

명세서

발명의 명칭: 신규한 하프늄 함유 화합물, 이를 함유하는 하프늄 전구체 조성물, 상기 하프늄 전구체 조성물을 이용한 하프늄 함유 박막 및 이의 제조방법.

기술분야

- [1] 본 발명은 신규한 하프늄 화합물, 상기 하프늄 화합물을 함유하는 전구체 조성물 및 상기 전구체 조성물을 이용하여 제조되는 하프늄 함유 박막 및 상기 하프늄 함유 박막의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 정전용량은 유전체의 유전 상수와 캐패시터의 면적에 비례하고, 유전체의 두께에 반비례한다. 정전용량을 증가시키기 위해 구조적으로 캐패시터의 면적을 증가시키거나 유전체의 두께를 감소시키는 방법과 재료적으로 고유전율을 갖는 소재를 개발해야 한다. 그러나 면적을 증가시키기 위해 실린더 형태의 캐패시터를 사용하지만 고도의 에칭 기술이 필요할 뿐만 아니라 일정 수준 이상의 높이로 설계할 경우 기울어짐 현상이 일어난다. 또한 디바이스 스케일이 점차 미세화 됨에 따라 터널링 효과에 의해 높은 누설전류가 생성되는 문제점이 발생한다. 따라서 구조적으로 정전용량을 증가시키기에는 한계가 있으므로 재료적으로 고유전율을 갖는 유전체에 대한 전구체 소재 및 박막 증착 개발이 필요하다.
- [3] 최근 하프늄 또는 지르코늄과 같은 4족 금속을 기반으로 한 산화물 박막 개발이 활발히 진행되고 있다. 이는 상대적으로 넓은 밴드갭 에너지, Si 집적도(integration) 및 높은 호환성으로 인해 고유전율 박막 소재로 널리 적용 중에 있다. 하프늄 산화막 또는 지르코늄 산화막은 박막의 결정구조에 따라 높은 유전율을 갖고 있으며, 최근에는 하프늄/지르코늄 복합 산화막(HfZrO_2)이나, 하프늄 산화막 또는 지르코늄 산화막에 알루미늄(Al), 이트륨(Y), 란탄(La)등을 소량 도핑 하여 박막의 구조적, 전기적 특성을 높이는 방법 또한 적용되고 있다.
- [4] 예를 들어, 대한민국 공개특허공보 10-2018-0132568호에서는 사이클로펜타디에닐기를 포함하는 하프늄 착화합물을 전구체로 사용하여 유기 4족 화합물을 포함하는 박막을 형성하는 기술이 공지되어 있다. 상기 선행기술에서 사용하는 하프늄 화합물은 사이클로펜타디에닐기를 포함함으로써 증착 효율을 향상시키고 있으나, 이는 알루미늄, 갈륨, 게르마늄 등의 금속 원자와 복합 금속 박막을 형성하기 위한 것이며, 박막의 증착율, 균일도, 평탄도, 순도 등을 향상시키기에는 한계가 있어 개선된 전구체의 개발이 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

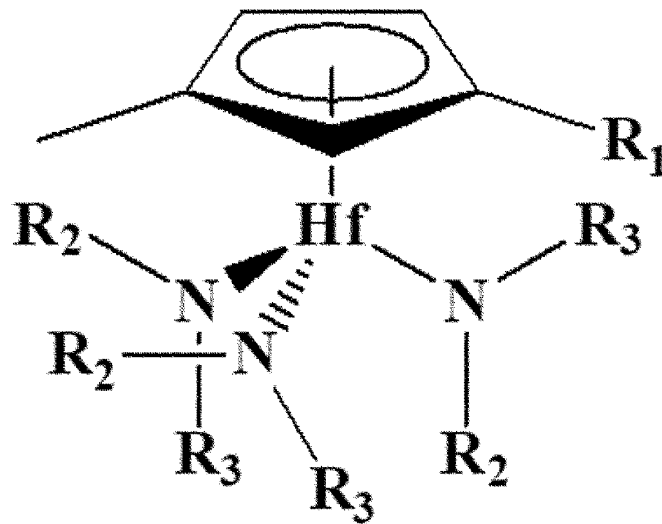
- [5] 본 발명은 상기와 같은 종래기술을 감안하여 안출된 고유전체용 전구체에 관한 기술로서, 하프늄을 함유한 고유전을 박막의 전구체로 사용 가능한 신규한 하프늄 화합물 및 상기 하프늄 화합물을 함유하는 하프늄 전구체 조성물을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [6] 또한, 상기 하프늄 함유 전구체 조성물을 이용한 고유전을 박막과 이의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제 해결 수단

