의 온도를 조절하거나 반응기 벽의 온도를 조절함으로써 조절될 수 있다. 기판을 가

열하기 위해 사용되는 디바이스는 당해 분야에 알려져 있다. 반응기 벽은 충분한 성장률로 그리고 요망되는 물리적 상태 및 조성을 갖는 요망되는 막을 얻기 위해 충분한 온도까지 가열된다. 반응기 벽이 가열될 수 있는 비제한적인 예시적 온도 범위는 대략 20°C 내지 대략 600°C를 포함한다. 플라즈마 증착 공정이 사용될 때, 증착 온도는 대략 20°C 내지 대략 550°C의 범위일 수 있다. 대안적으로, 열적 공정이 수행될 때, 증착 온도는 대략 300°C 내지 대략 600°C의 범위일 수 있다.

[0169] 대안적으로, 기판은 충분한 성장률로 그리고 요망되는 물리적 상태 및 조성을 갖는 요망되는 망간-함유 막을 얻기 위해 충분한 온도까지 가열될 수 있다. 기판이 가열될 수 있는 비제한적인 예시적인 온도 범위는 150°C 내지 600°C를 포함한다. 바람직하게, 기판의 온도는 500°C 이하로 유지된다.

[0170] 반응기는 막이 증착될 하나 이상의 기판을 포함한다. 기판은 일반적으로 그 위에서 공정이 수행되는 물질로서 정의된다. 기판은 반도체, 광전지, 평판, 또는 LCD-TFT 디바이스 제작에서 사용되는 임의의 적합한 기판일 수 있다. 적합한 기판의 예는 웨이퍼, 예를 들어, 규소, 실리카, 유리, 또는 GaAs 웨이퍼를 포함한다. 웨이퍼는 이전 제작 단계로부터 그 위에 증착된 상이한 물질의 하나 이상의 층을 가질 수 있다. 예를 들어, 웨이퍼는 규소 층(결정질, 비정질, 다공성, 등), 산화규소 층, 질화규소 층, 산질화규소 층, 탄소 도핑된 산화규소(SiCOH) 층, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 추가적으로, 웨이퍼는 구리 층 또는 귀금속 층(예를 들어, 백금, 팔라듐, 로듐, 또는 금)을 포함할 수 있다. 층은 MIM, DRAM, 또는 FeRAM 기술에서 유전체 물질(예를 들어, ZrO<sub>2</sub> 기반 물질, HfO<sub>2</sub> 기반 물질, TiO<sub>2</sub> 기반 물질, 희토류 옥사이드 기반 물질, 3원 옥사이드 기반 물질, 예를 들어, 스트론튬 루테늄 옥사이드[SRO], 등)으로서 또는 구리와 저-k 층 사이의 산소 배리어로서 사용되는 니트라이드-기반 막(예를 들어, TaN)으로부터 사용되는 옥사이드를 포함할 수 있다. 웨이퍼는 배리어 층, 예를 들어, 망간, 망간 옥사이드, 등을 포함할 수 있다. 플라스틱 층, 예를 들어, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리(스티렌설포네이트)[PEDOT:PSS]가 또한 사용될 수 있다. 층은 평평하거나 패터닝 될 수 있다. 예를 들어, 층은 수소화된 탄소, 예를 들어, CH<sub>x</sub>(여기서, x는 0보다 크다)로 제조된 패터닝 된 포토레지스트 막일 수 있다.

[0171] 개시된 공정은 웨이퍼 상에 직접적으로 또는 웨이퍼의 상부 상의 하나 또는 하나 초과(패터닝 된 층이 기판을 형성할 때)의 층 상에 직접적으로 망간-함유 층을 증착할 수 있다. 기판은 높은 종횡비를 갖는 비아 또는 트렌치(trench)를 포함하도록 패터닝 될 수 있다. 예를 들어, 컨포멀 Mn-함유 막, 예를 들어, 망간 옥사이드는 대략 20:1 내지 대략 100:1 범위의 종횡비를 갖는 박막 고체 상태 배터리의 홀(hole) 또는 트렌치 상에 임의의 ALD 기술을 이용하여 증착될 수 있다. 또한, 당업자는 본원에서 사용되는 용어 "막" 또는 "층"이 표면 상에 놓여지거나 표면 위에 살포된 소정 두께의 일부 물질을 지칭하며 표면이 트렌치 또는 라인일 수 있음을 인식할 것이다. 명세서 및 청구범위 전반에 걸쳐, 웨이퍼 및 그 위의 임의의 관련된 층은 기판으로서 지칭된다. 그렇지만, 여러 경우에, 사용되는 바람직한 기판은 탄소-도핑된 옥사이드, TaN, Ta, TiN, Cu, Ru, 및 Si 타입 기판, 예를 들어, 폴리규소 또는 결정질 규소 기판으로부터 선택될 수 있다.

[0172] 개시된 Mn-함유 막 형성 조성물은 용매, 예를 들어, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 메시틸렌, 테칸, 도데칸, 옥탄, 헥산, 펜tan, 3차 아민, 아세톤, 테트라히드로푸란, 에탄올, 에틸메틸케톤, 1,4-디옥산, 등을 추가로 포함할 수 있다. 개시된 조성물은 용매 중에 다양한 농도로 존재할 수 있다. 예를 들어, 얻어진 농도는 대략 0.05 M 내지 대략 2 M 범위일 수 있다.

[0173] Mn-함유 막 형성 조성물은 Mn-함유 막 형성 조성물 전달 장치의 세 가지의 예시적인 구현예를 도시한 도 1 내지 도 3의 Mn-함유 막 형성 조성물 전달 장치에 의해 반응기로 전달될 수 있다.

[0174] 도 1은 Mn-함유 막 형성 조성물 전달 장치(1)의 일 구현예의 측면도이다. 도 1에서, 개시된 Mn-함유 막 형성 조성물(11)은 두 개의 도관, 즉, 유입구 도관(3) 및 유출구 도관(4)을 갖는 용기(2) 내에 함유된다. 반응 물 분야의 당업자는 용기(2), 유입구 도관(3) 및 유출구 도관(4)이 상승된 온도 및 압력에서도 가스상 형태의 Mn-함유 막 형성 조성물(11)이 빠져나가는 것을 방지하도록 제작된다는 것을 인식할 것이다.

[0175] 전달 장치(1)의 유출구 도관(4)은 반응기(미도시됨)에 또는 전달 장치와 반응기 사이의 다른 구성요소, 예를 들어, 가스 캐비넷에 벨브(7)를 통해 유동적으로 연결된다. 바람직하게, 용기(2), 유입구 도관(3), 벨브(6), 유출구 도관(4), 및 벨브(7)는 316L EP 또는 304 스테인레스강으로 제조된다. 그러나, 당업자는 다른 비-반응성 물질이 또한, 본원의 교시에서 사용될 수 있다는 것을 인식할 것이다.

[0176] 도 1에서, 유입구 도관(3)의 단부(8)는 Mn-함유 막 형성 조성물(11)의 표면 위에 위치되며, 유출구 도관(4)의 단부(9)는 Mn-함유 막 형성 조성물(11)의 표면 아래에 위치된다. 이러한 구현예에서, Mn-함유 막 형성 조성물

(11)은 바람직하게, 액체 형태이다. 질소, 아르곤, 헬륨, 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이로 제한되지 않는 불활성 가스가 유입구 도관(3)에 도입될 수 있다. 불활성 가스는, 액체 Mn-함유 막 형성 조성물(11)이 유출구 도관(4)을 통해 그리고 반응기(미도시됨)로 강제로 이동되도록 전달 장치(2)에 압력을 가한다. 반응기는, 위에 막이 형성될 기판에 증기를 전달하기 위해, 헬륨, 아르곤, 질소 또는 이들의 혼합물과 같은 운반 가스를 사용하거나 사용하지 않으면서, 액체 Mn-함유 막 형성 조성물(11)을 증기로 변형시키는 증기화기를 포함할 수 있다. 대안적으로, 액체 Mn-함유 막 형성 조성물(10)은 제트 또는 에어로졸로서 웨이퍼 표면에 직접적으로 전달될 수 있다.

