



등록특허 10-2641862



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월27일  
(11) 등록번호 10-2641862  
(24) 등록일자 2024년02월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07F 19/00* (2006.01) *C23C 16/18* (2006.01)  
*C23C 16/34* (2006.01) *C23C 16/455* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C07F 19/00* (2013.01)  
*C23C 16/18* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7031926
- (22) 출원일자(국제) 2016년04월25일  
심사청구일자 2021년04월12일
- (85) 번역문제출일자 2017년11월02일
- (65) 공개번호 10-2018-0004131
- (43) 공개일자 2018년01월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/CA2016/050481
- (87) 국제공개번호 WO 2016/172792  
국제공개일자 2016년11월03일
- (30) 우선권주장  
62/154,896 2015년04월30일 미국(US)

- (73) 특허권자  
시스타 케미칼즈 유엘씨  
캐나다 브이8엘 5지6 브리티시 콜롬비아 시드니  
헨리 애비뉴 더블유 2061
- (72) 발명자  
오데드라, 라예쉬  
캐나다 브이8엘 5와이2 브리티시 콜롬비아 시드니  
맥도날드 파크 로드 10005  
동, 쿤하이  
캐나다 브이8엔 3비3 브리티시 콜롬비아 빅토리아  
오크원즈 스트리트 3972  
셈렐라, 손  
캐나다 브이8티 1제이9 브리티시 콜롬비아 빅토리  
아 펜-브로크 스트리트 12 - 1260
- (74) 대리인  
박용민

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 정상우

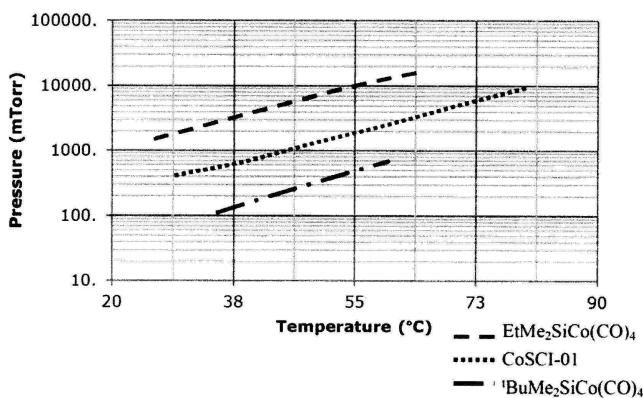
- (54) 발명의 명칭 화학 상 증착용 유기금속 화합물

**(57) 요 약**

본 발명은 원자층 증착(atomic layer deposition(ALD))과 화학 기상 증착(chemical vapor deposition, CVD)과 같은 화학 상 증착 공정에 유용한 유기금속 화합물에 관한 것이다.

상기 화합물은 화학식 1의 구조로 표시되는 화합물  $[(R^1 R^2 R^3 A)_x M(CO)_y]_z$ 이다. 식 중  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 독립적으로

(뒷면에 계속)

**대 표 도** - 도1

H, 저급 알킬기, 및 하나 이상의 독립적으로 선택된 저급 알킬기가 치환되어도 좋은 폐널기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  중 적어도 하나는 H가 아닌 것이다.

M은 코발트 족 금속, 철 족 금속, 망간 족 금속 및 크롬 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

A는 Si, Ge 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

M이 코발트 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택될 때에  $x = 1$ ,  $y = 4$  및  $z = 1$  이다.

M이 망간 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택될 때에  $x = 1$ ,  $y = 5$  및  $z = 1$  이다.

M이 크롬 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택될 때에  $x = 2$ ,  $y = 4$  및  $z = 1$  이다.

M이 철 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택될 때에  $x = 2$ ,  $y = 4$  및  $z = 1$  또는  $x = 1$ ,  $y = 4$  및  $z = 2$  이다.

본 발명의 화합물의 하나 이상의 반응을 포함하는 증착 방법이 또한 제공된다.

이러한 반응은 공 반응제(co-reagent)의 존재 하에 금속 카보닐 하이드라이드를 생성하는데, 이것이 깨끗이 열적으로 분해되어 실질적으로 순수한 금속 막, 금속 산화물 막, 금속 질화물 막, 금속 인화물 막, 금속 봉화물 막 또는 금속 황화물 막을 형성할 수 있다.

본 발명은 금속 또는 금속 포함 막이 선택적으로 특정 기판 위에 증착되고 다른 기판 재료에는 증착되지 않는 선택적 증착 방법이다.

#### (52) CPC특허분류

*C23C 16/34* (2013.01)

*C23C 16/45553* (2013.01)

---

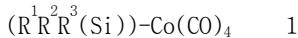
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

기상증착공정에 의한 금속 함유 막을 형성하는 방법에 있어서,

- a) 적어도 하나의 기판을 준비하는 단계;
- b) 상기 기판에 적어도 하나의 화학식 1의 화합물을 기체상에서 전달하는 단계;



식 중,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 독립적으로 저급 알킬기로 선택되고,

- c) 단계 b)와 동시에 또는 순차적으로, 상기 기판에 저급 알코올로 이루어진 공 반응제를 기체상에서 전달하는 단계; 및
- d) 기체상 반응물을 제거하는 단계;를 포함하는 방법.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화합물은  $tBuMe_2SiCo(CO)_4$  및  $tBuMe_2SiCo(CO)_4$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 함유 막을 형성하는 방법.

#### 청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 화합물은  $tBuMe_2SiCo(CO)_4$ 인 금속 함유 막을 형성하는 방법.

#### 청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 금속 함유 막은 금속인 금속 함유 막을 형성하는 방법.

#### 청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 공 반응제는 메탄올인 금속 함유 막을 형성하는 방법.

#### 청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 금속 함유 막은 금속 산화물인 금속 함유 막을 형성하는 방법.

#### 청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 기상 증착 공정은 화학적 기상 증착인 금속 함유 막을 형성하는 방법.

#### 청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 기상 증착 공정은 원자 층 증착인 금속 함유 막을 형성하는 방법.

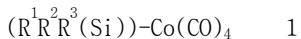
#### 청구항 9

복수의 기판 중 하나 이상에 금속 함유 막을 선택적으로 증착하는 방법에 있어서,

a) 상이한 재료를 포함하는 적어도 2개의 기판을 제공하는 단계;에 있어, 상기 적어도 2개의 기판 중 하나는 SiO<sub>2</sub>, SiN, TiN 및 TaN 중에서 선택되는 적어도 어느 하나이고,

상기 적어도 2개의 기판 중 또 다른 하나는 Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Fe, Ru 및 Os 중에서 선택되는 적어도 어느 하나이며,

b) 상기 적어도 2개의 기판에 적어도 하나의 화합물을 기체상에서 전달하는 단계;



식 중 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 저급 알킬 기로부터 선택되고,

c) 단계 b)와 동시에 또는 순차적으로, 상기 적어도 2개의 기판에 암모니아, 메탄올, 산소 및 적어도 25%의 H<sub>2</sub>를 포함하는 암모니아와 H<sub>2</sub>의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 공 반응제를 기체상에서 전달하는 단계;

d) 기체상 반응물을 제거하는 단계;를 포함하는 방법.

#### 청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 적어도 2개의 기판의 하나는 SiO<sub>2</sub>인 금속 함유 막을 선택적으로 증착하는 방법.

#### 청구항 11

제 10항에 있어서,

화학식 1의 화합물은 tBuMe<sub>2</sub>SiCo(CO)<sub>4</sub>인 금속 함유 막을 선택적으로 증착하는 방법.

#### 청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 적어도 2개의 기판의 하나는 SiN인 금속 함유 막을 선택적으로 증착하는 방법.

#### 청구항 13

제 12항에 있어서,

화학식 1의 화합물은 tBuMe<sub>2</sub>SiCo(CO)<sub>4</sub>인 금속 함유 막을 선택적으로 증착하는 방법.

#### 청구항 14

삭제

#### 청구항 15

제 9항에 있어서,

상기 금속 함유 막은 Co인 금속 함유 막을 선택적으로 증착하는 방법.