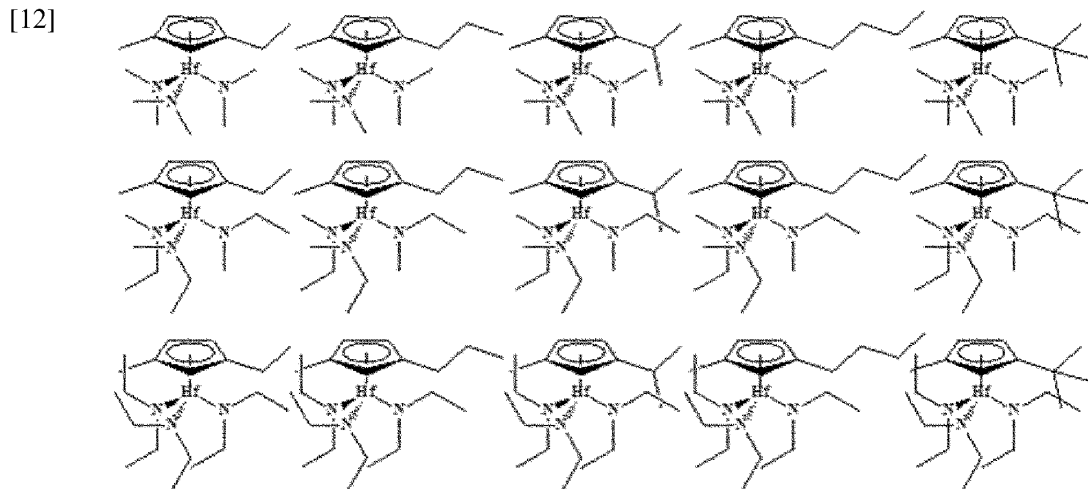
- [7] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 하프늄 화합물은 하프늄 함유 박막을 형성하기 위한 전구체로 사용될 수 있으며, 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[8] [화학식 1]

[9]



- [10] 상기 화학식 1에서 R₁은 서로 독립적으로 아미노기, 실릴기, 알콕시기 또는 C2-C5의 알킬기이다. 또한, R₂ 및 R₃는 서로 독립적으로 아미노기, 실릴기, 알콕시기 또는 C1-C5의 알킬기이다.
- [11] 특히, 상기 화학식 1은 하기 화합물 중 어느 하나로 표시될 수 있다.