[0177] 도 2는 Mn-함유 막 형성 조성물 전달 장치(1)의 제2 구현예의 측면도이다. 도 2에서, 유입구 도관(3)의 단부(8)는 Mn-함유 막 형성 조성물(11)의 표면 아래에 위치되며, 유출구 도관(4)의 단부(9)는 Mn-함유 막 형성 조성물(11)의 표면 위에 위치된다. 도 2는 또한, 선택적 가열 부재(14)를 포함하며, 이는 Mn-함유 막 형성 조성물(11)의 온도를 증가시킬 수 있다. 일 구현예에서, Mn-함유 막 형성 조성물(11)은 고체 또는 액체 형태일 수 있다. 질소, 아르곤, 헬륨, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는 불활성 가스가, 유입구 도관(3)에 도입된다. 불활성 가스는 Mn-함유 막 형성 조성물(11)에 거품을 형성하고, 불활성 가스와 증기화된 Mn-함유 막 형성 조성물(11)의 혼합물을 유출구 도관(4)에 그리고 반응기 상으로 운반한다. 운반 가스로의 버블링은 또한, Mn-함유 막 형성 조성물에 존재하는 임의의 용해된 산소를 제거할 수 있다.

[0178] 도 1 및 도 2는 밸브(6) 및 밸브(7)를 포함한다. 당업자는 밸브(6) 및 밸브(7)가 각각 도관(3) 및 도관(4)를 통해 흐르도록 개방된 위치 또는 닫혀진 위치에 배치될 수 있다는 것은 인식할 것이다. 도 1 및 도 2에서의 전달 장치(1), 또는 존재하는 임의의 고체 또는 액체의 표면 위에서 종결하는 단일 도관을 갖는 보다 단순한 전달 장치는, Mn-함유 막 형성 조성물(11)이 증기 형태인 경우에 또는 충분한 증기압이 고체/액체 상 위에 존재하는 경우에, 사용될 수 있다. 이러한 경우에, Mn-함유 막 형성 조성물(11)은 도 1에서 밸브(6) 또는 도 2에서 밸브(7)를 단순하게 개방시킴으로써 도관(3) 또는 도관(4)을 통해 증기 형태로 전달된다. 전달 장치(1)는 예를 들어, 선택적 가열 부재(14)의 사용에 의해 Mn-함유 막 형성 조성물(11)을 증기 형태로 전달하도록 충분한 증기 압을 제공하기 위해 적합한 온도에서 유지될 수 있다.

[0179] 도 1 및 도 2가 Mn-함유 막 형성 조성물 전달 장치(1)의 두 개의 구현예를 도시하지만, 당업자는 유입구 도관(3) 및 유출구 도관(4) 둘 모두가 또한 본원의 개시내용으로부터 벗어나지 않으면서, Mn-함유 막 형성 조성물(11)의 표면 위 또는 아래에 위치될 수 있다는 것을 인식할 것이다. 또한, 유입구 도관(3)은 충전 포트일 수 있다.

[0180] Mn-함유 막 형성 조성물의 고체 형태의 증기는 승화기를 이용하여 반응기로 전달될 수 있다. 도 3은 예시적인 승화기(100)의 일 구현예를 도시한 것이다. 승화기(100)는 용기(33)를 포함한다. 용기(33)는 실린더형 용기일 수 있거나, 대안적으로, 비제한적으로, 임의의 형상일 수 있다. 용기(33)는 비제한적으로, 스테인레스강, 니켈 및 이의 합금, 석영, 유리, 및 다른 화학적으로 양립 가능한 물질과 같은 물질로 구성된다. 특정 경우에, 용기(33)는 비제한적으로, 다른 금속 또는 금속 합금으로 구성된다. 특정 경우에, 용기(33)는 약 8 센티미터 내지 약 55 센티미터의 내부 직경, 및 대안적으로, 약 8 센티미터 내지 약 30 센티미터의 내부 직경을 갖는다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 대안적인 구성은 상이한 치수를 가질 수 있다.

[0181] 용기(33)는 밀봉 가능한 상부(sealable top)(15), 밀봉 부재(18), 및 가스켓(20)을 포함한다. 밀봉 가능한 상부(15)는 외부 환경으로부터 용기(33)를 밀봉하도록 구성된다. 밀봉 가능한 상부(15)는 용기(33)에 대한 접근을 허용하도록 구성된다. 추가적으로, 밀봉 가능한 상부(15)는 용기(33)로 도관이 통과하도록 구성된다. 대안적으로, 밀봉 가능한 상부(15)는 용기(33)로 유체 흐름을 가능하게 하도록 구성된다. 밀봉 가능한 상부(15)는 용기(33)와 유체 접촉을 유지하기 위해 딥 튜브(dip tube)(92)를 포함하는 도관을 수용하고 이를 통과시키도록 구성된다. 제어 밸브(90) 및 피팅(fitting)(95)을 갖는 딥 튜브(92)는 운반 가스를 용기(33)로 흐르게 하도록 구성된다. 특정 경우에, 딥 튜브(92)는 용기(33)의 중심축 아래로 연장된다. 또한, 밀봉 가능한 상부(15)는 유출구 튜브(12)를 포함하는 도관을 수용하고 이를 통과시키도록 구성된다. 운반 가스 및 Mn-함유 막 형성 조성물의 증기는 유출구 튜브(12)를 통해 용기(33)로부터 제거된다. 유출구 튜브(12)는 제어 밸브(10) 및 피팅(5)을 포함한다. 특정 경우에, 유출구 튜브(12)는 운반 가스를 승화기(100)로부터 반응기로 전달하기 위해, 가스 전달 매니폴드에 유동적으로 결합된다.

[0182] 용기(33) 및 밀봉 가능한 상부(15)는 적어도 두 개의 밀봉 부재(18)에 의해, 대안적으로, 적어도 약 네 개의 밀봉 부재에 의해 밀봉된다. 특정 경우에, 밀봉 가능한 상부(15)는 적어도 약 8개의 밀봉 부재(18)에 의해 용기(33)에 밀봉된다. 당업자에 의해 이해되는 바와 같이, 밀봉 부재(18)는 밀봉 가능한 상부(15)을 용기(33)에 분

리 가능하게 결합시키고, 가스켓(20)과 함께 내ガ스성 씰(gas resistant seal)을 형성한다. 밀봉 부재(18)는 용기(33)를 밀봉하기 위해 당업자에게 공지된 임의의 적합한 수단을 포함할 수 있다. 특정 경우에, 밀봉 부재(18)는 나비나사(thumbscrew)를 포함한다.

[0183] 도 3에 예시된 바와 같이, 용기(33)는 안에 배치된 적어도 하나의 디스크를 추가로 포함한다. 디스크는 고체 물질을 위한 선반, 또는 수평 지지체를 포함한다. 특정 구현예에서, 내부 디스크(30)는 용기(33) 내에 환형으로 배치되며, 이에 따라, 디스크(30)는 개구(31)를 형성하는, 용기(33)의 내부 직경 또는 원주 미만인 외부 직경 또는 원주를 포함한다. 외부 디스크(86)는 용기(33) 내에서 원주방향으로 배치되며, 이에 따라, 디스크(86)는 용기(33)의 내부 직경과 동일하거나, 대략 동일하거나, 일반적으로 이와 일치하는 외부 직경 또는 원주를 포함한다. 외부 디스크(86)는 디스크의 중심에 배치된 개구(87)를 형성한다. 복수의 디스크가 용기(33) 내에 배치된다. 디스크는 서로 번갈아 적층되며, 여기서, 내부 디스크(30, 34, 36, 44)는 용기 내에서 외부 디스크(62, 78, 82, 86)와 함께 서로 번갈아 수직으로 적층된다. 구현예에서, 내부 디스크(30, 34, 36, 44)는 환형으로 외측으로 연장되며, 외부 디스크(62, 78, 82, 86)는 환형으로 용기(33)의 중심 쪽으로 연장된다. 도 3의 구현예에 예시되는 바와 같이, 내부 디스크(30, 34, 36, 44)는 외부 디스크(62, 78, 82, 86)와 물리적으로 접촉하지 않는다.