#### 청구항 16

제 15항에 있어서,

화학식 1의 화합물은 tBuMe<sub>2</sub>SiCo(CO)<sub>4</sub>인 금속 함유 막을 선택적으로 증착하는 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

**청구항 33**

삭제

**청구항 34**

삭제

**청구항 35**

삭제

**청구항 36**

삭제

**청구항 37**

삭제

**청구항 38**

삭제

**청구항 39**

삭제

**청구항 40**

삭제

**청구항 41**

삭제

**청구항 42**

삭제

## **발명의 설명**

### **기술 분야**

[0001]

본 발명은 트리알킬 실릴(trialkyl silyl), 게르마닐(germanyl) 또는 스탠닐(stanny1) 리간드를 갖는 금속 카보닐 치체로부터 형성된 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 이러한 화합물을 사용하여 화학 기상 증착(CVD) 또는 원자층 증착(ALD)에 의해 실질적으로 순수한 금속 박막 또는 금속 열로이의 박막, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 인화물, 금속 봉화물 혹은 금속 황화물의 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한 실질적으로 순수한 금속 열로이(alloy), 혼합 금속 산화물, 혼합 금속 질화물, 혼합 금속 인화물, 혼합 금속 봉화물 또는 혼합금속 황화물의 박막을 제조하는 방법이 개시된다. 또한 기판에 선택적으로 금속 막의 증착 방법을 개시한다.

### **배경 기술**

[0002]

다양한 유기금속 화합물들이 다양한 기판 위에 박막 금속 막을 형성하기 위해 사용되고 있으며, 이렇게 하기 위한 다양한 증착 기술이 이용되어져 왔다. 이들은 반응성 스퍼터링, 이온-보조 증착(ion-assisted deposition), 졸-겔 증착, CVD 및 원자 층 에피택시로 또한 알려진 ALD를 포함한다. 양호한 조성 제어, 높은 막 균일성, 도핑(doping)의 양호한 제어의 장점을 가지고, 그리고 중요하게 매우 평坦하지 않은 마이크로일렉트로닉스 기기의 지형에 매우 우수한 균일막 스텝 커버리지를 제공하므로 CVD와 ALD 공정은 사용이 증가되고 있다.

[0003]

CVD(또는 유기금속 CVD 또는 MOCVD라고도 함)는 화합물들이 기판 위에 박막을 형성하기 위해 사용되도록 하는 화학적 공정이다. 전형적인 CVD 공정에서 상기 화합물들이 저압 또는 대기압의 반응 챔버 내에서 기판(웨이퍼)

위를 지나간다. 상기 화합물들은 기판의 표면에서 반응 및/또는 분해하여 증착된 물질의 박막을 생성한다. 휘발성 부산물이 반응 챔버를 통한 가스 흐름에 의해 제거된다. 증착된 막 두께는 그 두께가 온도, 압력, 기체 유량과 균일성, 화학 소모(chemical depletion) 효과와 시간과 같은 여러 변수의 조정에 의존하기 때문에 제어하기 어려울 수 있다.

[0004] ALD는 박막을 증착하는 일반적 방법이다. ALD는 자체 한계를 가지고, 표면 반응에 기반한 독특한 막 성장 기술로서, 원자층 형성 제어와 다양한 조성의 기판 위에서 화합물에 의해 제공되는 균일 증착 박막을 제공할 수 있다. ALD에서 상기 화합물이 반응 중에 분리된다. 그 첫 번째 화합물이 상기 기판 위에 단일층(monolayer)을 만들면서 상기 기판 위를 통과한다. 과량의 미반응 화합물은 반응 챔버의 밖으로 펌핑된다. 그 이후 두 번째 화합물이 상기 기판 위를 통과하고 첫 번째 화합물과 반응하여, 상기 기판의 표면 위에 첫 번째 형성된 단일층 막의 위에 두 번째 단일층 막을 형성한다. 이러한 사이클을 반복하여 원하는 두께의 막을 생성한다. ALD 막 성장은 자체적으로 한계가 있고 표면 반응에 기반하여, 나노미터 두께 수준으로 제어할 수 있는 균일한 증착을 생성한다.

[0005] CVD 및/또는 ALD에 의해 양호한 품질의 금속 증착을 하는 것이 화합물의 안정성 문제 또는 최종 막에 있는 불순물 때문에 어렵다. 화합물의 안정성이 성장 챔버에서 이 물질들의 전달과 라인에서 증착율 또는 부분 분해에 영향을 줄 수 있다. 상기 화합물들이 깨끗이 분해되거나 반응할 수 없다면 C, N, O 및 H와 같은 불순물이 막에 포함되어, 막의 성능이 최적보다 낮아지게 된다. 막에 불순물의 포함은 또한 기판에 막 접착과, 이로 인한 기기 성능에 영향을 준다.

[0006] 또한 화합물의 전달 및 버블러(bubbler)에서 상기 화합물의 수명이 중요하며, 고체 화합물이 포함되어질 때에 이것은 문제가 될 수 있다. 그래서 항상 양호한 안정성을 지닌 액체 화합물을 사용하는 것이 소망된다.

[0007] CVD와 ALD에 사용되는 현재의 화합물은, 반도체와 같은 차세대 기기의 제작을 위한 새로운 공정을 시행하는데 필요한 성능을 제공하고 있지 못하다. 예를 들면, 향상된 열 안정성, 보다 높은 휘발성, 증기압의 감소 및 증착율의 증가가 요구되고 있다.

[0008] 본 발명은 위에서 강조한 문제의 일부를 충족하기 위한 화합물 엔지니어링에 관한 것이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

### 과제의 해결 수단

### 발명의 효과

### 도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 당 분야의 화합물과 비교된 본 발명의 화합물의 증기압을 도시한다.

도 2는 tBuMe<sub>2</sub>SiCo(CO)<sub>4</sub>의 열 안정성을 도시한다.

도 3은 당 분야의 화합물인 CCTBA(3,3-Dimethyl-1-butyne)dicobalthexacarbonyl)의 열 안정성을 도시한다.

도 4는 예시적인 박막 증착에 사용되는 CVD 시스템의 개략도를 도시한다.

도 5는 상이한 표면에서의 tBuMe<sub>2</sub>SiCo(CO)<sub>4</sub>의 결합 에너지를 도시한다.

도 6은 EtMe<sub>2</sub>SiCo(CO)<sub>4</sub>의 TGA를 도시한다.

도 7은 EtMe<sub>2</sub>SiCo(CO)<sub>4</sub>의 증기압을 도시한다.

도 8은  $\text{Et}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 의 NMR 스펙트럼을 도시한다.

도 9는  $\text{tBuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 의 NMR 스펙트럼을 도시한다.

도 10은  $\text{tBuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 의 TGA를 도시한다.

도 11은  $\text{tBuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 의 증기압을 도시한다.

도 12는  $\text{tBuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 를 사용하는 증착에서 온도의 함수로서 열적 성장률을 도시한다.

도 13은  $\text{PhMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 의 NMR을 도시한다.

도 14는  $\text{tBuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 를 사용하여 증착된 코발트 막의 저항률을 도시한다.

도 15는  $\text{tBuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 를 사용하는 증착에서, 압력과, 수소 대 암모니아 비율의 함수로서 성장률을 도시한다.

도 16은 본 발명의 화합물을 사용한 선택적 증착 방법의 설명을 도시한다.

### **발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0010]

#### 표기와 명명

[0011]

특정 약어, 기호 및 용어는, 다음의 명세서 및 청구항에 사용되며, 다음을 포함한다.

[0012]

본원에 사용된 용어 "저급 알킬기"는 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 알킬기를 지칭한다. 선형 알킬기의 예는, 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 부틸기를 포함하나 이에 한정되지 않는다. 분지형 알킬기의 예는, 이소프로필기와 t-부틸기를 포함하나 이에 한정되지 않는다. 환형 알킬기의 예는, 시클로프로필기, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기를 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0013]

용어 "저급 알콜"은 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 1급(primary), 2급(secondary) 또는 3급(tertiary) 알콜을 지칭한다. 이러한 알콜의 예는, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 3차 부탄올을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0014]

용어 "저급 알킬 아민"은 각각 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 저급 알킬기를 갖는 1급, 2급 또는 3급 아민을 지칭한다. 이러한 아민의 예는, 메틸아민, 에틸아민, 디-이소프로필아민 및 터셔리부틸아민을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0015]

용어 "치환된 히드라진"은, 독립적으로 선택된 각각 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 저급 알킬기 또는 폐닐기인, 1 내지 4 개의 치환기를 갖는 히드라진을 지칭한다. 이러한 히드라진의 예는, N,N-디메틸 히드라진, 터셔리-부틸 히드라진, 메틸 히드라진 및 폐닐 히드라진을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0016]

용어 "저급 알킬 포스핀"은 각각 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 저급 알킬기를 갖는 1급 또는 2급 포스핀을 지칭한다. 이러한 포스핀의 예는, 메틸 포스핀, 디메틸 포스핀, 에틸 포스핀 및 3급 부틸 포스핀을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0017]

용어 "저급 알킬 티올"은 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 1급, 2급 또는 3급 티올을 지칭한다. 이러한 티올의 예는, 메탄 티올, 에탄 티올 및 3급-부틸 티올을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0018]

용어 "저급 알킬 보란(borane)"은 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 1급, 2급 또는 3급 보란 또는 이의 전구체를 지칭한다. 이러한 보란의 예는, 메틸 보란, 에틸 보란 및 트리메틸 보란을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0019]

용어 "코발트 족 금속"은 원소 Co, Rh 및 Ir을 지칭한다.