- [13] 상기 하프늄 화합물은 사이클로펜타디에닐기에 메틸기와 R_1 를 포함하고 있으므로 사이클로펜타디에닐기의 입체장애 효과가 있어 상기 하프늄 화합물의 분자간 또는 분자내 상호작용을 억제하여 보다 높은 열적 안정성에 대한 효과를 가질 수 있으며 이로 인해 박막 형성 공정에서 초기 화학 흡착(chemisorption) 속도가 증가할 수 있고, 이로 인하여 박막 형성 속도나 박막의 균일성이 향상되어 종래의 사이클로펜타디에닐기를 포함하는 하프늄 화합물에 비해 고품질의 하프늄 함유 박막을 형성할 수 있게 된다.
- [14] 또한, 본 발명의 하프늄 함유 전구체 조성물은 상기 하프늄 화합물을 포함할 수 있다.
- [15] 또한, 본 발명에 따른 박막은 상기 하프늄 함유 화합물 또는 하프늄 함유 전구체 조성물을 사용하여 제조될 수 있다.
- [16] 또한, 본 발명에 따른 박막의 제조방법은 상기 하프늄 함유 화합물 또는 하프늄 함유 전구체 조성물을 사용하는 것일 수 있다.
- [17] 또한, 본 발명에 따른 박막의 제조방법은 상기 하프늄 화합물의 혼합물을 사용하여 제조될 수 있다.
- [18] 또한, 상기 하프늄 함유 박막 및 상기 박막의 제조방법은 상기 하프늄 함유 전구체 조성물 또는 상기 하프늄 화합물을 기판상에 증착하는 단계를 포함하여 제조되며, 이때, 상기 증착은 플라즈마강화 화학기상증착(plasma-enhanced chemical vapor deposition)공정, 열화학기상증착(thermal chemical vapor deposition), 플라즈마강화 원자층증착(plasma-enhanced atomic layer deposition), 열 원자층 증착(thermal atomic layer deposition) 중 어느 하나의 방법으로 수행될 수 있다.
- [19] 또한, 상기 박막의 제조방법은 기판을 세척하고 표면처리하는 1단계, 상기 기판을 챔버 내 장착하고, 상기 기판을 가열하는 2단계, 기판 상에 상기 하프늄 함유 화합물 또는 상기 하프늄 함유 전구체 조성물을 사용하여 모노레이어를 형성하는 3단계, 반응물을 공급하여 하프늄 함유 박막을 형성하는 4단계, 미

반응물을 퍼지하는 5단계를 포함할 수 있다.

[20] 또한, 상기 하프늄 함유 화합물 또는 상기 하프늄 함유 전구체 조성물과 상이한 금속 전구체를 기판상에 증착하는 공정을 추가적으로 포함할 수 있다.

[21] 또한, 상기 기판의 가열온도는 100 내지 800°C일 수 있다.

[22] 또한, 상기 반응물은 O_2 , O_3 , H_2O , NO , NO_2 , N_2O , H_2O_2 , H_2 , NH_3 , 알킬아민, 히드라진 유도체, SiH_4 , Si_2H_6 , BH_3 , B_2H_6 , amine-borane complex, GeH_4 , PH_3 중 어느 하나 또는 이들의 혼합 가스일 수 있다.

발명의 효과

[23] 본 발명에 따른 하프늄 함유 전구체 조성물은 상온에서 액체이고, 휘발성 및 열적 안정성이 매우 우수하여 고순도 하프늄 함유 박막의 제조에 매우 효과적이다.

[24] 또한, 높은 열적 안정성으로 인하여 넓은 원자층 증착 공정온도 범위를 구현하여 순도가 높은 결정질의 하프늄 함유 박막을 제조하는 효과를 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[25] 도 1은 실시예 1에서 제조된 (에틸메틸사이클로펜타디에닐)(트리스디메틸아미노)하프늄의 1H -NMR 분석 결과이다.

[26] 도 2는 실시예 1에서 제조된 (에틸메틸사이클로펜타디에닐)(트리스디메틸아미노)하프늄의 증기압을 측정한 결과이다.

[27] 도 3은 실시예 1에서 제조된 (에틸메틸사이클로펜타디에닐)(트리스디메틸아미노)하프늄의 열중량 분석(TGA) 결과이다.

[28] 도 4는 실시예 2에서 제조된 (에틸메틸사이클로펜타디에닐)(트리스디메틸아미노)하프늄 박막 및 비교예 1에서 제조된 (사이클로펜타디에닐)(트리스디메틸아미노)하프늄 박막의 원자층증착 공정온도범위(ALD Window) 그래프이다.

[29] 도 5는 실시예 2에서 제조된 (에틸메틸사이클로펜타디에닐)(트리스디메틸아미노)하프늄 박막 및 비교예 1에서 제조된 (사이클로펜타디에닐)(트리스디메틸아미노)하프늄 함유 박막의 X-선 광전자 분광(XPS) 이미지이다.

