

명세서

발명의 명칭: 박막 증착용 전구체 용액 및 이를 이용한 박막 형성 방법.

기술분야

- [1] 본 발명은 박막 증착용 전구체 용액 및 이를 이용한 박막 형성 방법에 관한 것으로 원자층 증착(ALD) 또는 화학 기상 증착(CVD) 공정에서 사용되는 금속 할로겐화물(metal halide)를 포함하는 전구체 용액 및 이를 이용한 박막 형성 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 원자층 증착(ALD) 또는 화학 기상 증착(CVD) 공정을 위한 전구체는 유기금속 화합물이나 금속 할로겐화물이 널리 사용되고 있다.
- [4] 유기금속 화합물을 전구체로 사용하는 경우의 예를 들면, 티타늄 금속 박막을 증착할 경우 테트라디메틸아미노 티타늄(tetradimethylamino titanium), 테트라에틸메틸아미노 티타늄(tetraethylmethyl amino titanium), 테트라디에틸아미노 티타늄(tetradieethylamino titanium) 등을 적용할 수 있다. 이러한 유기금속 화합물을 전구체로 사용할 경우 박막 증착시 단차 피복(step coverage)이 우수하고 할로겐 이온과 같은 불순물이 발생하지 않기 때문에 공정 상 부식의 우려가 적고 대부분 액상 전구체이므로 공정상 사용이 편리한 장점이 있다. 다만, 원료의 가격이 비싸 경제성이 낮고 열안정성이 낮아 150~250°C의 온도범위에서 사용해야 하며, 증착시 박막 내 유기 불순물의 잔류에 따른 박막 특성 저하의 문제점이 있다.
- [5] 한편, 금속 할로겐화물을 전구체로 사용하는 예를 들면, 티타늄 금속 박막을 증착하기 위하여 사염화티탄(TiCl_4), 사아이오다이드화티탄(TiI_4) 등을 사용할 수 있다. 이러한 금속 할로겐화물은 가격이 저렴하여 경제성이 우수하고, TiCl_4 와 같은 할로겐화물은 휘발성이 높아 증착에 유리하며 유기 불순물의 생성이 없기 때문에 현재 여러 증착 공정에서 널리 사용되고 있다. 다만, 증착 공정 중 할로겐 이온이 부식성 가스로 생성되어 박막 내에 할로겐 이온에 의한 오염으로 제작된 필름의 전기저항이 증가할 수 있고, 하부막에 손상을 줄 수 있는 문제점이 있다. 또한, 금속할로겐화물 중 고체인 것도 있기 때문에 증착 공정에 바로 적용할 수 없는 것도 있다.
- [6] 금속 할로겐화물을 전구체로 사용할 때 발생하는 이러한 문제점을 해소하기 위하여 대한민국 등록특허공보 10-0587686호, 10-0714269호 등에서의 같이 전구체와 반응가스를 퍼지하여 할로겐 이온이 가능한 박막에 손상을 주지 않도록 공정 조건을 최적화하는 것이 일반적이다. 그러나 최근 증착에 의해 제조되는 필름의 두께, 치수, 구조가 복잡해지면서 공정 조건을 최적화하는

것만으로는 이러한 문제를 해결할 수 없다.