[0184] 어셈블링된 승화기(100)는 정렬되고 결합된 지지 다리(support leg)(50), 내부 통로(51), 동심벽(40, 41, 42), 및 동심 슬롯(47, 48, 49)을 포함하는 내부 디스크(30, 34, 36, 44)를 포함한다. 내부 디스크(30, 34, 36, 44)는 수직으로 적층되고, 딥 튜브(92) 주변에 환형으로 배향된다. 추가적으로, 승화기는 외부 디스크(62, 78, 82, 86)를 포함한다. 도 3에 예시되는 바와 같이, 외부 디스크(62, 78, 82, 86)는 열을 용기(33)에서 디스크(62, 78, 82, 86)로 전도하기 위한 양호한 접촉을 위해 용기(33)에 단단히 고정되어야 한다. 바람직하게, 외부 디스크(62, 78, 82, 86)는 용기(33)의 내부 벽에 결합되거나, 이와 물리적으로 접촉한다.

[0185] 예시되는 바와 같이, 외부 디스크(62, 78, 82, 86) 및 내부 디스크(30, 34, 36, 44)는 용기(33) 내측에 적층된다. 승화기(100)를 형성하기 위해 용기(33)에서 어셈블링될 때, 내부 디스크(30, 34, 36, 44)는 어셈블링된 외부 디스크들(62, 78, 82, 86) 사이에 외부 가스 통로(31, 35, 37, 45)를 형성한다. 또한, 외부 디스크(62, 78, 82, 86)는 내부 디스크(30, 34, 36, 44)의 지지 다리와 함께 내부 가스 통로(56, 79, 83, 87)를 형성한다. 내부 디스크(30, 34, 36, 44)의 벽(40, 41, 42)은 고체 전구체를 유지하기 위한 홈이 있는 슬롯(grooved slot)을 형성한다. 외부 디스크(62, 78, 82, 86)는 고체 전구체를 유지하기 위한 벽(68, 69, 70)을 포함한다. 어셈블리 동안, 고체 전구체는 내부 디스크(30, 34, 36, 44)의 환형 슬롯(47, 48, 49) 및 외부 디스크(62, 78, 82, 86)의 환형 슬롯(64, 65, 66)에 로딩된다.

[0186] 약 1 센티미터 미만, 대안적으로, 약 0.5 센티미터 미만, 및 대안적으로, 약 0.1 센티미터 미만 크기의 고체 분말 및/또는 과립형 입자는 내부 디스크(30, 34, 36, 44)의 환형 슬롯(47, 48, 49) 및 외부 디스크(62, 78, 82, 86)의 환형 슬롯(64, 65, 66)에 로딩된다. 고체 전구체는 환형 슬롯에서 고체의 균일한 분포를 위해 적합한 임의의 방법에 의해 각 디스크의 환형 슬롯에 로딩된다. 적합한 방법은 비제한적으로, 직접 붓기(direct pour), 스쿠프(scoop) 이용, 깔때기 이용, 자동화된 측정된 전달, 및 가압된 전달을 포함한다. 고체 전구체 물질의 화학적 성질에 따라, 로딩은 밀봉된 환경에서 수행될 수 있다. 추가적으로, 밀봉된 박스에서 불활성 가스 대기 및/또는 가압은 이의 독성, 휘발성, 산화성, 및/또는 공기 민감성 고체에 대해 실행될 수 있다. 각 디스크는 용기(33)에 디스크를 셋팅한 후에 로딩될 수 있다. 더욱 바람직한 절차는 디스크를 용기(33)에 셋팅하기 전에 고체를 로딩하는 것이다. 승화기에 로딩된 고체 전구체의 총 중량은 로딩 공정 전 및 후에 승화기를 계량함으로써 기록될 수 있다. 또한, 소비되는 고체 전구체는 증기화 및 증착 공정 후 승화기를 계량함으로써 계산될 수 있다.

[0187] 제어 벨브(90) 및 피팅(95)을 갖는 딥 튜브(92)는, 내부 디스크(30, 34, 36, 44)의 정렬되고 결합된 지지 다리의 중앙 통로(51)에 정위된다. 이에 따라, 딥 튜브(92)는 내부 통로(51)를 통해 용기(33)의 하부(58) 쪽으로 수직으로 진행한다. 딥 튜브 단부(55)는 가스 윈도우(52)에/또는 위에 용기의 하부(58)에 대해 근위에 배치된다. 가스 윈도우(52)는 하부 내부 디스크(44)에 배치된다. 가스 윈도우(52)는 딥 튜브(92) 밖으로 운반 가스 흐름을 허용하도록 구성된다. 어셈블링된 승화기(100)에서, 가스 통로(59)는 용기(33)의 하부 표면(58) 및 하부 내부 디스크(44)에 의해 형성된다. 특정 경우에, 가스 통로(59)는 운반 가스를 가열하도록 구성된다.

[0188] 작동 시에, 운반 가스는 딥 튜브(92)를 통해 용기(33)에 도입 전에 예열된다. 대안적으로, 운반 가스는 하부 표면(58)에 의해 가스 통로(59)를 통해 흐르는 동안에 가열될 수 있다. 하부 표면(58)은 본원의 교시와 일치하게 외부 가열기에 의해 열적으로 결합되고/거나 가열된다. 이후에, 운반 가스는 내부 디스크(44)의 외부 벽(42) 및

외부 디스크(62)의 외측 벽(61)에 의해 형성된 가스 통로(45)를 통해 진행한다. 가스 통로(45)는 내부 디스크(44)의 상부로 이어진다. 운반 가스는 환형 슬롯(47, 48 및 49)에 로딩된 고체 전구체의 상부에 걸쳐 연속적으로 흐른다. 환형 슬롯(47, 48, 49)으로부터의 승화된 고체 증기는 운반 가스와 혼합되고, 용기(33)를 통해 수직 상향으로 흘려 보낸다.

[0189] 도 3이 임의의 고체 Mn-함유 막 형성 조성물의 증기를 반응기로 전달할 수 있는 승화기의 일 구현예를 도시한 것이지만, 당업자는 본원의 교시로부터 벗어나지 않으면서, 다른 승화기 디자인이 또한 적합할 수 있다는 것을 인식할 것이다. 마지막으로, 당업자는 개시된 Mn-함유 막 형성 조성물이 본원의 교시로부터 벗어나지 않으면서, WO 2006/059187호(Jurcik et al.)에 개시된 앰플과 같은, 다른 전달 장치를 이용하여 반도체 가공 툴로 전달될 수 있다는 것을 인식할 것이다.

[0190] 필요한 경우에, 도 1 내지 도 3의 Mn-함유 막 형성 조성물 디바이스는 Mn-함유 막 형성 조성물이 이의 액체상으로 존재하고 충분한 증기압을 갖게 하는 온도까지 가열될 수 있다. 전달 장치는 예를 들어, 0 내지 150°C 범위의 온도에서 유지될 수 있다. 당업자는 전달 장치의 온도가 증기화된 Mn-함유 막 형성 조성물의 양을 조절하기 위해 공지된 방식으로 조정될 수 있다는 것을 인식한다.

[0191] 개시된 전구체 이외에, 반응물이 또한 반응기에 도입될 수 있다. 반응물은 산소, 예를 들어, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 중 하나; 산소 함유 라디칼, 예를 들어, O· 또는 OH·, NO, NO<sub>2</sub>; 카르복실산, 예를 들어, 포름산, 아세트산, 프로피온산, NO, NO<sub>2</sub>의 라디칼, 또는 카르복실산; 파라-포름알데하이드; 및 이들의 혼합물을 함유할 수 있다. 바람직하게, 산소-함유 반응물은 O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 이들의 산소 함유 라디칼, 예를 들어, O· 또는 OH·, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게, ALD 공정이 수행될 때, 반응물은 플라즈마 처리된 산소, 오존, 또는 이들의 조합이다. 산소-함유 반응물이 사용될 때, 얻어진 망간 함유 막이 또한 산소를 함유할 것이다.