[30] 도 6은 실시예 2에서 제조된 (에틸메틸사이클로펜타디에닐)(트리스디메틸아미노)하프늄 박막의 두께 균일도를 보여주는 주사 전자 현미경(SEM) 이미지이다.

[31] 도 7은 실시예 2에서 제조된 (에틸메틸사이클로펜타디에닐)(트리스디메틸아미노)하프늄 박막 및 비교예

1에서 제조된 (사이클로펜타디에닐)(트리스디메틸아미노)하프늄 함유 박막의 주사탐침현미경(AFM) 이미지이다.

발명의 실시를 위한 형태

[32] 이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

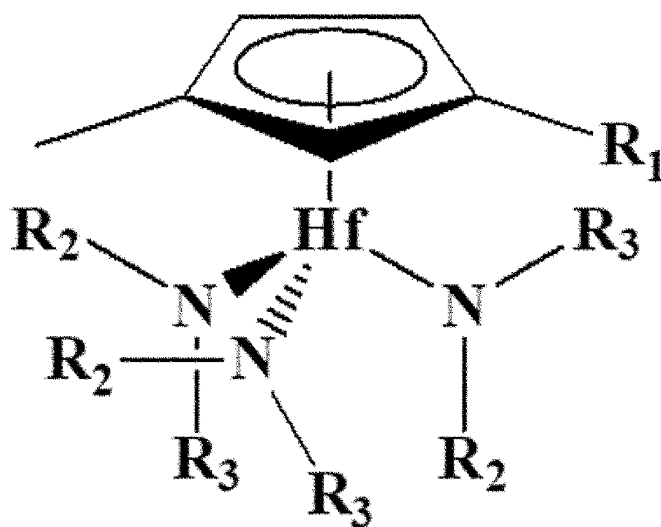
[33] 본 발명에 따른 하프늄 함유 전구체는 하기 화학식 1로 표시되는 하프늄 화합물 또는 하프늄 화합물을 포함하는 전구체 조성물로서, 상온에서 액체이고, 휘발성 및 열적 안정성이 매우 우수하여 고순도 하프늄 함유 박막의 제조에 매우 효과적이다.

[34] 또한, 높은 열적 안정성으로 인하여 넓은 원자층 증착 공정온도 범위를 구현하여 순도가 높은 결정질의 하프늄 함유 박막을 제조하는 효과를 달성할 수 있다.

[35]

[36] [화학식 1]

[37]



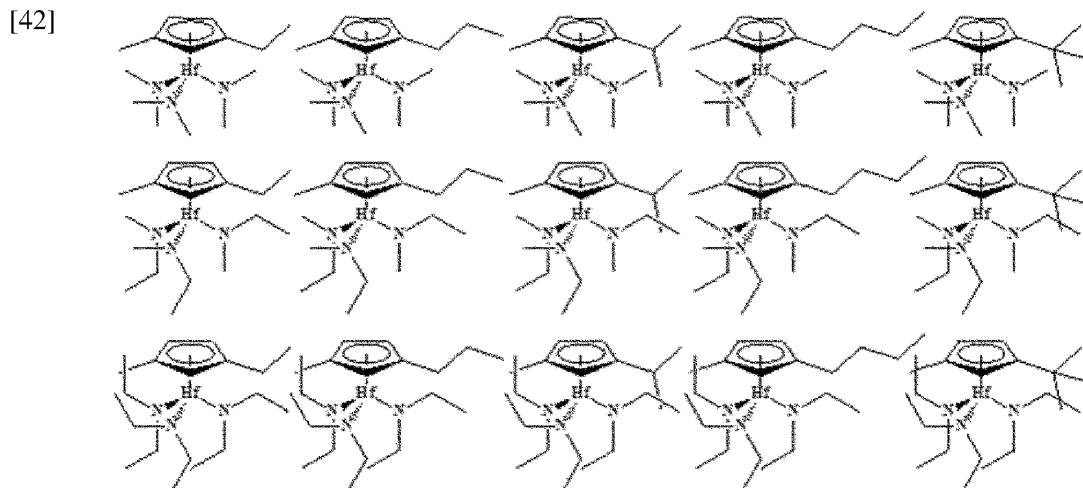
[38] 상기 화학식 1에서 R₁은 서로 독립적으로 아미노기, 실릴기, 알콕시기 또는 C2-C5의 알킬기이다. 또한, R₂ 및 R₃는 서로 독립적으로 아미노기, 실릴기, 알콕시기 또는 C1-C5의 알킬기이다.