[0020]

용어 "망간 족 금속"은 원소 Mn 및 Re를 지칭한다.

[0021]

용어 "크롬 족 금속"은 원소 Cr, Mo 및 W를 지칭한다.

[0022]

용어 "철 족 금속"은 원소 Fe, Ru 및 Os를 지칭한다.

[0023]

본원에 사용된 용어 "화합물"은 CVD 또는 ALD와 같은 기상 증착 공정에 의한 박막을 형성하기 위해 기판 상에 증착되거나 전달되거나 기판을 통과하는 유기금속 분자, 캐체 및/또는 화합물을 지칭한다.

- [0024] 본원에 사용된 용어 "금속 함유 막"은 실질적으로 순수한 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 황화물, 금속 봉화물 또는 금속 인화물의 막을 지칭한다.
- [0025] 본원에 사용된 용어 "기상 증착 공정"은 CVD 또는 ALD와 같은 모든 기상 증착 기술을 지칭한다. 본 발명의 다양한 실시 예에서, CVD는 종래의 (펄스형)CVD, 액체 주입 CVD 또는 광 보조 CVD의 형태를 취할 수 있다. 다른 실시 예에서, ALD는 종래의 (펄스형)ALD, 액체 주입 ALD, 광 보조 ALD, 플라즈마 보조 ALD 또는 플라즈마 강화 ALD의 형태를 취할 수 있다. 이러한 기술은 당분야에 잘 알려져 있다.
- [0026] 요약
- [0027] 한 측면에서, 본 발명은 유기금속 화합물을 제공한다. 상기 화합물은 화학식 1의 구조로 표시된다.
- [0028]  $[(R^1 R^2 R^3(A))_x - M(CO)_y]_z$
- [0029] 식 중  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 독립적으로  $H$ , 저급 알킬기, 및 하나 이상의 독립적으로 선택된 저급 알킬기가 치환되어도 좋은 페닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  중 적어도 하나는  $H$ 가 아닌 것이며;
- [0030]  $M$ 은 코발트 족 금속, 철 족 금속, 망간 족 금속 및 크롬 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되며;
- [0031]  $A$ 는  $Si$ ,  $Ge$  및  $Sn$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는데;
- [0032] 이때,  $M$ 이 코발트 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 경우에  $x = 1$ ,  $y = 4$  및  $z = 1$ 이고,
- [0033]  $M$ 이 망간 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 경우에  $x = 1$ ,  $y = 5$  및  $z = 1$ 이고,
- [0034]  $M$ 이 크롬 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 경우에  $x = 2$ ,  $y = 4$  및  $z = 1$ 이고,
- [0035]  $M$ 이 철 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 경우에  $x = 2$ ,  $y = 4$  및  $z = 1$ , 또는  $x = 1$ ,  $y = 4$  및  $z = 2$ 이다.
- [0036] 이 화합물은 원자층 증착(ALD) 및 화학 기상 증착(CVD)과 같은 화학 상 증착 공정에 유용하다.
- [0037] 화합물이 하나 이상의 공 반응제와 반응하여 금속 카보닐 하이드라이드를 생성하고, 이 금속 카보닐 하이드라이드가 깨끗이 열적으로 분해되어 실질적으로 순수한 금속 막을 형성하는 것을 포함하는, 금속 함유 막의 증착 방법이 제공된다. 또한, 실질적으로 순수한 금속 산화물, 질화물, 인화물, 봉화물 또는 황화물 막이 본원에 기재된 바와 같이 적절한 공 반응제의 선택에 의해 제조될 수 있다.
- [0038] 본원에 개시된 증착 공정에서 화학식 1 화합물의 하나 이상의 사용이, 실질적으로 순수한 금속 얼로이, 혼합 금속 산화물, 혼합 금속 질화물, 혼합 금속 인화물, 혼합 금속 봉화물 또는 혼합 금속 황화물의 막 증착을 야기한다.
- [0039] 또한 금속 또는 금속 질화물 막이 특정 기판 상에 선택적으로 증착되고 다른 기판 재료 상에 증착되지 않는, 선택적 증착 방법이 제공된다. 이러한 방법의 하나는 화합물의 실릴(또는 게르마닐 또는 주석) 리간드 성분에 강한 친화성을 갖는 표면을 가지는 기판 재료의 사용을 포함하며, 화합물과 공 반응제의 반응 후에 실릴 리간드가  $Si$ 에 대한 친화성을 갖는 표면에 부착되어, 그 표면 상에 금속의 증착을 억제한다. 친화성을 갖는 이러한 기판 재료는  $SiO_2$ ,  $SiN$ ,  $TiN$ ,  $TaN$ 을 포함한다.
- [0040] 선택적 증착의 대안적인 방법은  $CO$ 에 대한 친화성을 갖는 기판 물질의 사용을 포함하는데, 화합물과 공 반응제의 반응 후에 금속 카보닐이 이러한 친화성을 갖는 표면에 결합된다. 금속 카보닐이 열에 의해 순차적으로 분리되어 금속 코팅을 표면에 남기고  $CO$ 는 가스로 제거된다. 이러한  $CO$ 와의 친화성을 갖는 기판 물질로는 니켈 족 금속으로  $Ni$ ,  $Pd$ ,  $Pt$ , 코발트 족 금속으로  $Co$ ,  $Rh$ ,  $Ir$  및 철 족 금속으로  $Fe$ ,  $Ru$  및  $Os$ 를 포함한다.
- [0041] 상세한 설명
- [0042] 본 발명은 유기금속 화합물을 제공한다. 상기 화합물은 화학식 1의 구조로 표시되는 화합물이다.
- [0043]  $[(R^1 R^2 R^3(A))_x - M(CO)_y]_z$
- [0044] 식 중  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 독립적으로  $H$ , 저급 알킬기, 및 하나 이상의 독립적으로 선택된 저급 알킬기가 치환되어도

좋은 페닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 단  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  중 적어도 하나는 H가 아닌 것이며;

[0045] M은 코발트 족 금속, 철 족 금속, 망간 족 금속 및 크롬 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되며;

[0046] A는 Si, Ge 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택되는데;

[0047] 이때, M이 코발트 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 경우에  $x = 1$ ,  $y = 4$  및  $z = 1$ 이고,

[0048] M이 망간 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 경우에  $x = 1$ ,  $y = 5$  및  $z = 1$ 이고,

[0049] M이 크롬 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 경우에  $x = 2$ ,  $y = 4$  및  $z = 1$ 이고,

[0050] M이 철 족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 경우에  $x = 2$ ,  $y = 4$  및  $z = 1$ , 또는  $x = 1$ ,  $y = 4$  및  $z = 2$ 이다.

[0051] 본 발명의 다양한 실시 양태에서, 트리알킬 실릴(trialkyl silyl), 게르마닐(Germanyl) 또는 스태닐(stannyll) 리간드를 갖는 금속 카보닐 화합물, 상기 화합물의 제조 방법 및 상기 화합물의 이용 방법이 제공된다. 상기 화합물의 이용 방법은 적절한 공 반응제의 존재 하에 금속 인화물, 금속 황화물, 금속 산화물, 금속 봉화물 및 금속 질화물 막과 같은 실질적으로 순수한 금속 함유 막을 형성하지만 이에 제한되지 않는다.

[0052] 본원에 개시된 증착 공정에서 각각 상이한 M을 갖는 화학식 1의 화합물 하나 이상을 사용하면, 실질적으로 순수한 금속 열로이, 혼합 금속 산화물, 혼합 금속 질화물, 혼합 금속 인화물, 혼합 금속 봉화물 또는 혼합 금속 황화물이 야기되며, 형성되는 막의 성질(nature)은 본원에 기재된 바와 같이 사용되는 공 반응제의 성질에 의존한다.

[0053] 본 발명의 제 1 실시 양태에서, 화학식 1에 상응하는 화합물로서 M이 코발트 족 금속이고 A는 Si이다. 이러한 화합물의 예는  $\text{EtMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Et}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$  및  $\text{PhMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 를 포함한다.