- [7] 따라서 대한민국 공개특허공보 10-2001-0098415호에서는 금속 할로겐화물에 대하여 불활성 액체, 첨가제를 부가하고 있는데, 이러한 첨가제 중 알켄, 헥테로사이클, 아릴, 알킨 등을 포함함으로써 할라이드 리간드의 안정성을 개선하고 있다. 그러나 이러한 첨가제의 구체적인 작용이나 이 중 어떠한 첨가제가 더 효과적인지 등에 대한 연구는 진행되고 있지 못하다.
- [8] 한편, 미국 특허공보 제8,993,055호에서는 금속 할로겐화물을 제1 금속 원료 화학 물질로 하고, 2차 공급원 화학 물질을 교대 및 연속 펄스와 반응 공간에서 기관을 접촉시키며, 여기에 아세틸렌 등의 제3 원료 화학 물질을 부가하는 증착 방법이 개시되어 있다. 상기 제3 원료 화학 물질은 증착 향상제로서 작용하며, 증착된 박막 내 염소 함유량을 40배 감소시키는 것으로 기재되어 있다. 이러한 이유에 대해서는 명확히 밝히고 있지 않으나 증착 챔버에 아세틸렌 가스를 공급하는 것이 금속 할로겐화물에 의한 할로젠 이온의 발생을 억제하는 효과가 있음을 추측할 수 있다.
- [9] 또한, 미국 특허공보 제2016-0118262호에서도 제3 반응물질로 아세틸렌을 부가함으로써 증착 공정에서의 안정성을 향상시키고 있다.
- [10] 또한, 미국 특허공보 제9,409,784호에서는 알칸, 알켄, 알킨 등을 유기 전구체로 부가함으로써 TiCNB 층의 증착시 반응성을 증가시키는 것으로 기재되어 있다.
- [11] 이러한 종래기술의 결과는 적어도 증착 공정 시 금속 할로겐화물로부터 발생하는 할로젠 이온이 아세틸렌 기체의 삼중결합과 반응함으로써 필름에 접촉하기 전에 제거되는 것일지도 모른다는 추측을 가능하게 해 준다.
- [12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명은 상기와 같은 종래기술들을 감안하여 안출된 것으로, 금속 할로겐화물을 증착용 전구체로 사용할 때 발생하는 할로젠 이온을 효율적으로 제거할 수 있도록 기능성 용매가 혼합된 금속 할로겐화물의 전구체 용액을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [14] 또한, 상기 전구체 용액을 증착 공정의 전구체로 사용함으로써 증착 공정 중 생성된 할로젠 기체를 비부식성의 휘발성 액체로 변환시킴으로써 할로젠 이온으로 인하여 발생하는 공정상 문제점을 해소할 수 있는 전구체 용액을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [15] 또한, 증착 공정시 박막의 표면에 존재할 수 있는 할로젠 이온을 기능성제거함으로써 박막의 물성을 향상시킬 수 있는 전구체 용액을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [16] 또한, 액상의 전구체 용액을 형성함으로써 공정 시 보관 및 사용 편의성이 증대되어 공정 효율을 향상시킬 수 있고, 박막의 막 두께 균일성을 향상시킬 수

있는 전구체 용액을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[17]

과제 해결 수단

[18] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 박막 증착용 전구체 용액은 실온(room temperature)에서 금속 할로겐화물을 용해할 수 있는 액상 알켄(alkene) 또는 액상 알킨(alkyne)에서 선택되는 기능성 용매 및 상기 기능성 용매에 용해되어 실온에서 액상으로 존재하는 금속 할로겐화물로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[19] 이때, 상기 금속 할로겐화물은 불화금속 또는 염화금속일 수 있다.

[20] 또한, 상기 알켄은 직선형 알켄, 고리형 알켄, 분지형 알켄 중 어느 하나 또는 그 이상이며, 상기 알킨은 직선형 알킨, 분지형 알킨 중 어느 하나 또는 그 이상일 수 있다.

[21] 또한, 상기 금속 할로겐화물과 기능성 용매는 1:0.01 내지 1: 20의 몰비로 혼합될 수 있다.

[22] 본 발명에 따른 박막 형성 방법은 상기 박막 증착용 전구체 용액을 이용하는 것으로서, 금속 할로겐화물 및 기능성 용매를 혼합하여 챔버 내에 공급하는 박막 증착용 전구체 용액 공급 단계를 포함하여 수행될 수 있다.

[23] 또한, 금속 할로겐화물 및 상기 기능성 용매를 각각 챔버 내에 동시에 공급하는 박막 증착용 전구체 용액 공급 단계를 포함할 수도 있다.

[24] 또한, 금속 할로겐화물이 챔버 내에 공급한 상태에서 상기 기능성 용매를 상기 챔버 내에 공급하는 박막 증착용 전구체 용액 공급 단계를 포함할 수도 있다.

[25] 또한, 상기 박막 증착용 전구체 용액 공급 단계 이후에 상기 챔버를 퍼지하는 퍼지 단계 및 상기 퍼지된 챔버에 기능성 용매를 추가적으로 공급하는 단계를 포함할 수도 있다.

[26]

발명의 효과

[27] 본 발명에 따른 박막 증착용 전구체 용액은 기능성 용매가 혼합됨으로써 금속 할로겐화물을 증착용 전구체로 사용할 때 발생하는 할로젠 기체(HCl, HF, HI 등)를 효율적으로 제거하여 할로젠 이온에 의한 공정상의 부식 문제 및 박막 내 할로젠 이온 함유에 따른 문제점을 해소할 수 있는 효과를 달성할 수 있다.