[0192] 대안적으로, 반응물은 H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, (SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, 히드리도실란(예를 들어, SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, Si<sub>6</sub>H<sub>12</sub>), 클로로실란 및 클로로폴리실란(예를 들어, SiHCl<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>Cl, Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, Si<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub>, Si<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>), 알킬실란(예를 들어, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)SiH<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)SiH<sub>3</sub>), 히드라진(예를 들어, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, MeHNHH<sub>2</sub>, MeHNNHMe), 유기 아민(예를 들어, N(CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)H<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH), 피라졸린, 피리딘, B-함유 분자(예를 들어, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 9-보라비시클로[3.3.1]논, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 보라진), 알킬 금속(예를 들어, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 디메틸아연, 디에틸아연), 이들의 라디칼 종, 및 이들의 혼합물 중 하나일 수 있다. 바람직하게, 반응물은 H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, SiH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>, SiH<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>, N(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 이들의 수소 라디칼, 또는 이들의 혼합물이다. 바람직하게, 반응물은 SiHCl<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, Si<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 및 시클로-Si<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>이다. 이러한 반응물이 사용될 때, 얻어진 Mn-함유 막은 순수한 Mn일 수 있다.

[0193] 반응물은 반응물을 이의 라디칼 형태로 분해하기 위해 플라즈마에 의해 처리될 수 있다. N<sub>2</sub> 또한 플라즈마로 처리될 때 반응물로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 플라즈마는 약 50 W 내지 약 500 W, 바람직하게, 약 100 W 내지 약 200 W 범위의 출력으로 발생될 수 있다. 플라즈마는 반응기 자체 내에서 발생되거나 존재할 수 있다. 대안적으로, 플라즈마는 일반적으로, 반응기로부터 제거된 위치에, 예를 들어, 원거리에 위치된 플라즈마 시스템에 존재할 수 있다. 당업자는 이러한 플라즈마 처리에 적합한 방법 및 장치를 인식할 것이다.

[0194] 요망되는 Mn-함유 막이 또한 다른 원소, 예를 들어, 비제한적으로, Ta, Hf, Nb, Mg, Al, Sr, Y, Ba, Ca, As, Sb, Bi, Sn, Pb, Co, 란탄족 원소(예를 들어, Er), 또는 이들의 조합을 함유할 때, 반응물은 비제한적으로, 알킬, 예를 들어, Ln(RCp)<sub>3</sub>, 아민, 예를 들어, Nb(Cp)(NtBu)(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 다른 전구체를 포함할 수 있다.

[0195] Mn-함유 막 형성 조성물 및 하나 이상의 반응물은 동시에(예를 들어, CVD), 순차적으로(예를 들어, ALD), 또는 다른 조합으로 반응 챔버에 도입될 수 있다. 예를 들어, Mn-함유 막 형성 조성물은 하나의 펄스로 도입될 수 있으며, 두 개의 추가적인 반응물은 별도의 펄스로 함께 도입될 수 있다(예를 들어, 변형된 ALD). 대안적으로, 반응 챔버는 Mn-함유 막 형성 조성물의 도입 전에 이미 반응물을 함유할 수 있다. 반응물은 국소화되거나 반응 챔버로부터 원거리에 있는 플라즈마 시스템을 통해 진행되고, 라디칼로 분해될 수 있다. 대안적으로, Mn-함유 막 형성 조성물은 반응 챔버에 연속적으로 도입될 수 있으며, 동시에, 다른 반응물이 펄스식으로 도입된다(예를 들

어, 펄스화-CVD). 각 예에서, 펄스 이후에 도입되는 과량의 성분을 제거하기 위해 퍼지 또는 배기 단계가 이어질 수 있다. 각 예에서, 펄스는 약 0.01 s 내지 약 10 s, 대안적으로, 약 0.3 s 내지 약 3 s, 대안적으로, 약 0.5 s 내지 약 2 s 범위의 기간 동안 지속할 수 있다. 다른 대안으로, Mn-함유 막 형성 조성을 및 하나 이상의 반응물을 수 개의 웨이퍼를 유지하는 서셉터가 회전되는 샤큐 헤드로부터 동시에 살포될 수 있다(예를 들어, 공간적 ALD).

[0196] 하나의 비제한적인 예시적 ALD 타입 공정에서, Mn-함유 막 형성 조성을의 증기 상은 반응 챔버에 도입되며, 여기서, 실릴아민-함유 전구체의 적어도 일부는 적합한 기판, 예를 들어, Si, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 등과 반응하여 흡착된 망간 층을 형성한다. 과량의 조성을은 이후에, 반응 챔버를 퍼징하고/거나 배기함으로써 반응 챔버로부터 제거될 수 있다. 산소 공급원은 반응 챔버에 도입되며, 여기서, 이는 자가-제한 방식으로 흡착된 망간 층과 반응한다. 임의의 과량의 산소 공급원은 반응 챔버를 퍼징하고/거나 배기함으로써 반응 챔버로부터 제거된다. 요망되는 막이 망간 옥사이드 막인 경우에, 이러한 2-단계 공정은 요망되는 막 두께를 제공할 수 있거나, 필요한 두께를 갖는 막이 얻어질 때까지 반복될 수 있다.

[0197] 대안적으로, 요망되는 막이 제2 구성요소(즉, MnMO<sub>x</sub>, 여기서, x는 1 내지 4일 수 있으며, M은 Si, Ta, Hf, Nb, Mg, Al, Sr, Y, Ba, Ca, As, Sb, Bi, Sn, Pb, Co, 란탄족 원소(예를 들어, Er), 또는 이들의 조합임)를 함유하는 경우에, 상기 2-단계 공정 이후에, 반응 챔버에 제2 전구체의 증기를 도입할 수 있다. 제2 전구체는 증착되는 옥사이드 막의 특성을 기반으로 하여 선택될 것이다. 반응 챔버에 도입 후에, 제2 전구체는 기판과 접촉된다. 임의의 과량의 제2 전구체는 반응 챔버를 퍼징하고/거나 배기함으로써 반응 챔버로부터 제거된다. 다시 한번, 산소 공급원은 제2 전구체와 반응하기 위해 반응 챔버에 도입될 수 있다. 과량의 산소 공급원은 반응 챔버를 퍼징하고/거나 배기함으로써 반응 챔버로부터 제거된다. 요망되는 막 두께가 달성된 경우에, 공정이 종결될 수 있다. 그러나, 보다 두꺼운 막이 요망되는 경우에, 전체 4-단계 공정이 반복될 수 있다. Mn-함유 막 형성 조성을, 제2 전구체, 및 산소 공급원의 제공을 교대함으로써, 요망되는 조성 및 두께의 막이 증착될 수 있다.

[0198] 추가적으로, 펄스의 수를 변경시킴으로써, 요망되는 화학량론적 M:Mn 비를 갖는 막이 얻어질 수 있다. 예를 들어, MnSiO<sub>2</sub> 막은 Mn-함유 막 형성 조성을의 하나의 펄스 및 제2 전구체의 하나의 펄스를 가짐으로써 얻어질 수 있으며, 각 펄스 이후에 산소 공급원의 펄스가 이어진다. 그러나, 당업자는 요망되는 막을 얻기 위해 요구되는 펄스의 수가 얻어진 막의 화학량론적 비율과 일치하지 않을 수 있다는 것을 인식할 것이다.