[0054] 본 발명의 제 2 실시 양태에서, 화학식 1에 상응하는 화합물로서 M이 철 족 금속이고, A는 Si이고,  $x = 2$ ,  $y = 4$  및  $z = 1$ 인 것이 있다. 이러한 화합물의 예는  $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 를 포함한다.

[0055] 본 발명의 제 3 실시 양태에서, 화학식 1에 상응하는 화합물로서 M이 철 족 금속이고, A가 Si이고,  $x = 1$ ,  $y = 4$  및  $z = 2$ 인 것이 있다.

[0056] 본 발명의 제 4 실시 양태에서, 화학식 1에 상응하는 화합물로서 M이 망간 족 금속이고 A는 Si이다. 예시적인 화합물은  $\text{Et}_3\text{SiMn}(\text{CO})_5$ 를 포함한다.

[0057] 본 발명의 제 5 실시 양태에서, 화학식 1에 상응 화합물로서 M은 크롬 족 금속이고, A는 Si이다. 예시적인 화합물은  $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{W}(\text{CO})_4$ 를 포함한다.

[0058] 본 발명의 실시 예는, 저급 알킬기 및 하나 이상의 독립적으로 선택된 저급 알킬기가 치환되어도 좋은 페닐기로 이루어진 군으로부터  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 가 독립적으로 선택되는 것을 포함한다.

[0059] 예시적인 화합물은 1 내지 5개의 탄소원자를 갖는 저급 알킬기로 이루어진 군으로부터  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 가 독립적으로 선택되는 화합물을 포함한다. 다른 예시적인 화합물은  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  중 적어도 하나가 메틸기인 것을 포함한다.

[0060] 다른 예시적인 화합물은 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 저급 알킬기로 이루어진 군으로부터  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 가 독립적으로 선택되는 화합물을 포함한다. 다른 예시적인 화합물은  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  중 적어도 하나가 메틸기인 것을 포함한다.

[0061] 다른 예시적인 화합물은 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 저급 알킬기로 이루어진 군으로부터  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 가 독립적으로 선택되는 화합물을 포함하되, 상기 저급 알킬기의 2개는 메틸기이고, 3번째는 3 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 저급 알킬기이다.

[0062] 본 발명의 화합물은 당 분야의 화합물과 비교하여 개선된 특성을 갖는다. 예를 들어, 도 1에 도시 된 바와 같이, 본 발명의 특정 화합물은 대표적인 당 분야의 화합물보다 휘발성이 큰 것으로 나타나고 있다.

- [0063] 또한, 하기의 도 2에 도시 된 바와 같이, 본 발명의 특정 화합물은 당 분야의 대표적인 화합물(하기 도 3에 도시 됨)보다 더 안정한 것으로 나타나고 있으므로 보다 나은 사용(컨테이너 내에서 물질의 좀 더 길어진 수명)을 가능하게 하며, 또한 CVD 및 ALD와 같은 증착 공정에서 보다 높은 온도에서 사용할 수 있게 한다.
- [0064] 화학식 1의 화합물은 원자 층 증착(ALD) 및 화학 기상 증착(CVD)과 같은 화학 상 증착 공정에 유용하다.
- [0065] 본 발명의 다른 실시 예에서, 기상 증착 공정에 의한 금속 막을 형성하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 본원에 개시된 바와 같이 하나 이상의 공 반응제와 함께 하나 이상의 화학식 1의 화합물을 사용하는 것을 포함한다.
- [0066] 도 4는 예시적인 박막 증착에 사용되는 CVD 시스템의 개략도를 도시한다. Ar과 같은 불활성 캐리어 가스(1)가, 질량 유량 조절기(2)를 거쳐 조절된 유속으로 베블러(6)로 지나가서 화학식 1의 화합물(7)을 함유하고, 기화된 화학식 1의 화합물을 반응 챔버(15)로 공급한다. 액상 공 반응제(14)는 유사한 방식으로 반응 챔버에 직접 전달되는 반면, 가스상 공 반응제는 베블러를 거치지 않고 조절된 유량으로 반응 챔버에 직접 전달된다. 베블러는 가열되거나 냉각되어 원하는 범위의 적합한 증기압을 얻을 수 있다. 전형적으로, 전달 라인의 온도는 베블러의 온도보다 약 20 °C만큼 높기 때문에, 증기가 반응 챔버에 도달하기 전에 응축되지 않는다. 화학식 1의 화합물과 공 반응제는 동시에 전달된다. 반응 챔버에서, 기판(들)(16)은 히터(18) 및 써모커플(19)에 의해 제어된 설정 온도로 예열된 흑연 훌더(17)에 놓여있다. 반응 챔버 내의 압력은 진공 펌프에 연결된 압력 조절 밸브(20)에 의해 조절된다. 전달된 화학식 1의 화합물 및 공 반응제는 반응 챔버 내에서 반응하고, 기판(들) 위에 증착되며, 따라서 박막을 형성한다. 반응의 부산물은 감압 하에서 펌핑되어 제거된다.
- [0067] 예를 들어, 본 발명의 제 6 실시 양태에서, 화학식 1의 화합물과 공 반응제의 반응은 금속 카보닐 하이드라이드를 생성하고, 이것이 깨끗이 열적으로 분해되어 실질적으로 순수한 금속 막을 형성 할 수 있으며, 이때 휘발성 카보닐 및 가수분해된 트리알킬 실릴 리간드가 증발하고 제거된다.
- [0068] 실질적으로 순수한 금속 막의 증착을 위해, 공 반응제는 H<sub>2</sub>, 암모니아, 저급 알킬 아민, 저급 알콜, 히드라진 및 치환된 히드라진을 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0069] 본 발명의 제 7 실시 양태에서, 화학식 1의 화합물과 공 반응제의 반응은 금속 카보닐 산화물을 생성하고, 이것이 깨끗이 열적으로 분해되어 금속 산화물 막을 형성 할 수 있으며, 이때 휘발성 카보닐 및 트리알킬 실릴 리간드가 증발하고 제거된다.
- [0070] 금속 산화물 막의 증착을 위해, 공 반응제는 H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> 및 저급 알콜을 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0071] 본 발명의 제 8 실시 양태에서, 화학식 1의 화합물과 공 반응제의 반응은 금속 카보닐 아미드를 생성하고, 이것이 깨끗이 열적으로 분해되어 금속 질화물 막을 형성 할 수 있으며, 이때 휘발성 카보닐 및 트리알킬 실릴 리간드가 증발하고 제거된다.
- [0072] 금속 질화물 막의 증착을 위해, 공 반응제는 암모니아, 저급 알킬 아민, 저급 알콜, 히드라진 및 치환된 히드라진을 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0073] 본 발명의 제 9 실시 양태에서, 화학식 1의 화합물과 공 반응제의 반응은 금속 카보닐 인화물을 생성하고, 이것이 깨끗이 열적으로 분해되어 금속 인화물 막을 형성 할 수 있으며, 이때 휘발성 카보닐 및 트리알킬 실릴 리간드가 증발하고 제거된다.
- [0074] 금속 인화물 막의 증착을 위해, 공 반응제는 PH<sub>3</sub> 및 저급 알킬 포스핀을 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0075] 본 발명의 제 10 실시 양태에서, 화학식 1의 화합물과 공 반응제의 반응은 금속 카보닐 황화물을 생성하고, 이것이 깨끗이 열적으로 분해되어 금속 황화물 막을 형성 할 수 있으며, 이때 휘발성 카보닐 및 트리알킬 실릴 리간드가 증발하고 제거된다.
- [0076] 금속 황화물 막의 증착을 위해, 공 반응제는 H<sub>2</sub>S 및 저급 알킬 티올을 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0077] 본 발명의 제 11 실시 양태에서, 화학식 1의 화합물과 공 반응제의 반응은 금속 카보닐 봉화물을 생성하고, 이것이 깨끗이 열적으로 분해되어 금속 봉화물 막을 형성 할 수 있으며, 이때 휘발성 카보닐 및 트리알킬 실릴 리간드가 증발하고 제거된다.
- [0078] 금속 봉화물 막의 증착을 위해, 공 반응제는 보란 및 저급 알킬 보란을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