[39] 상기 하프늄 함유 화합물을 함유하는 전구체는 상온에서 액체이고, 높은 휘발성 및 열적 안정성을 가져 하프늄 함유 박막 형성에 매우 유용한 전구체로 사용될 수 있다.

[40] 본 명세서에서 용어 "알킬"은 직쇄 또는 분쇄의 포화 탄화수소기를 의미하며,

예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, 펜틸 또는 부틸 등을 포함한다. 또한, C1-C5 알킬은 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 의미하며, C1-C5 알킬이 치환된 경우 치환체의 탄소수는 포함되지 않은 것이다.

[41] 하프늄 함유 박막을 형성하기 위한 상기 화학식 1의 구체예로는 하기 화학 구조를 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.



[43] 상기 하프늄 화합물은 그 자체로 하프늄 함유 전구체로서 사용될 수 있으나, 용매와 혼합한 하프늄 함유 전구체 조성물의 형태로도 사용될 수 있다. 전구체 조성물의 경우 조성물 전체에 대하여 0.1 내지 99.9 중량%의 용매를 함유하여 조성물을 형성할 수 있다. 상기 용매는 상기 하프늄을 용해할 수 있는 것이라면 어떠한 것이어도 사용할 수 있으나, 바람직하게는 포화 또는 불포화 탄화수소류, 고리계 에테르류, 비고리계 에테르류, 에스테르류, 알콜류, 고리계 아민류, 비고리계 아민류, 고리계설파이드류, 비고리계 설파이드류, 포스핀류, 베타-디키톤류, 베타-키토에스테르류에서 사용될 수 있다.

[44] 본 발명에 따른 하프늄 함유 박막은 통상적인 방법으로 제조될 수 있으며, 일례로 유기금속 화학기상 증착법(MOCVD), 원자층 증착법(ALD), 저압기상 증착법(LPCVD), 플라즈마 강화 기상 증착법(PECVD) 또는 플라즈마 강화 원자층 증착법(PEALD) 등을 들 수 있다.

[45] 또한, 상기 하프늄 화합물 또는 하프늄 함유 전구체 조성물과 상이한 금속 함유 전구체를 기판상에 증착하는 단계를 추가적으로 포함하여 하프늄을 포함하는 복합 금속 함유 박막을 형성할 수도 있다. 이때, 상기 금속 함유 전구체의 적어도 일부를 하나 이상의 기판 상에 증착시킴으로써 부분적으로 복합 금속 함유 박막을 포함하는 하프늄 함유 박막을 형성할 수도 있다.

[46] 상기 복합 금속 함유 박막을 형성하기 위한 상기 금속 함유 전구체로는 Zr, Ti, Sc, Y, La, Ac, V, Nb, Ta, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb 중 어느 하나 또는 그 이상의 금속 원자를 함유하는 전구체를 사용할 수 있다.

[47] 이와 같이 형성된 하프늄 함유 박막은 HfO_2 , HfZrO_x , HfTiO_x , 및 HfAlO_x 중 어느

하나 또는 그 이상을 포함하며, 상기 A는 Sc, Y, La, Ac, V, Nb, Ta, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb 중 어느 하나 또는 그 이상인 것일 수 있다.