[0199] 하나의 비제한적인 예시적인 CVD 타입 공정에서, Mn-함유 막 형성 조성을, 예를 들어, {Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}의 증기 상은 기판을 포함한 반응 챔버에 수소(H<sub>2</sub>) 반응물과 동시에 도입된다. 기판은 그 위에 규소-기반 절연 층, 예를 들어, SiO<sub>2</sub>, SiOC, 다공성 SiOC, 등을 갖는다. 관통-규소 비아(through-silicon via)는 규소-기반 절연층을 관통하며, 규소-기반 절연 층은 비아의 측벽을 형성하며, 구리와 같은 금속 라인은 비아의 하부를 형성한다. 비아는 대략 3:1 내지 대략 20:1 범위의 종횡비를 갖는다. 반응 챔버 내의 조건은 금속 라인이 아닌, 규소-기반 절연층 상에 순수한 Mn 층을 증착시키기에 적합하다. 반응 챔버의 온도가 적합한 경우에, Mn 층은 규소-함유 기판으로 확산하여 MnSiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>(여기서, x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 3의 범위임)를 형성한다. 반응 챔버의 온도가 적합하지 않는 경우에, 기판은 확산 공정을 보조하기 위해 어닐링과 같은 추가 가열로 처리될 수 있다.

[0200] 다른 예시적인 ALD 타입 공정에서, Mn-함유 막 형성 조성을, 예를 들어, {Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}의 증기 상은 기판을 포함한 반응 챔버에 도입된다. 기판은 그 위에 규소-기반 절연 층, 예를 들어, SiO<sub>2</sub>, SiOC, 다공성 SiOC, 등을 갖는다. 관통-규소 비아는 규소-기반 절연 층을 관통하며, 규소-기반 절연 층은 비아의 측벽을 형성하며, 구리와 같은 금속 라인은 비아의 하부를 형성한다. 비아는 대략 3:1 내지 대략 20:1 범위의 종횡비를 갖는다. 반응 챔버 내의 조건은 흡착된 망간 층을 형성하기 위해 기판 상에 실릴아민-함유 전구체의 적어도 일부를 증착시키기에 적합하다. 이후에 과량의 조성을은 반응 챔버를 퍼징하고/거나 배기함으로써 반응 챔버로부터 제거될 수 있다. H<sub>2</sub>와 같은 반응물을 반응 챔버에 도입되며, 여기서, 이는 자가-제한 방식으로 흡착된 망간 층과 반응한다. 임의의 과량의 반응물을 반응 챔버를 퍼징하고/거나 배기함으로써 반응 챔버로부터 제거된다. 반응 챔버의 온도가 적합한 경우에, 얻어진 Mn 층은 MnSiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>(여기서, x 및 y는 각각 독립적으로 1 내지 3의 범위임)를 형성하기 위해 규소-함유 기판으로 확산한다. 반응 챔버의 온도가 적합하지 않은 경우에, 기판은 확산 공정을 돋기 위해, 어닐링과 같은 추가 가열로 처리될 수 있다.

- [0201] 상기에 논의된 공정으로부터 얻어진 망간-함유 막은 Mn, MnSi<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, MnSiO<sub>2</sub>, MnN, MnC, MnON, MnCN, MnCON, 또는 MMnO<sub>x</sub>를 포함할 수 있으며, 여기서, M은 Hf, Zr, Ti, Nb, Ta, 또는 Ge와 같은 원소이며, x는 M의 산화 상태에 따라 0 내지 4일 수 있다. 당업자는 적절한 Mn-함유 막 형성 조성물 및 반응물의 공평한 선택에 의해, 요망되는 막 조성물이 얻어질 수 있다는 것을 인식할 것이다.
- [0202] 요망되는 막 두께를 얻을 시에, 막은 열적 어닐링, 로-어닐링, 고속 열적 어닐링, UV 또는 e-빔 경화, 및/또는 플라즈마 가스 노출과 같은 추가 가공으로 처리될 수 있다. 당업자는 이러한 추가적인 가공 단계를 수행하기 위해 사용되는 시스템 및 방법을 인식한다. 예를 들어, 망간-함유 막은 불활성 대기, H-함유 대기, N-함유 대기, O-함유 대기, 또는 이들의 조합 하에서, 대략 0.1초 내지 대략 7200초 범위의 시간 동안 대략 200°C 내지 대략 1000°C 범위의 온도에 노출될 수 있다. 가장 바람직하게, 온도는 H-함유 대기 하에서 3600초 미만 동안 600°C이다. 얻어진 막은 보다 적은 불순물을 함유할 수 있고, 이에 따라, 개선된 성능 특징을 가질 수 있다. 어닐링 단계는 증착 공정이 수행되는 동일한 반응 챔버에서 수행될 수 있다. 대안적으로, 기관은 반응 챔버로부터 제거될 수 있으며, 어닐링/플래시 어닐링 공정은 별도의 장치에서 수행된다. 임의의 상기 후-처리 방법, 특히 열적 어닐링은 망간-함유 막의 탄소 및 질소 오염을 감소시키는 데 효과적인 것임을 발견하였다.
- [0203] **실시예**
- [0204] 하기 비제한적인 실시예는 본 발명의 구현예를 추가로 예시하기 위해 제공된다. 그러나, 실시예는 모든 것을 포함하고자 하는 것은 아니고, 본원에 기술된 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0205] **실시예 1:** {Mn[N(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}의 일반적인 합성
- [0206] 일반적인 절차: 3구 둥근 바닥을 헥사메틸디실라잔(NH-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(2 당량)으로 채웠다. 셋업(setup)에 추가 깔때기 및 진공/가스 어댑터를 장착하고, 세프트들(septa)로 밀봉하고, 이후에, 이를 슈랭크라인(schlenkline)(Ar) 상으로 가져왔다. 무수 THF를 갖는 헥사메틸디실라잔을 0°C까지 냉각시켰다. n-BuLi 용액(2.5 M; 2 eq.)을 THF 용액에 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 2구 둥근 바닥을 MnCl<sub>2</sub>(1 eq.)로 채웠다. 이러한 셋업에 가스/진공 어댑터를 장착하고, 이후에, 이를 세프트으로 밀봉하고 슈랭크라인(Ar) 상으로 가져왔다. 무수 THF를 MnCl<sub>2</sub>를 갖는 플라스크로 옮겨서 0°C까지 냉각된 혼탁액을 형성하였다. 상기 리튬 아미드 용액을 MnCl<sub>2</sub> 혼탁액에 첨가하였으며, 이는 진한 갈색으로의 색 변화를 야기시켰다. 반응 혼합물을 밤새 실온에서 반응시켰다. 모든 휘발성 물질을 진공 중에서 제거하고, 이후에 미정제 혼합물을 불활성 대기 하에서 펜탄과 함께 여과에 의해 처리하였다. 그리고, 마지막으로, 모든 휘발성 물질을 진공 중에서 제거하였다.
- [0207] {Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}를 진공 하에서(300 mTorr, 75°C) 중류에 의해 정제하고, 옅은 분홍색 오일을 수득하였으며, 이는 RT에서 고형화되었다. 융점은 55°C이었다.
- [0208] {Mn[N(SiMe<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}: 중류를 145°C의 최종 오일 배쓰 온도와 함께, 진공 하에서(30 mTorr; 가열 전) 수행하였다. 생성물을 옅은 분홍색 오일로서 단리하였다.
- [0209] {Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)(tBu)]<sub>2</sub>}: 중류를 120°C의 최종 오일 배쓰 온도와 함께, 진공 하에서(30 mTorr; 가열 전) 수행하였다. 생성물을 RT에서 고형화되는 적색 액체로서 단리하였다.
- [0210] {Mn[N(SiMe<sub>2</sub>nBu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}: 진공을 30 mTorr에서 적용하였다(중류 개시 전). 고비등 갈색 오일을 수집하였으며, 저비 등 분획은 리간드를 함유하였다.
- [0211] {Mn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}를 XRD 및 원소 분석에 의해 특징분석하였다. XRD: 단결정을 -30°C에서 헥산으로부터 수득하였다(하기 참조). EA: C(실험치 38.56/이론치 38.36), H(실험치 9.79/이론치 9.64), N(실험치 7.52/이론치 7.46).
- [0212] **실시예 2:** {Mn[N(SiEtMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}의 합성
- [0213] 불활성 대기 하에서, n-BuLi(헥산 중 2.5 M; 31.7 mL; 0.0793 mol)를 0°C에서 THF(200 mL) 중 1,3-디에틸-1,1,3,3-테트라메틸-디실라잔(15.0 g; 0.0791 mol)의 용액에 서서히 첨가하였다. 혼합물을 22°C에서 30분 동안 교반하고, 이후에 0°C까지 다시 냉각시키고, 이를 캐뉼라를 통해 0°C에서 THF(100 mL) 중 MnCl<sub>2</sub>(4.98 g; 0.0396 mol)의 혼탁액에 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 22°C에서 밤새 교반하고, 이후에, 모든 휘발성 물질을 진공

중에서 제거하였다. 얻어진 미정제 고형물을 펜탄에 용해시키고, 따라내고, 셀라이트를 통해 여과하였다. 모든 휘발성 물질을 진공 중에서 제거하고, 잔류물을 중류하여 분홍색 오일(14.6 g; 0.0169 mol; 85% 수율)을 수득하였다.