- [0079] 본 발명의 추가의 실시 양태에서, 본원에 기재된 증착 공정에서 각각 상이한 M을 갖는 화학식 1의 화합물 하나 이상을 사용하면, 실질적으로 순수한 금속 열로이, 혼합 금속 산화물, 혼합 금속 질화물, 혼합 금속 인화물, 혼합 금속 봉화물 또는 혼합 금속 황화물이 야기되며, 형성되는 막의 성질(nature)은 본원에 기재된 바와 같이 사용되는 공 반응제의 성질에 의존한다.
- [0080] 예를 들어, 본 발명의 제 12 실시 양태에서, 화학식 1의 코발트 함유 화합물과 함께 화학식 1의 크롬 함유 화합물의 사용은 코발트-크롬 열로이의 증착을 야기할 것이다.
- [0081] 본 발명의 다른 실시 예에서, 금속 또는 금속 질화물 막이 특정 기판 상에 선택적으로 증착되고 다른 기판 재료 상에는 증착되지 않는 선택적 증착 방법이 제공된다.
- [0082] 예를 들어, 본 발명의 제 13 실시 양태는 화학식 1의 화합물의 실릴(또는 게르마닐 또는 주석, 적절한 경우) 리간드 성분에 강한 친화성을 갖는 표면을 가지는 기판 재료의 사용을 포함하도록 하여, 화학식 1의 화합물의 공 반응제와의 반응 후에 실릴(또는 게르마닐 또는 주석, 적절한 경우) 리간드가 상기 친화성을 갖는 표면에 부착하여 그 표면 상에 금속의 증착을 억제한다.
- [0083] 친화성을 갖는 이러한 기판 재료는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{TiN}$  및  $\text{TaN}$ 을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.
- [0084] 본 발명의 제 14 실시 양태는  $\text{CO}$ 에 대한 친화성을 갖는 기판 재료의 사용을 포함하도록 하여, 화학식 1의 화합물과 공 반응제의 반응 후에 금속 카보닐이 이러한 친화성을 갖는 표면에 결합된다. 금속 카보닐이 열에 의해 순차적으로 분리되어 금속 코팅을 표면에 남기고  $\text{CO}$ 는 가스로 제거된다.
- [0085]  $\text{CO}$ 와 친화성을 갖는 이러한 기판 재료로는 니켈 족 금속으로  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ , 코발트 족 금속으로  $\text{Co}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ir}$  및 철 족 금속으로  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ru}$  및  $\text{Os}$ 를 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0086] 도 5는 상이한 표면에 대한  $\text{tBuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 의 결합 에너지를 보여준다. 이 에너지가 (-)일수록 결합이 더 좋아지는데, 이는 분자가  $\text{Co}$  또는  $\text{Cu}$ 에 우선적으로 결합하는 것을 의미하고, 따라서 결합이 약한 산화 규소와 비교하여 그 표면에서 증착이 우선적으로 일어날 것이다.
- [0087] 실시예
- [0088] 실시예 1 :  $\text{EtMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 의 합성
- [0089] 3 g의  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  및 40 mL의 건조 펜탄을  $\text{N}_2$  하에서 100 mL의 플라스크에 넣고, 이어서 1.7 g의  $\text{EtMe}_2\text{SiH}$ 를 첨가하였다. 1 시간 동안 교반 한 후, 펜탄 및 과량의  $\text{EtMe}_2\text{SiH}$ 를 감압하에 제거하였다. 액체 생성물을 감압 증류로 정제하였다. NMR에 의해 생성물이  $\text{EtMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 인 것으로 확인되었다. TGA 분석 및 증기압 측정에 의해, 이 물질은 각각 도 6 및 도 7에 도시된 바와 같이 기상 증착 응용 분야에서 우수한 휘발성을 갖는 것으로 나타났다.
- [0090] 실시예 2 :  $\text{Et}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 의 합성
- [0091] 5 g의  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  및 60 mL의 건조 펜탄을  $\text{N}_2$  하에서 100 mL 플라스크에 넣고, 이어서 3.7 g의  $\text{Et}_3\text{SiH}$ 를 첨가하였다. 1 시간 동안 교반 한 후, 펜탄 및 과량의  $\text{Et}_3\text{SiH}$ 를 감압하에 제거하였다. 액체 생성물을 감압 증류로 정제하였다. NMR에 의해 생성물이 도 8에 도시된 바와 같이  $\text{Et}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 인 것으로 확인되었다.
- [0092] 실시예 3 :  $\text{tBuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 의 합성
- [0093] 3 g의  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  및 40 mL의 건조 펜탄을  $\text{N}_2$  하에 100 mL 플라스크에 넣고, 이어서 2 g의  $\text{tBuMe}_2\text{SiH}$ 를 첨가하였다. 4 시간 동안 교반 한 후, 펜탄 및 과량의  $\text{tBuMe}_2\text{SiH}$ 를 감압하에 제거하였다. 액체 생성물을 감압 증류로 정제하였다. 도 9에 도시된 바와 같이, NMR에 의해 생성물이  $\text{tBuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 인 것으로 확인되었다. TGA 분석 및 증기압 측정에 의해, 이 물질은 도 10 및 도 11에 도시된 바와 같이 기상 증착 응용 분야에서 우수한 휘발성을 갖는 것으로 나타났다.
- [0094] 도 12는  $\text{tBuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 가 약 150°C까지 우수한 열 안정성을 가지므로 증착에 사용하기에 적합하다는 것을 나타낸다.

[0095] 실시예 4 :  $(Et_3Si)_2Fe(CO)_4$ 의 합성

[0096] 35 g의  $Et_3SiH$  및 5 g의  $Fe_3(CO)_{12}$ 를 베블러에 넣었다. 베블러를 120°C에서 36 시간 동안 가열하였다. 과량의  $Et_3SiH$ 를 감압하에 제거한 후 여과하여 생성물을 수집하였다. NMR에 의해 생성물이  $(Et_3Si)_2Fe(CO)_4$ 임을 확인하였다.

[0097] 실시예 5 :  $Et_3SiMn(CO)_5$ 의 합성

[0098] 2.5 g의  $Mn_2(CO)_{10}$  및 30 g의  $Et_3SiH$ 를 베블러에 넣었다. 베블러를 170°C에서 36 시간 동안 가열하였다. 과량의  $Et_3SiH$ 를 감압하에 제거한 후, 감압 증류하여 생성물을 수집하였다. NMR에 의해 생성물이  $Et_3SiMn(CO)_5$ 임을 확인하였다.

[0099] 실시예 6 :  $(DimethylphenylSi)_2W(CO)_4$ 의 합성

[0100] 6.73 g의  $W(CO)_6$ 을 60 mL의 건조 디클로로메탄에 혼탁시켰다. 혼탁액을 드라이 아이스/아세톤 배쓰(bath)에서 냉각시킨 다음, 10 mL의 디클로로메탄에 희석시킨 1 mL의  $Br_2$ 를 첨가하였다. 혼합물을 추가로 20 분 동안 교반하였다. 이어서, 디클로로메탄을 얼음/물 배쓰에서 펌핑하여 제거하고  $W_2Br_4(CO)_8$ 을 수득 하였다.

[0101] 또 다른 반응 플라스크에서, 10g의  $PhMe_2SiH$ 를 60 mL의 디메톡시 에탄과 혼합한 다음, 6 g의 수소화 칼륨을 첨가하였다. 반응 혼합물을 8 시간 동안 환류 시킨 다음, 여과하여 액체를 수집하였다. 이어서, 얻어진 액체를  $W_2Br_4(CO)_8$ 과 혼합하고, 얼음 배쓰에서 8 시간 동안 교반 하였다. 휘발성 용매가 펌프로 제거되었다. 승화를 시켜  $(PhMe_2Si)_2W(CO)_4$ 를 수집하였다.

[0102] 실시예 7 :  $PhMe_2SiCo(CO)_4$ 의 합성

[0103] 5 g의  $Co_2(CO)_8$  및 40 mL의 건조 펜탄을  $N_2$  하에 100 mL 플라스크에 넣고, 이어서 4.38 g의  $PhMe_2SiH$ 를 첨가하였다. 1 시간 동안 교반 한 후, 펜탄 및 과량의  $PhMe_2SiH$ 를 감압하에 제거하였다. 액체 생성물을 감압 증류로 정제하였다. NMR에 의해 생성물이 도 13에 나타낸 바와 같이  $PhMe_2SiCo(CO)_4$ 임이 확인되었다.

[0104] 실시예 8 :  $EtMe_2SiCo(CO)_4$  화합물과 공 반응제로  $NH_3$  가스를 사용하여 Co 박막의 증착.