- [48] 또한, 상기 하프늄 함유 박막을 형성하기 위한 상기 기판으로는 질화 티타늄, 티타늄, 질화 붕소, 황화 몰리브데넘, 몰리브데넘, 산화 아연, 텅스텐, 구리, 산화 알루미늄, 질화 탄탈럼, 질화 니오븀, 실리콘, 산화 실리콘, 산화 티타늄, 산화 스트론튬, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [49] 이때, 기판의 증착 온도는 100 내지 800°C인 것이 바람직하며, 반응가스로 O₂, O₃, H₂O, NO, NO₂, N₂O, H₂O₂, H₂, NH₃, 알킬아민, 히드라진 유도체, SiH₄, Si₂H₆, BH₃, B₂H₆, amine-borane complex, GeH₄, PH₃ 중 어느 하나 또는 이들의 혼합 가스를 사용할 수 있다.
- [50] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더 구체적으로 설명한다.
- [51] [실시예 1]
- [52] 불꽃 건조된 2,000ml 술렌크 플라스크에 질소 분위기 하에서 노르말-헥산 1,000ml 와 테트라키스(디메틸아미노)하프늄 177.4g (0.5mol)을 넣고 혼합하였다. 그 후 혼합용액을 0°C로 냉각 후 모노에틸메틸사이클로펜타디엔 59.5g (0.55mol)을 서서히 첨가하였고, 첨가 완료 후 반응 혼합물을 서서히 상온으로 승온하여 추가로 16시간 교반 하였다. 반응 종결 후 감압하여 용매를 완전 제거하였다. 순도를 높이기 위해 감압 하에서 증류 (56°C/0.11Torr)하여 노란색 액체의 표제 화합물 135.8g (수율, 65%)을 수득하였다. 수득된 화합물을 ¹H-NMR로 분석한 결과는 도 1과 같으며 (에틸메틸사이클로펜타디엔)(트리스디메틸아미노)하프늄인 것으로 확인되었다. 또한, 상기 하프늄 화합물의 증기압을 측정한 결과 도 2에서와 같으며, 열중량 분석(TGA) 결과는 도 3과 같다.
- [53] [실시예 2]
- [54] 원자층 증착법 (Atomic layer deposition)에 의해 실리콘 기판온도 300°C 내지 370°C (실시예 2-1 기판온도 300°C, 실시예 2-2 기판온도 340°C, 실시예 2-3 기판온도 370°C)에서 증기상태(전구체 캐니스터 온도 80°C)의 하프늄 전구체로서 실시예 1의 화합물을 기판 위에 증착하여 하프늄 함유 박막을 형성하였다. 반응 가스로 오존(O₃)을 사용하였고, 불활성 기체인 아르곤(Ar)은 퍼지 목적으로 사용하였다. 이하 표 1에 구체적인 하프늄 함유 박막 증착방법을 나타내었다.
- [55] [비교예 1]
- [56] 비교 화합물로서 [(사이클로펜타디엔)(트리스디메틸아미노)하프늄]을 실리콘 기판 위에 증착하여 하프늄 함유 박막을 형성하였다. 이하 표 1에 구체적인 비교예 1 하프늄 함유 박막 증착방법을 나타내었다.

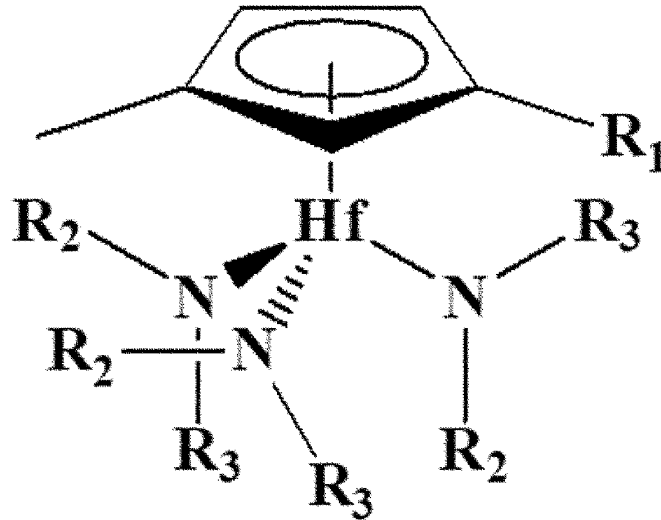
[57] [표1]