[0214] **실시예 3:**  $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{t-Bu})_2]_2\}_2$ 의 합성

불활성 대기 하에서, n-BuLi(헥산 중 2.5 M; 55.1 mL; 0.138 mol)를 0°C에서 THF(200 mL) 중 N-3차-부틸트리메틸실릴아민(20.0 g; 0.138 mol)의 용액에 서서히 첨가하였다. 혼합물을 22°C에서 30분 동안 교반하고, 이후에 0°C까지 다시 냉각시키고, 이를 캐뉼라를 통해 0°C에서 THF(100 mL) 중 MnCl<sub>2</sub>(8.66 g; 0.0688 mol)의 혼탁액에 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 22°C에서 밤새 교반하고, 이후에, 모든 휘발성 물질을 진공 중에서 제거하였다. 얻어진 미정제 생성물을 펜탄에 용해시키고, 따라내고, 셀라이트를 통해 여과하였다. 모든 휘발성 물질을 진공 중에서 제거하고, 잔류물을 중류하여 적색 고체(6.37 g; 0.00927 mol; 27% 수율)를 수득하였다.

[0216] **실시예 4:**  $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{nBu})_2]_2\}_2$ 의 합성

불활성 대기 하에서, n-BuLi(헥산 중 2.5 M; 49.0 mL; 0.112 mol)를 0°C에서 THF(200 mL) 중 1,3-디-n-부틸-1,1,3,3-테트라메틸-디실라잔(30.0 g; 0.112 mol)의 용액에 서서히 첨가하였다. 혼합물을 22°C에서 30분 동안 교반하고, 이후에 0°C까지 다시 냉각시키고, 이를 캐뉼라를 통해 0°C에서 THF(100 mL) 중 MnCl<sub>2</sub>(7.72 g; 0.0612 mol)의 혼탁액에 서서히 첨가하였다. 반응 혼합물을 22°C에서 밤새 교반하고, 이후에, 모든 휘발성 물질을 진공 중에서 제거하였다. 얻어진 미정제 고형물을 펜탄에 용해시키고, 따라내고, 셀라이트를 통해 여과하였다. 모든 휘발성 물질을 진공 중에서 제거하고, 잔류물을 중류하여 오일(21.4 g; 0.0202 mol; 66% 수율)을 수득하였다.

[0218] **실시예 5: 열적 분석**

휘발성을 질소(220 sccm) 하에서 TGA(열중량 측정 분석, METTLER, TGA/SDTA851)에 의해 모니터링하였다. 온도를 10°C/분씩 증가시켰다. 시험 샘플을 질소 하에서 알루미늄 팬에 준비하였다. 결과는 도 4에 도시되어 있다.

[0220] 도 4는 1010 mbar 하에서 측정된  $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2]_2\}_2$  전구체의 비교 개방 컵 TGA 그래프이다. 1010 mbar는 대기압, 또는 전구체가 저장될 수 있는 압력과 가깝거나 저장될 수 있는 압력과 동일하다.

[0221] 알 수 있는 바와 같이,  $\text{Mn}[\text{N}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)_2]_2$  전구체 패밀리는 전구체의 구조적 유사성에도 불구하고, 유사한 성질을 나타내지 않는다.

[0222] 전구체의 선택과 관련하여, 휘발성은 반응 챔버로 전달되는 데 중요하다. 대기압 하에서의 TGA 데이터는 어떤 전구체가 사용하기에 적합한지의 여부를 나타낸다. 바람직하게, 전구체는 진공 하에서 분명한 증발을 나타낸다.

[0223] **실시예 6: 열 응력 시험**

[0224] 샘플을 상이한 시간 동안 다양한 온도로 가열하였다. 특정 온도에서 유지된 샘플에 대한 특정 시간 동안 임의의 변화를 나타내는 TGA 그래프는 도 5 내지 도 8에 도시되어 있다.

[0225] 도 5는 가열 전(라인 0), 그리고 1주, 2주, 1개월, 2개월, 및 3개월에 120°C까지 가열 후  $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2\}_2$  샘플에 대한 결과를 도시한 것이다.

[0226] 도 6은 가열 전(라인 0), 그리고 1주 및 2주에 90°C로 가열 후  $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{tBu})_2]_2\}$  샘플에 대한 결과를 도시한 것이다. 1주 후 대략 250°C에서 잔류물 및 스파이크(spike)의 증가에 의해 상당한 분해가 나타난다. TGA 공정 동안 샘플은 버섯-형상 잔류물(mushroom-shaped residue)을 형성하였다. 250°C에서의 스파이크는 버섯 파열(mushroom burst) 직전에 발생하고, 빠르게 가스를 방출하여, 중량을 상승시키고 이후에 즉각적인 중량 손실을 야기시켰다.

[0227] 도 7은 가열 전(라인 0), 그리고 8주 및 3개월에 70°C로 가열 후  $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$  샘플에 대한 결과를 도시한 것이다.

[0228] 도 8은 가열 전(라인 0), 그리고 2주, 4주, 2개월, 및 3개월에 90°C로 가열 후  $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$  샘플에 대한 결과를 도시한 것이다. 도 7 및 도 8 둘 모두는,  $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$ 가 상승된 온도에서 분해를 나타냄을 보여준다.

다. 곡선의 좌측 이동(left shift)은 보다 낮은 로드 샘플링(load sampling)의 결과이다.

[0229] 사용 온도에서 전구체의 안정성이 또한 중요하다. 전구체가 사용될 때, 캐ニ스터는 통상적으로 약 1 Torr의 충분한 증기를 제공하기 위해 가열된다. 높은 성장률을 만들기 위하여, 캐ニ스터는 1 Torr 초과의 온도로 가열될 수 있다. 이에 따라, 전구체는 기대되는 증기를 계속 보내기 위하여 상승된 온도에서 분해되지 않으면서 안정적이어야 한다.

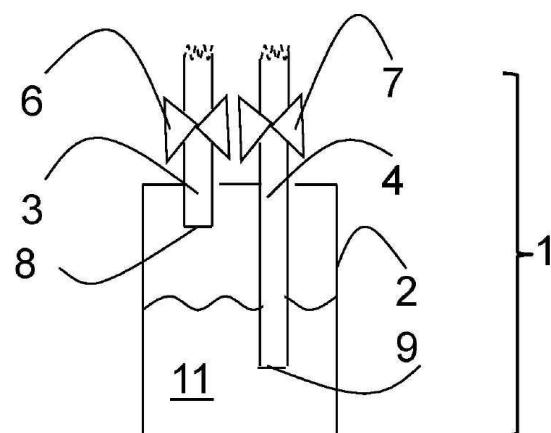
[0230] 반도체 산업에서 사용되는 이러한 화합물과 같은 낮은 증기압을 갖는 물질은 상승된 온도에서 안정적으로 유지되어야 한다. 캐ニ스터는 상승된 온도에서, 공정 툴의 사용률/생산성에 해당하는 연장된 시간(예를 들어, 수 주 또는 여러 달) 동안 유지될 수 있다. 이러한 상승된 온도에서 이의 특징을 유지하지 못하는 물질은 추가적인 예외적인 장비 또는 컨디셔닝 없이 반도체 가공을 위한 전구체로서 효과적으로 사용되지 못할 수 있다. 출원인은 놀랍게도,  $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2\}_2$ 가 연장된 고온 노출 후에 우수한 열적 성질을 갖는다는 것을 발견하였다. 추가적으로, 전구체가 산소를 함유하지 않기 때문에, 이는 순수한 Mn 막의 증착에서 유용할 수 있다. 이는 또한, 증기 증착 공정에서 사용하기에 더욱 쉽게 만드는, 액체 형태의 몇몇 Mn-함유 전구체들 중 하나이다.