[0105] 베블러에서  $EtMe_2SiCo(CO)_4$  화합물을 60°C로 가열하고, 반면에  $NH_3$  가스는 실온에 있게 하였다. 기관 홀더의 온도는 200°C였다. 이들의 캐리어 가스는 5%  $H_2$ 를 함유하는 Ar이었다. 둘 다의 유량은 약 200 sccm이었다. 반응 챔버 내의 압력은 500 mbar였다. 사용된 기관은 유리 슬라이드, Cu 슬라이드 및 TiN 슬라이드였다. 증착은 6 분 동안 수행되었다. 모든 기관은 반짝이는 Co 박막으로 코팅되었다.

[0106] 실시예 9 :  $Et_3SiCo(CO)_4$  화합물과 공 반응제로 메탄올을 사용하여 Co 박막의 증착.

[0107] 베블러에서  $Et_3SiCo(CO)_4$  화합물을 60°C로 가열하고 반면에 메탄올은 0°C로 냉각시켰다. 기관 홀더의 온도는 200 °C였다. 이들의 캐리어 가스는 5%  $H_2$ 를 함유하는 Ar이었다. 둘 다의 유량은 약 200 sccm이었다. 반응 챔버 내의 압력은 500mbar였다. 사용된 기관은 유리 슬라이드, Cu 슬라이드 및 TiN 슬라이드였다. 증착은 10 분 동안 수행되었다. 모든 기관은 반짝이는 Co 박막 막으로 코팅되었다.

[0108] 실시예 10 :  $(Et_3Si)_2Fe(CO)_4$  화합물과 공 반응제로  $NH_3$ 를 사용하여 Fe 박막의 증착.

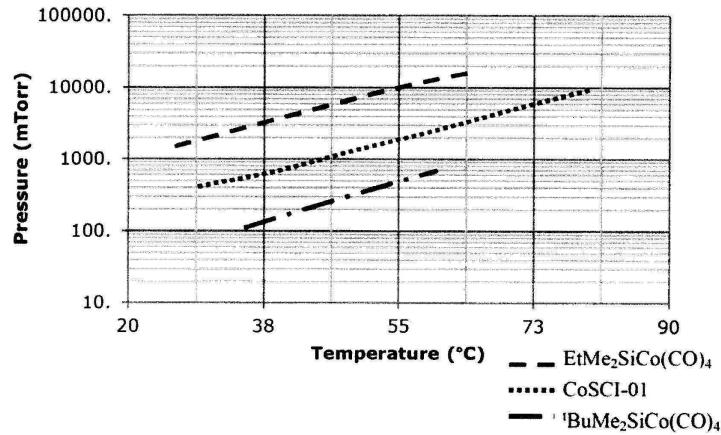
[0109] 베블러에서  $(Et_3Si)_2Fe(CO)_4$  화합물을 80°C로 가열하고, 반면에  $NH_3$  가스는 실온에 있게 하였다. 기관 홀더의 온도는 250°C였다. 이들의 캐리어 가스는 5%  $H_2$ 를 함유하는 Ar이었다. 둘 다의 유량은 약 200 sccm이었다. 반응 챔버 내의 압력은 500 mbar이었다. 사용된 기관은 유리 슬라이드, Cu 슬라이드 및 TiN 슬라이드였다. 증착은 10 분 동안 수행되었다. Fe 증착은 EDX에 의해 확인되었다.

[0110] 실시예 11 :  $EtMe_2SiCo(CO)_4$  화합물과 공 반응제로  $O_2$  가스를 사용하여 CoO 박막의 증착.

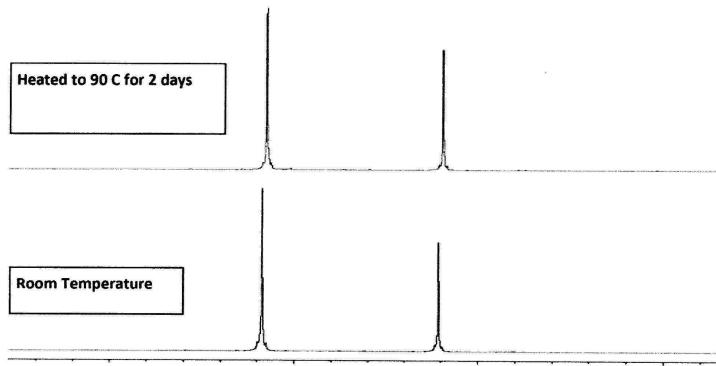
- [0111] 베블러에서  $\text{EtMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$  화합물을  $60^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고 반면에 메탄올은 실온에 있게 하였다. 기판 온도는  $200^{\circ}\text{C}$ 였다. 이들의 캐리어 가스는  $\text{N}_2$ 였다. 둘 다의 유량은 약 200 sccm이었다. 반응 챔버 내의 압력은 500 mbar이었다. 사용된 기판은 유리 슬라이드 및 TiN 슬라이드였다. 증착은 6 분 동안 수행되었다. 모든 기판은 CoO 박막으로 코팅되었다. 증착 동안 공기는 반응기 시스템 내에 존재하여, 증착된 Co 막에서 더 높은 산소 함량을 야기한다. 이것은 CoO가 공 반응제인  $\text{O}_2$ 와 함께 성장할 수 있는 것을 나타낸다.
- [0112] 실시예 12 :  $\text{tBuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$  화합물과 공 반응제로  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  가스 혼합물을 사용하여 Co 박막의 증착.
- [0113] 베블러에서  $\text{tBuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$  화합물을  $40^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고, 반면에 25%  $\text{H}_2$ 를 함유하는  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  가스 혼합물을 실온에서 유지시켰다. 반응기의 온도는  $200^{\circ}\text{C}$ 였다. 이들의 캐리어 가스는  $\text{N}_2$ 였다. 둘 다의 유량은 200 sccm이었다. 반응 챔버 내의 압력은 100 Torr이었다. 증착은 30 분 동안 수행되었다.  $6.09 \times 10^{-5} \mu\Omega\text{cm}$ 의 저항률이 달성되었다.
- [0114] 도 14는 수소/암모니아 혼합물의 함수로서 얻어진 코발트 막의 전도도를 나타내는데, 약 25% 이상의 수소를 갖는 수소/암모니아 혼합물을 사용하여 높은 전도도를 갖는 양질의 막을 제조할 수 있음을 입증한다.
- [0115] 도 15는 암모니아와 함께 약 25-80%의 수소가 사용될 때 성장 속도가 평坦화됨을 보여 주며, 전도도 데이터는 도 14로부터 확인된다. 막 성장 안정성이 관찰된다.
- [0116] 실시예 13 :  $\text{EtMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$  화합물과 공 반응제로  $\text{NH}_3$  가스를 사용하여 Co 시드 층(seed layer)에 Co 박막의 선택적 증착.
- [0117] 베블러에서  $\text{EtMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$  화합물을  $40^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고 반면에  $\text{NH}_3$  가스는 실온에 있게 하였다. 기판 홀더의 온도는  $200^{\circ}\text{C}$ 였다. 이들의 캐리어 가스는  $\text{N}_2$ 였다. 둘 다의 유량은 약 200 sccm이었다. 반응 챔버 내의 압력은 90 torr이었다. 초기에 저압 CVD가 수행되어 Cu 기판 상에 Co 금속의 시드 층을 증착하였다. 그 다음에 시드(seed) 코발트 층 위에 코발트의 선택적 ALD 성장이 이어졌다. 코발트 시드의 CVD 동안, Cu와 비교하여  $\text{SiO}_2$  표면 상에서 유도기가 있는데, 이는, 도 16에 도시 된 바와 같이, 실리콘 산화물에 비해 구리 상에 코발트의 선택적 증착을 허용한다.
- [0118] 청구항의 범위는 예시로서 제시된 실시 예에 의해 제한되어서는 안되며, 전체적으로 설명의 관점에서 청구 범위의 의도적인 구성과 부합하는 가장 넓은 해석으로 주어져야한다.
- 부호의 설명**
- [0119] 도 4에 사용되는 참조 기호 :
- 1 불활성 캐리어 가스 입력; 2 질량 유량 조절기; 3 반응 챔버에 불활성 캐리어 가스의 직접 투입을 제어하는 밸브; 4 베블러에 불활성 캐리어 가스의 투입을 제어하는 밸브; 5 기화된 전구체를 함유하는 불활성 캐리어 가스의 반응 챔버로의 투입을 제어하는 밸브; 6 화합물을 함유하는 베블러; 7 화합물; 8 가스상 공 반응제 또는 액상 공 반응제용 불활성 캐리어 가스의 입력; 9 질량 유량 조절기; 10 가스상 공 반응제 또는 불활성 캐리어 가스의 직접 투입을 제어하는 밸브; 11 베블러에 불활성 캐리어 가스의 투입을 제어하는 밸브; 12 기화된 공 반응제를 포함하는 불활성 캐리어 가스의 반응 챔버로의 투입을 제어하는 밸브; 13 공 반응제를 함유한 베블러; 14 액상 공 반응제; 15 반응 챔버의 석영 튜브 벽; 16 기판; 17 히터 및 씨모커플이 있는 흑연 기판 홀더; 18 히터; 19 씨모커플; 20 반응 챔버에서 가스 압력을 제어하는 진공 펌프로의 압력 조절 밸브; 21 반응 챔버용 금속 플랜지.