[28] 또한, 액상의 전구체 용액을 형성함으로써 공정 시 보관 및 사용 편의성이 증대되어 공정 효율을 향상시킬 수 있다.

[29] 또한, 기능성 용매의 블록킹 효과에 의해 박막의 막 두께 균일성을 향상시킬 수 있는 효과를 나타낸다.

[30]

도면의 간단한 설명

[31] 도 1은 종래기술에 따른 TiN 박막의 제조방법을 나타낸 개념도이다.

- [32] 도 2는 본 발명에 따른 TiN 박막의 제조방법을 나타낸 개념도이다.
- [33] 도 3은 사염화티탄과 1-헥센의 혼합물을 실온에서 1일(a), 14일(b) 간 방치했을 때의 NMR 데이터이다.
- [34] 도 4는 사염화티탄과 1-헥센의 혼합물을 실온(a), 120°C(b), 160°C (c)에서 24시간 방치했을 때의 NMR 데이터이다.
- [35] 도 5는 사염화티탄과 1-헥센의 혼합물을 대기에 노출시키기 전(a), 노출시킨 후(b)의 NMR 데이터이다.
- [36] 도 6은 기능성 용매에 의한 블로킹 현상을 나타낸 개념도이다.
- [37] 도 7은 금속 할로젠화물과 기능성 용매를 혼합하여 증착 공정을 수행하는 증착 시스템의 개념도이다.
- [38] 도 8은 금속 할로젠화물과 기능성 용매를 개별적으로 챔버에 공급하여 증착 공정을 수행하는 증착 시스템의 개념도이다.
- [39] 도 9는 비교예 및 실시예 1, 2에 대한 증착 회수에 따른 성장율(growth per cycle:GPC)을 측정한 결과이다.
- [40] 도 10은 비교예 및 실시예 1, 2에 대한 TiN 박막의 균일성을 측정한 결과이다.
- [41] 도 11은 비교예(a) 및 실시예 1(b)의 박막을 전자현미경으로 관찰한 결과이다.
- [42] 도 12는 비교예 및 실시예 1, 2의 TiN 박막에 대한 염소 함량을 분석한 ToF-SIMS 분석결과이다.

[43]

발명의 실시를 위한 형태

- [44] 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.
- [45]
- [46] 본 발명의 박막 증착용 전구체 용액은 실온(room temperature)에서 금속 할로젠화물을 용해할 수 있는 액상 알켄(alkene) 또는 액상 알킨(alkyne)에서 선택되는 기능성 용매 및 상기 기능성 용매에 용해되어 실온에서 액상으로 존재하는 금속 할로젠화물로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [47] 일반적으로 박막을 형성할 때, 금속 전구체로서 금속 할로젠화물을 사용하는 것이 일반적이며, 이 경우, 증착 공정의 챔버 내에서 발생하는 할로젠 이온의 제거를 위하여 공정 조건의 엄밀한 조정이 필요하다.
- [48] 이러한 증착 공정으로는 화학기상 증착법(CVD), 원자층 증착법(ALD) 등을 들 수 있는데, 도 1에는 종래의 증착 공정에 의한 TiN 박막의 제조를 예시하고 있다. 즉, 종래의 증착공정은 표면에 반응기(OH기)가 형성된 기재 상에 사염화티탄(TiCl₄) 기체를 도입하는 (a) 단계; 상기 반응기와 티탄 화합물이

결합되면서 염화수소 기체가 발생하는 (b) 단계; 상기 (b) 단계 후 퍼지를 하여 대부분의 염화수소를 제거한 후 반응물질인 NH_3 를 도입하여 티탄 화합물에 결합된 염소를 아민으로 치환하는 (c) 단계; 상기 (c) 단계 후 퍼지하여 미반응 기체를 제거하는 (d) 단계를 통해 TiN 박막을 제조하게 된다. 이 경우, (b) 단계나 (c) 단계에서 발생하는 염화수소 기체를 효과적으로 제거하기 위하여 퍼지 조건을 최적화해야 제조된 박막의 전기적 특성을 확보할 수 있다. 또한, (c) 단계에서 발생한 HCl이 NH_3 와 반응하는 것도 생각될 수 있으나, 이 경우 염의 형태로 석출되므로 배출이 용이하지 않아 염소 이온의 제거반응으로서는 적용될 수 없다.