	기판 온도 (°C)	전구체 주입 시간 (sec)	폐지(Ar)		반응가스 주입(O ₃)		폐지(Ar)		증착 횟수 (cycle)	박막 두께 (nm)
			유량 (sccm)	시간 (sec)	유량 (g/m ³)	시간 (sec)	유량 (sccm)	시간 (sec)		
실시예2-1	300	5	1200	20	220	10	1200	20	100	11.25
실시예2-2	340	5	1200	20	220	10	1200	20	100	11.35
실시예2-3	370	5	1200	20	220	10	1200	20	100	10.50
비교예1	300	5	1200	20	220	10	1200	20	100	9.40

- [58] 실시예 2-1 내지 2-3에서 증착된 하프늄 함유 박막은 비교예 1에서 증착된 하프늄 함유 박막 대비 높은 증착율을 보여주고 있다.
- [59] 또한, 도 4에서 비교예 1의 화합물을 이용한 하프늄 함유 증착 공정 시 340°C 부근부터 열 분해가 일어나지만, 실시예 2-1 내지 2-3에서 증착된 하프늄 함유 박막은 370°C 이상의 안정적인 원자층 증착 공정온도범위(ALD Window)를 보여줌으로서 실시예 1의 화합물은 비교예 1 화합물 대비 매우 높은 열적 안정성을 보여주고 있다.
- [60] 또한, 도 5는 비교예 1 대비 실시예 2-1 내지 2-3에서 증착된 하프늄 함유 박막이 탄소함량이 거의 없는 고순도 박막의 결과를 보여준다.
- [61] 또한, 도 6은 실시예 2-3에서 증착된 하프늄 함유 박막은 매우 우수한 두께 균일도 결과를 나타내었다.
- [62] 또한, 도 7은 실시예 2-1 내지 2-3에서 증착된 하프늄 박막이 고밀도화되어 비교예 1에서 증착된 하프늄 함유 박막 대비 평탄한 박막의 형태를 나타내었다.
- [63] 본 발명은 상술한 바와 같이 바람직한 실시 형태를 들어 설명하였으나, 상기 실시형태들에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형과 변경이 가능하다. 그러한 변형 예 및 변경 예는 본 발명과 첨부된 특허청구범위의 범위 내에 속하는 것으로 보아야 한다.

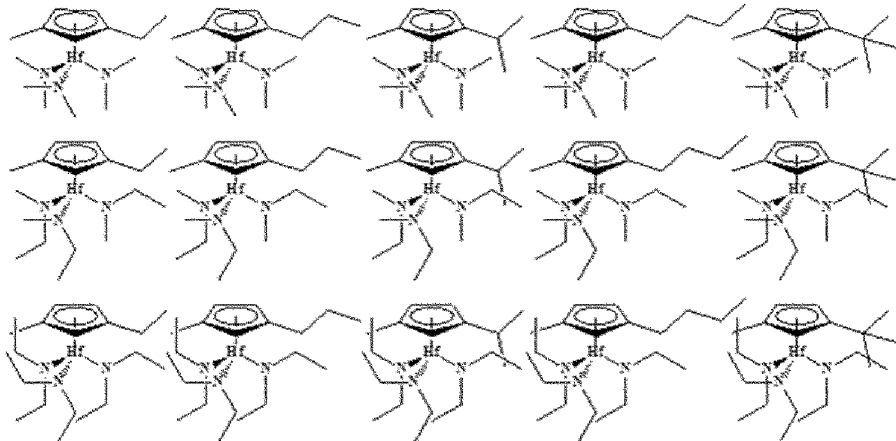
청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 하프늄 화합물.
[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R_1 은 서로 독립적으로 아미노기, 실릴기, 알콕시기 또는 C2-C5의 알킬기이다. 또한, R_2 및 R_3 는 서로 독립적으로 아미노기, 실릴기, 알콕시기 또는 C1-C5의 알킬기이다.

- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1은 하기 화합물 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 하프늄 화합물.



- [청구항 3] 청구항 1의 하프늄 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 하프늄 함유 전구체 조성물.

- [청구항 4] 청구항 3에 있어서,
상기 하프늄 함유 전구체 조성물은 0.1 내지 99.9 중량%의 용매를

포함하며, 상기 용매는 불포화 탄화수소류, 고리계 에테르류, 비고리계 에테르류, 에스테르류, 알콜류, 고리계 아민류, 비고리계 아민류, 고리계설파이드류, 비고리계 설파이드류, 포스핀류, 베타-디키톤류, 베타-키토에스테르류에서 선택된 하나 또는 그 이상의 유기화합물인 것을 특징으로 하는 하프늄 함유 전구체 조성물.

[청구항 5] 청구항 1의 하프늄 화합물 또는 청구항 3의 하프늄 함유 전구체 조성물을 사용하여 제조되는 것을 특징으로 하는 하프늄 함유 박막.

[청구항 6] 청구항 1의 하프늄 화합물 또는 청구항 3의 하프늄 함유 전구체 조성물을 사용하여 제조되는 것을 특징으로 하는 하프늄 함유 박막의 제조방법.

[청구항 7] 청구항 6에 있어서,
상기 박막은 상기 하프늄 화합물 또는 하프늄 함유 전구체 조성물을 기판상에 증착하여 제조되며, 상기 증착은 플라즈마강화 화학기상증착(plasma-enhanced chemical vapor deposition)공정, 열화학기상증착(thermal chemical vapor deposition), 플라즈마강화 원자층증착(plasma-enhanced atomic layer deposition), 열 원자층 증착(thermal atomic layer deposition) 중 어느 하나의 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 하프늄 함유 박막의 제조방법.

[청구항 8] 청구항 7에 있어서,
상기 하프늄 화합물 또는 하프늄 함유 전구체 조성물과 상이한 금속 함유 전구체를 기판상에 증착하는 단계를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 하프늄 함유 박막의 제조방법.

[청구항 9] 청구항 8항에 있어서,
상기 금속 함유 전구체는 Zr, Ti, Sc, Y, La, Ac, V, Nb, Ta, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb 중 어느 하나 또는 그 이상의 금속 원자를 함유하는 것을 특징으로 하는 하프늄 함유 박막의 제조방법.

[청구항 10] 청구항 8에 있어서,
상기 하프늄 함유 박막은 HfO_2 , HfZrO_x , HfTiO_x , 및 HfAO_x 중 어느 하나 또는 그 이상을 포함하며,
상기 A는 Sc, Y, La, Ac, V, Nb, Ta, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb 중 어느 하나 또는 그 이상인 것을 특징으로 하는 하프늄 함유 박막의 제조방법.

[청구항 11] 청구항 7에 있어서,
상기 기판은 질화 티타늄, 티타늄, 질화 붕소, 황화 몰리브데넘, 몰리브데넘, 산화 아연, 텅스텐, 구리, 산화 알루미늄, 질화 탄탈럼, 질화 니오븀, 실리콘, 산화 실리콘, 산화 티타늄, 산화 스트론튬, 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 하프늄 함유 박막의 제조방법.

[청구항 12] 청구항 7에 있어서,
상기 기판의 증착 온도는 100 내지 800°C인 것을 특징으로 하는 하프늄 함유 박막의 제조방법.

[청구항 13] 청구항 7에 있어서,
상기 증착은 O_2 , O_3 , H_2O , NO , NO_2 , N_2O , H_2O_2 , H_2 , NH_3 , 알킬아민,
히드라진 유도체, SiH_4 , Si_2H_6 , BH_3 , B_2H_6 , amine-borane complex, GeH_4 , PH_3
중 어느 하나 또는 이들의 혼합가스를 반응가스로 사용하는 것을
특징으로 하는 하프늄 함유 박막의 제조방법.