## 도면

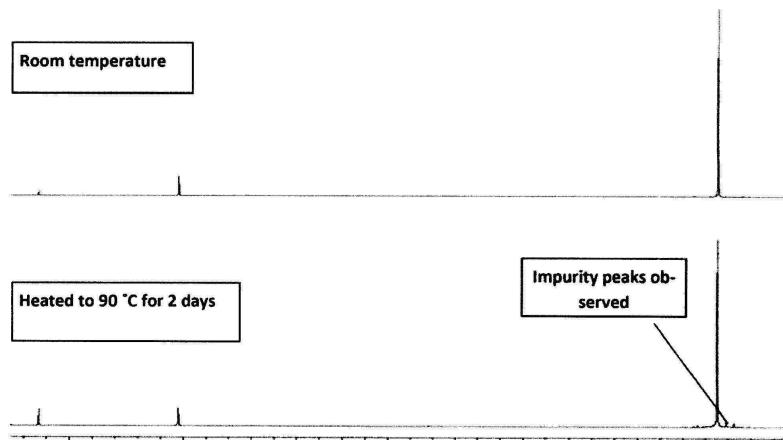
### 도면1



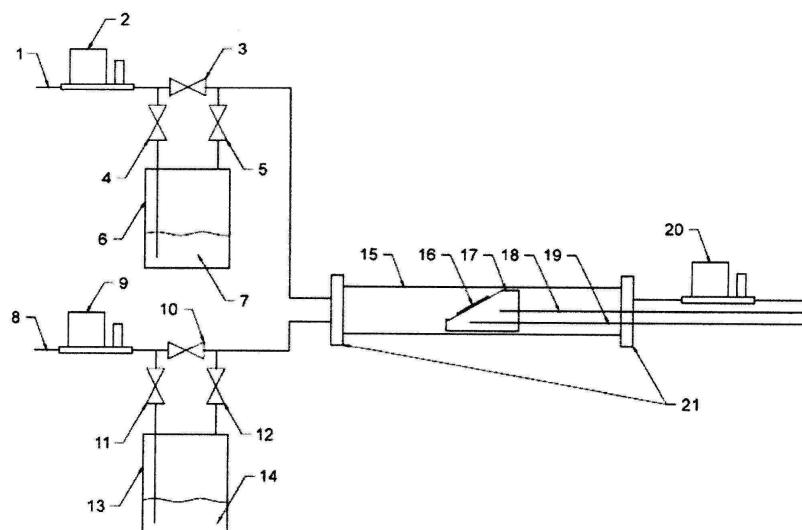
### 도면2



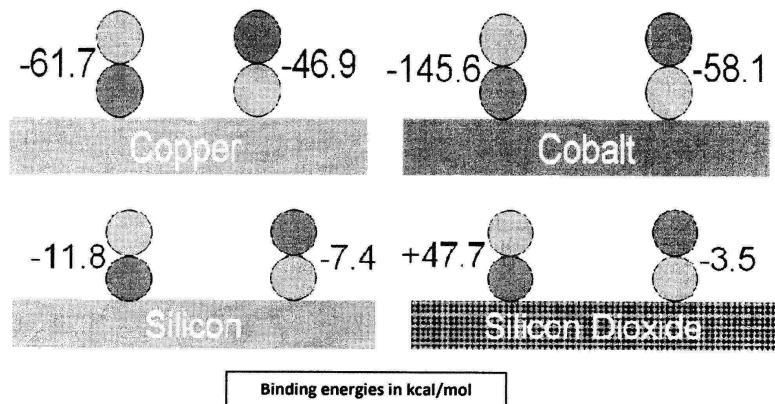
도면3



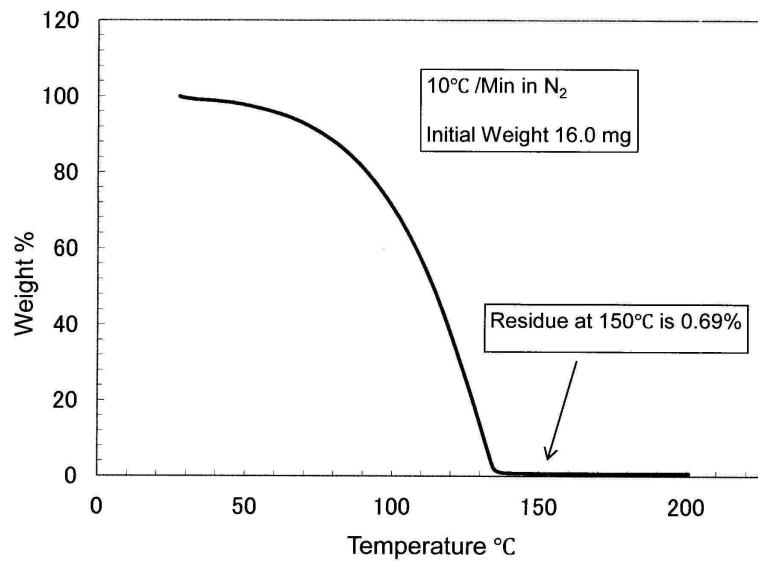
도면4



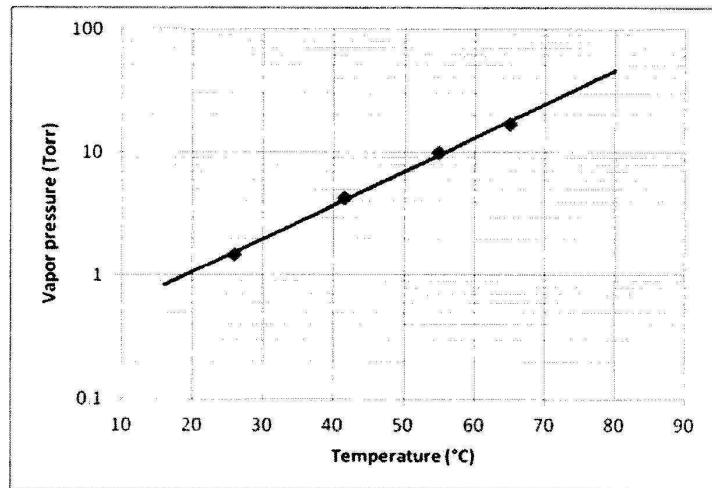
도면5



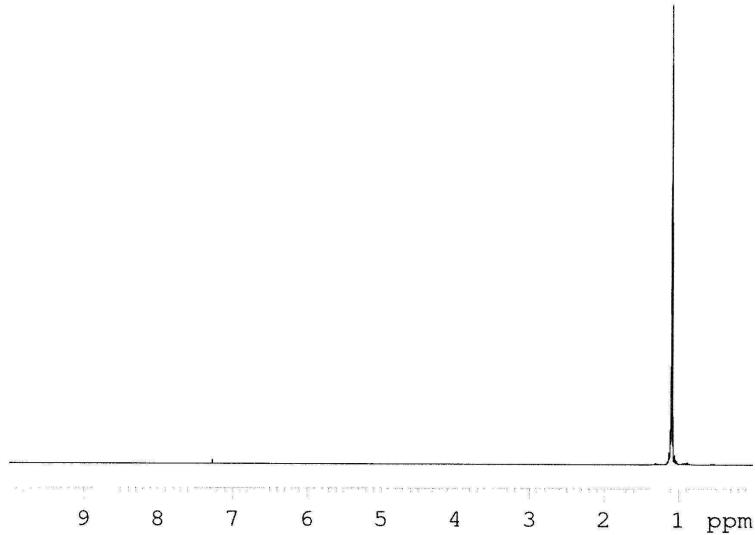
도면6



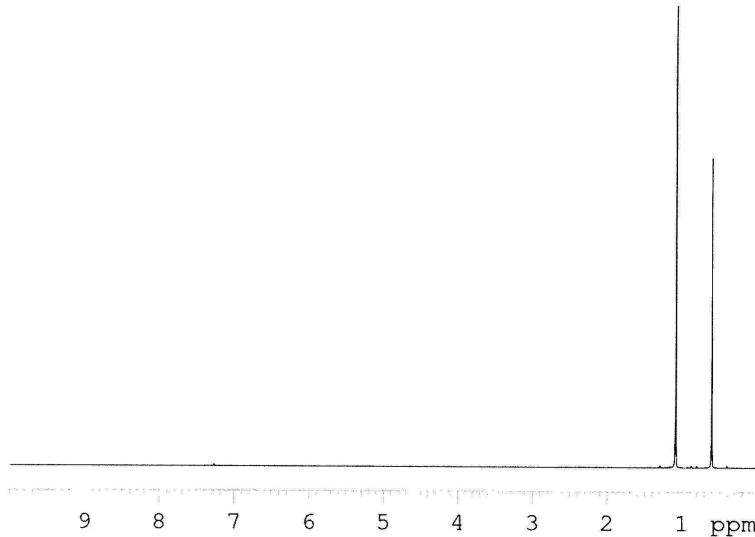