[0231] 본 출원인은 전구체가 유사한 전구체의 분해를 나타내지 않을 것이기 때문에,  $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2\}_2$ 의 안정성이 3:1 내지 50:1, 바람직하게, 5:1 내지 10:1 범위의 종횡비를 갖는 홀 및 트렌치 내측에서 컨포멀 단차 피복을 허용할 것으로 여긴다. 추가적으로, 전구체가 산소를 함유하지 않기 때문에, 이는 순수한 Mn 막의 증착에서 유용할 수 있다. 마지막으로, 전구체가 액체이기 때문에, 반응 챔버로의 전달은  $\text{Mn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ 와 같은 임의의 이의 고체 유사체의 경우 보다 더욱 용이하다.

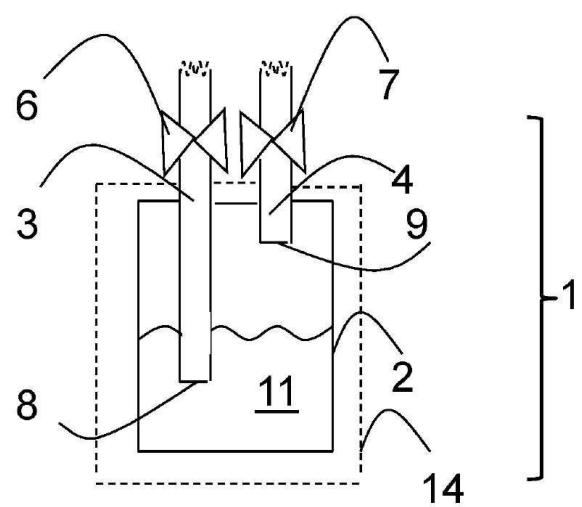
[0232] 본 발명의 본질을 설명하기 위해 본원에 기술되고 예시된, 세부사항, 물질, 단계, 및 부품의 배열에서의 많은 추가적인 변화가 첨부된 청구범위에서 표현되는 바와 같이, 당업자에 의해 본 발명의 원리 및 범위 내에서 이루어질 수 있는 것으로 이해될 것이다. 이에 따라, 본 발명은 전술한 실시예 및/또는 첨부된 도면에서의 특정 구현예로 한정되도록 의도되지 않는다.