- [49] 본 발명에서는 이러한 공정 조건의 최적화의 면에서 접근하던 종래의 증착 공정 기술과 달리 전구체 상에서 발생하는 할로젠 이온을 포집 및 제거할 수 있는 기술에 주목하여 전구체 용액을 최적화하고 있다. 즉, 전구체 물질인 금속 할로젠화물과 실온에서는 반응하지 않는 기능성 용매를 혼합하여 두고 이를 챔버 내에 기체 형태로 도입함으로써 공정 중 발생하는 할로젠 이온을 제거하게 된다.
- [50] TiN 박막의 제조 공정을 예로 들면, 도 2에서와 같다.
- [51] 즉, 표면에 반응기(OH기)가 형성된 기체 상에 사염화티탄(TiCl_4) 기체 및 기능성 용매인 n-헥센 기체를 도입하는 (a) 단계; 상기 반응기와 티탄 화합물이 결합되면서 염화수소 기체가 발생하는 (b) 단계; 상기 (b) 단계에서 발생하는 염화수소 분자와 n-헥센이 반응하여 염화헥산이 생성되는 (c) 단계; 상기 (c) 단계 후 생성된 기체를 퍼지를 하여 제거하고 반응물질인 NH_3 를 도입하여 티탄 화합물에 결합된 염소를 아민으로 치환하는 (d) 단계; 상기 (d) 단계 후 퍼지하여 미반응 기체를 제거하는 (e) 단계를 통해 TiN 박막을 제조하게 된다. 이 경우, (b) 단계에서 발생한 염화수소가 기능성 용매에 의해 즉시 제거되기 때문에 할로젠 이온으로 인하여 박막에 손상을 주는 문제점이 대폭 개선되게 된다.
- [52] 따라서 본 발명의 박막 증착용 전구체 용액에 적용되는 금속 할로젠화물은 실온에서 액상 물질이면서 챔버에 도입되었을 때 기화될 수 있는 것이어야 하며, 기능성 용매는 실온에서 상기 금속 할로젠화물을 용해할 수 있는 액상 물질이면서 챔버에 도입되었을 때 기화되지 챔버 내에서 발생하는 할로젠 이온과 쉽게 반응하여 안정화시킬 수 있는 물질이어야 한다. 실온에서 액상이어야 하는 이유는 사용 전 저장조에 저장이 용이해야 하기 때문이다.
- [53] 금속 할로젠화물로서는 통상적으로 박막을 형성하는데 사용되는 물질이라면 어떠한 것이라도 사용할 수 있으나, 실온에서 액상인 물질이 바람직하다. 따라서 상기 금속으로서 Ti, Al, Si, Zn, W, Hf, Zn, Ni 등 어떠한 금속이라도 사용할 수 있으나, 실온에서 고상인 WCl_5 , TiI_4 이나 실온에서 기상인 WF_6 같은 물질은 적용하기 어려우나 상기 기능성 용매에 용해되어 실온에서 액상으로 존재할 수 있도록 하면 사용할 수도 있다.
- [54] 대체로, 실온에서 액상인 금속 할로젠화물로는 불화금속 또는 염화금속을 들

수 있는데, 예를 들어, 사염화티탄(TiCl_4), 사염화규소(SiCl_4), 육염화디실란(Si_2Cl_6), 사염화주석(SnCl_4), 사염화게르마늄(GeCl_4) 등을 들 수 있다.