도면7



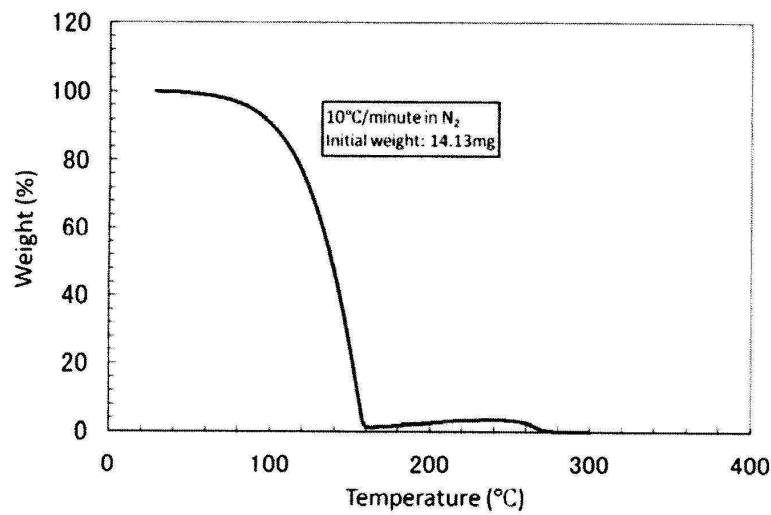
도면8



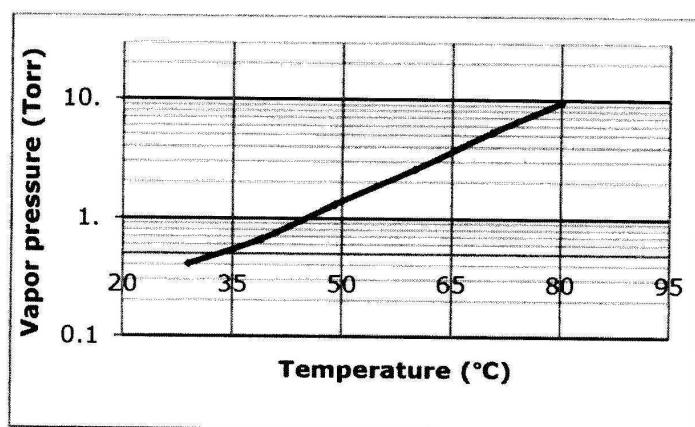
도면9



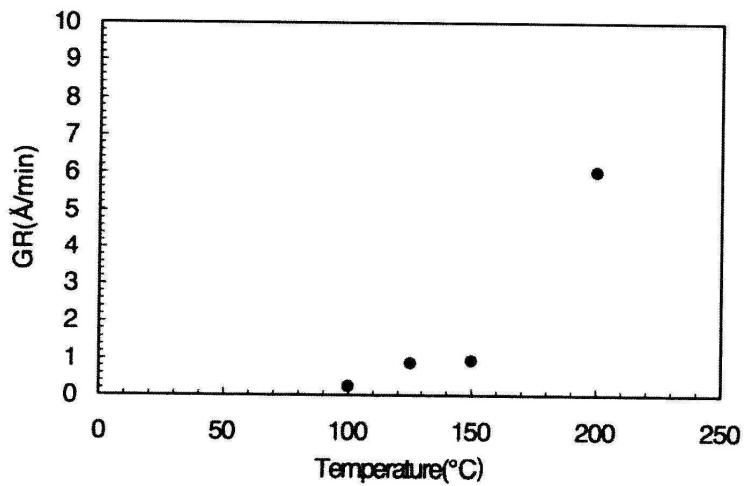
도면10



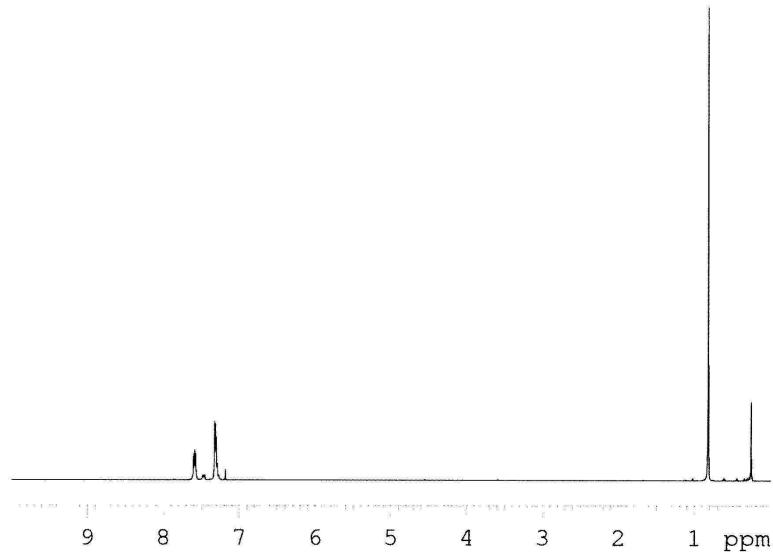
도면11



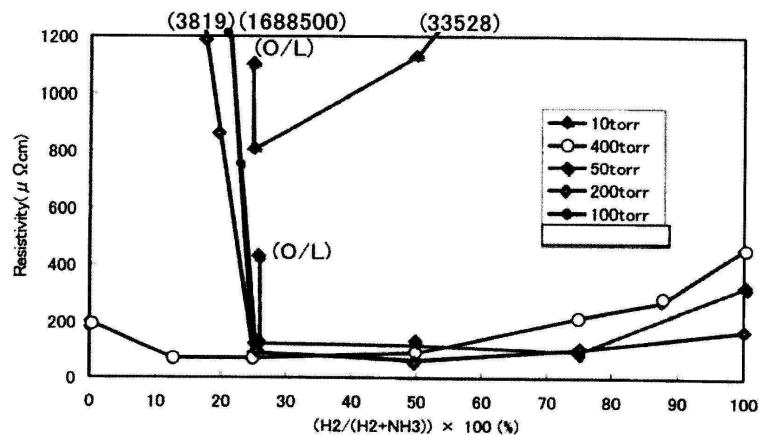
도면12



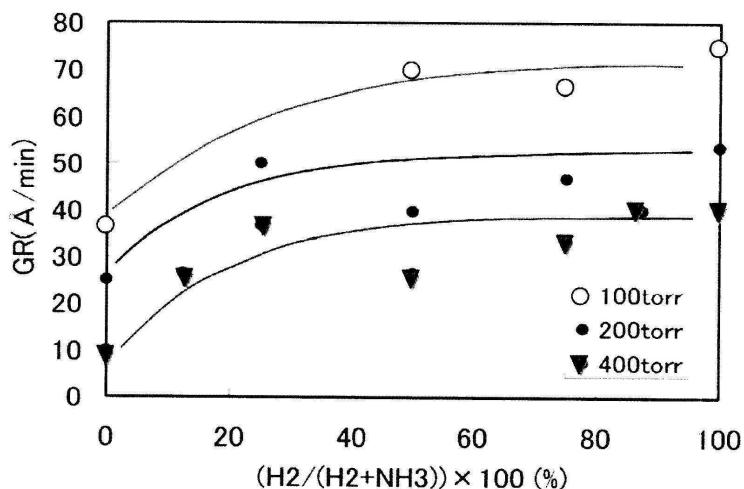
도면13



도면14



도면15



도면16