## 도면

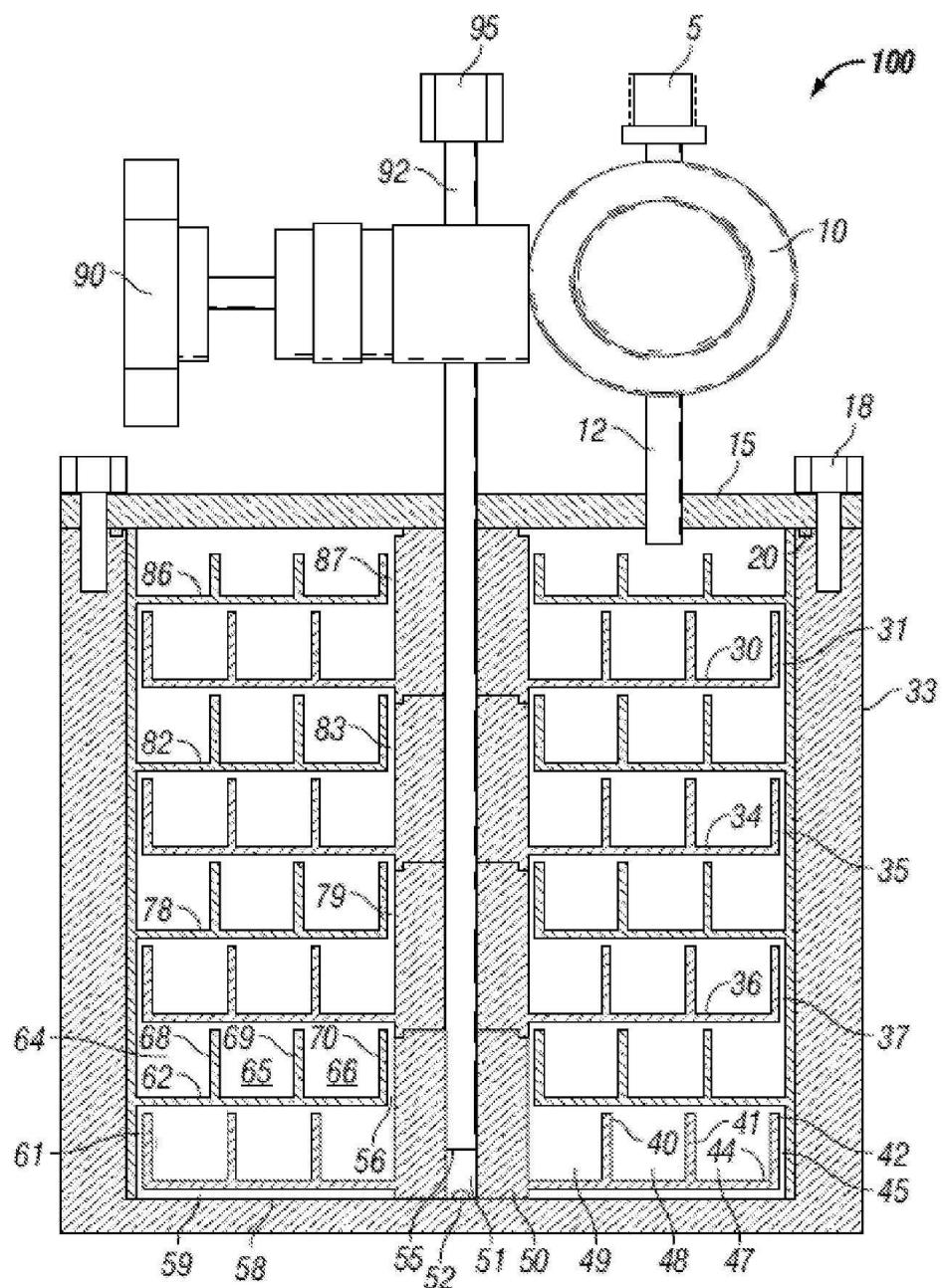
### 도면1



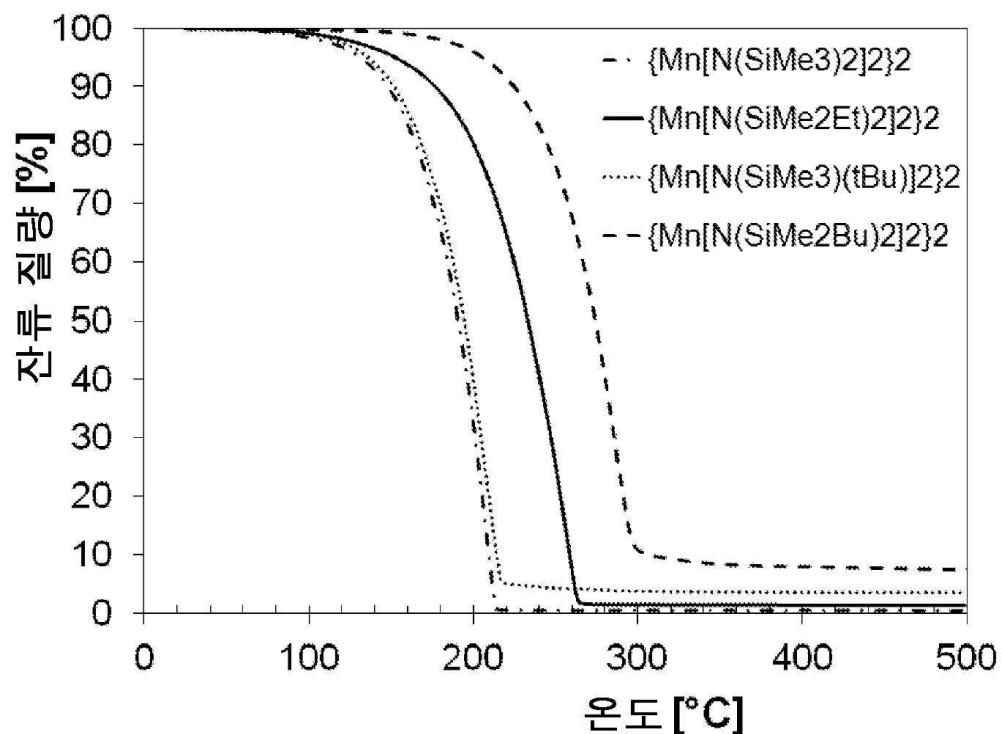
도면2



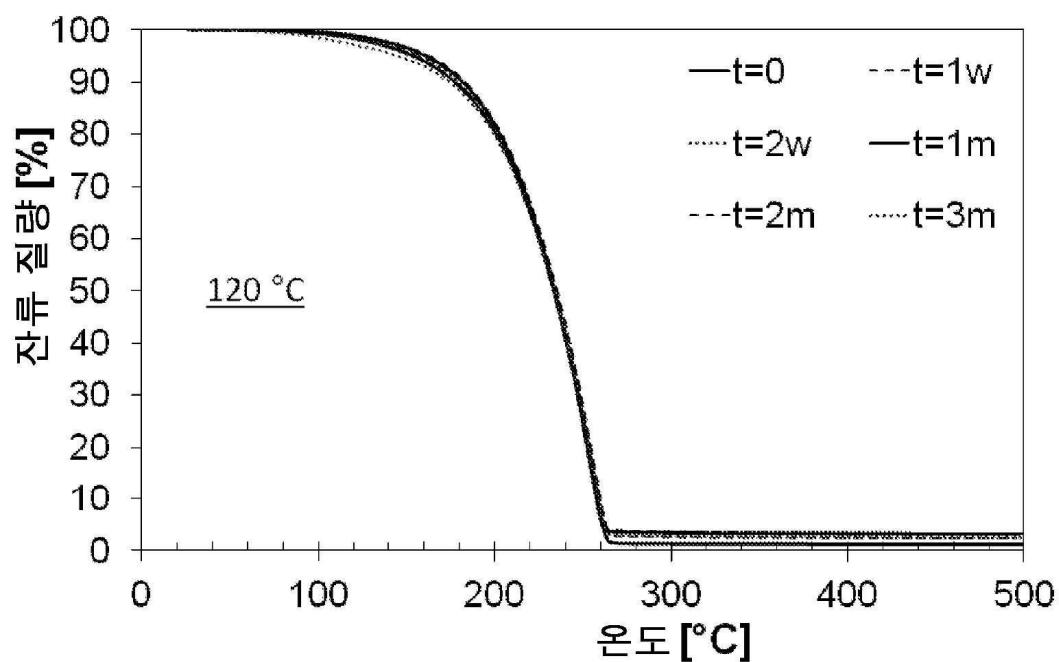
도면3



## 도면4

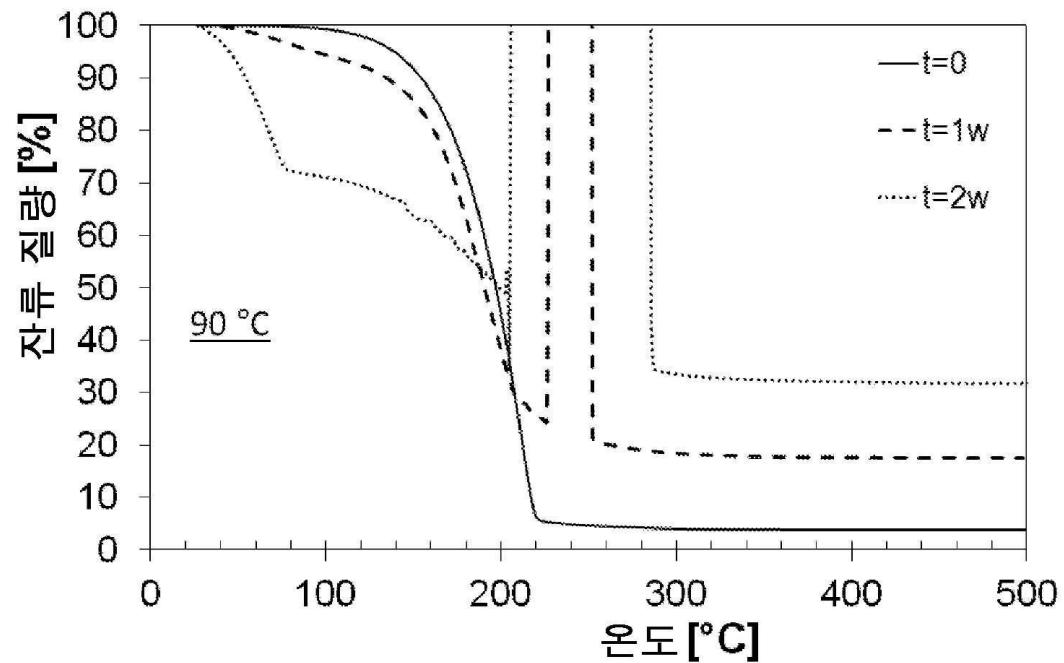


## 도면5

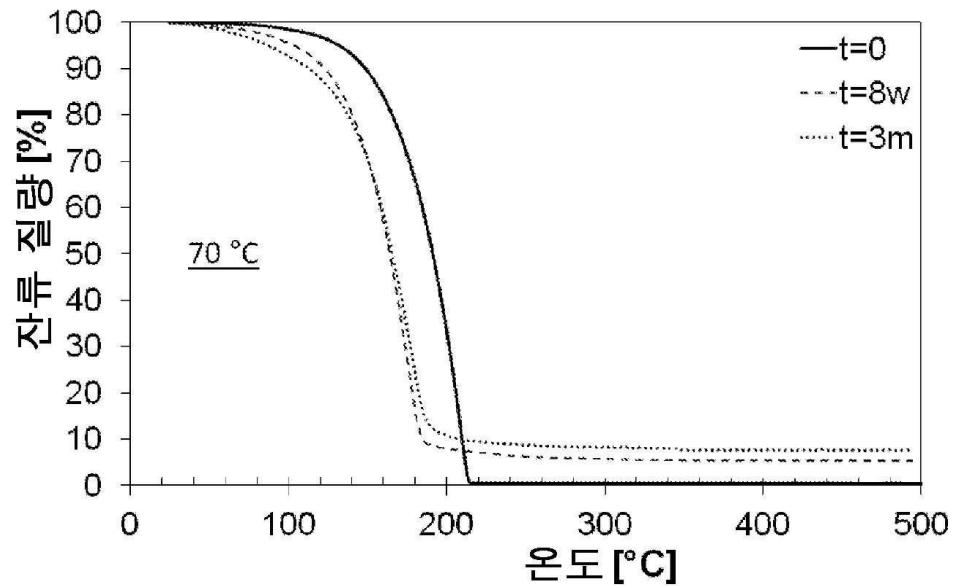


$\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]\}_2$

도면6



도면7



도면8