- [55] 또한, 본 발명에서 사용되는 기능성 용매는 실온에서 액상이어야 하며, 금속 할로겐화물과는 반응성이 없고, 실온에서 상기 금속 할로겐화물을 용해시킬 수 있어야 한다. 이러한 성질을 가져야만 금속 할로겐화물과 혼합될 수 있고, 챔버 내에서 개별적으로 공급되는 경우에도 금속 할로겐화물의 기체와 반응하지 않고 발생하는 할로젠 이온과 선택적으로 반응할 수 있다.
- [56] 이러한 기능성 용매로는 액상 알켄(alkene) 또는 액상 알킨(alkyne)을 들 수 있는데, 이러한 이중 결합이나 삼중 결합이 형성된 탄화수소는 반응성이 높은 할로젠 이온과 즉시 반응하여 할로겐화 탄화수소로 안정화될 수 있다.
- [57] 더욱 상세하게는, 상기 알켄은 직선형 알켄, 고리형 알켄, 분지형 알켄 중 어느 하나 또는 그 이상을 들 수 있고, 상기 알킨은 직선형 알킨, 분지형 알킨 중 어느 하나 또는 그 이상을 들 수 있다.
- [58] 또한, 상기 알켄 또는 알킨의 구체 성분은 실험적으로 금속 할로겐화물의 용해성, 실온 안정성, 기화 특성 등을 확인하여 확정해야 한다.
- [59] 이를 위하여 사염화티탄과 1-헥센의 혼합물을 제조하고 이에 대한 실온 안정성, 열적 안정성, 염소 이온 제거 효율을 실험하였다.
- [60] 우선, 사염화티탄과 1-헥센을 1:0.5의 몰비로 혼합했을 때의 상온에서 1일째와 14일째의 NMR 스펙트럼에 변화가 나타나지 않아 사염화티탄이 용해된 상태에서 안정하게 존재하는 것을 확인할 수 있었다(도 3).
- [61] 또한, 사염화티탄과 1-헥센을 1:0.5의 몰비로 혼합한 혼합물을 상온에서 120°C , 160°C 로 온도를 상승시켜 24시간 이상 방치한 혼합물에 대해 NMR 스펙트럼을 관찰한 결과 120°C 에서는 분해가 안 된 것을 확인했으며, 160°C 의 온도에서는 소량 분해가 되는 것으로 나타났다. 따라서 120°C 를 초과하면 서서히 분해가 진행되는 것을 확인할 수 있었다(도 4). 그러나 실제 증착 공정에서는 매우 짧은 시간 동안 고온에 노출되기 때문에 열 분해에 의한 영향은 없는 것으로 파악되었다.
- [62] 또한, 사염화티탄과 1-헥센을 1:2의 몰비로 혼합한 혼합물을 대기에 노출시켰다. 이 실험을 통해 사염화티탄이 가수분해되면서 염화수소가 발생하는데, 이를 1-헥센이 반응하여 안정화시킬 수 있는지 확인하였다. 그 결과 도 5의 (b)에서와 같이 알킬 할라이드에 대응하는 피크가 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이는 1-헥센이 사염화티탄으로부터 발생하는 염화수소와 반응하여 안정화되는 것을 나타내는 결과이다.
- [63] 또한, 다양한 기능성 용매 후보군에 대한 전구체 용액으로서의 특성을 확인하기 위하여 표 1 및 표 2에서와 같이 다양한 탄화수소 용매에 대한 실험을 실시하였다. 실험은 사염화티탄과 탄화수소 용매를 1:2의 몰비로 혼합하였으며, ALD 또는 CVD용 챔버에 도입한 후 퍼지 가스 내의 염소의 총량 및 증착된 박막의 염소 함량을 측정하여 염소 제거 성능을 평가하였다.

[64]

[65] [표1]

	분류1	분류2	물 질	혼합시	챔버투입 후
알칸		chain	hexane	반응성 및 색변화 없음	염소미제 거
		cyclic	cyclopentane	반응성 및 색변화 없음	염소미제 거
알켄	1-ene	chain	1-hexene	가용, 상온미반응, 색변화(yellow)	염소제거
			2-hexene	가용, 상온미반응	염소제거
			3-hexene	가용, 상온미반응	염소제거
			1-heptene	가용, 상온미반응	염소제거
			2-hpetene	가용, 상온미반응	염소제거
			3-heptene	가용, 상온미반응	염소제거
			1-nonene	가용, 상온미반응	염소제거
			2-nonene	가용, 상온미반응	염소제거
			4-nonene	가용, 상온미반응	염소제거
			1-decene	가용, 상온미반응	염소제거
			5-decene	가용, 상온미반응	염소제거
			1-undecene	가용, 상온미반응	염소제거
			1-tetradecene	가용, 상온미반응	염소제거
		cyclic	cyclopentene	가용, 상온미반응, 색변화(yellow)	염소제거
			1-methylcyclopentene	가용, 상온미반응	염소제거
			cyclohexene	가용, 상온미반응	염소제거
			cycloheptene	가용, 상온미반응	염소제거
			cyclooctene	가용, 상온미반응	염소제거
		other분 지형	2-methyl-1-hexene	가용, 상온미반응	염소제거
			2-methyl-2-hexene	가용, 상온미반응	염소제거
			2-methyl-3-heptene	가용, 상온미반응	염소제거
			3-methyl-1-hexene	가용, 상온미반응	염소제거

			5-methyl-1-hexene	가용, 상온미반응	염소제거
			2-methyl-1-nonene	가용, 상온미반응	염소제거
			2-ethyl-1-hexene	가용, 상온미반응	염소제거
			3-ethyl-2-pentene	가용, 상온미반응	염소제거
			2-methyl-2-heptene	가용, 상온미반응	염소제거
			2-methyl-1-undecene	가용, 상온미반응	염소제거
			2,3-dimethyl-1-butene	가용, 상온미반응	염소제거
			2,3-dimethyl-1-pentene	가용, 상온미반응	염소제거
			3,3-dimethyl-1-butene	가용, 상온미반응	염소제거
			2,3-dimethyl-2-butene	가용, 상온미반응	염소제거
			4,4-dimethyl-1-pentene	가용, 상온미반응	염소제거
			2,3,4-trimethyl-1-butene	가용, 상온미반응	염소제거
			2,3,4-trimethyl-2-pentene	가용, 상온미반응	염소제거
			2,4,4-trimethyl-2-pentene	가용, 상온미반응	염소제거
			2,2,3-trimethyl-2-pentene	가용, 상온미반응	염소제거
			methylenecyclopentane	가용, 상온미반응	염소제거

[66] [표2]

HC	분류1	분류2	물 질	혼합시	챔버투입 후
알켄	diene	chain	1,3-pentadiene	가용, 폭발적 반응	-
			1,4-pentadiene	가용, 상온에서 서서히 반응	염소제거
			1,4-hexadiene	가용, 상온에서 서서히 반응	염소제거
			1,7-octadiene	가용, 상온에서 서서히 반응	염소제거
		cyclic	1,3-cyclohexadiene	가용, 폭발적 반응	-
			1,4-cyclohexadiene	가용, 상온에서 서서히 반응	염소제거
			1-methyl-1,4-cyclohexadiene	가용, 상온에서 서서히 반응	염소제거
			1,4-cyclooctadiene	가용, 상온에서 서서히 반응	염소제거
			1,3-cyclooctadiene	가용, 폭발적 반응	-
			1,3-cycloheptadiene	가용, 폭발적 반응	-
		other 분지형	2,4-dimethyl-1,3-pentadiene	가용, 폭발적 반응	-
			2-methyl-1,5-hexadiene	가용, 상온미반응	염소제거
			3-methyl-1,4-pentadiene	가용, 상온미반응	염소제거
			2-methyl-1,4-pentadiene	가용, 상온미반응	염소제거
	triene	chaincyclic	1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene	가용, 폭발적 반응	-
			1,3,5-hexatriene	가용, 폭발적 반응	-
			2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene	가용, 폭발적 반응	-
			cycloheptatriene	가용, 폭발적 반응	-
	aromatic	ring	toluene	가용, 상온에서 반응성 없음,	염소미제거

				색변호(red)	
			xylene	가용, 상온미반응	염소미제거
			ethylbenzene	가용, 상온미반응	염소미제거
			anisole	혼합후 서서히 반응(solid, black)	염소미제거
알킨	1-yne	chain	cyclohexylacetylene	가용, 상온미반응	염소제거
			1-pentyne	가용, 상온미반응	염소제거
			1-hexyne	가용, 상온미반응	염소제거
			2-hexyne	가용, 상온미반응	염소제거
			3-hexyne	가용, 상온미반응	염소제거
			1-heptyne	가용, 상온미반응	염소제거
			1-octyne	가용, 상온미반응	염소제거
			1-nonyne	가용, 상온미반응	염소제거
			1-decyne	가용, 상온미반응	염소제거
		other분지형	5-methyl-1-hexyne	가용, 상온미반응	염소제거
			3,3-dimethyl-1-butyne	가용, 상온미반응	염소제거
			cyclohexylacetylene	가용, 상온미반응	염소제거
			4-methyl-1-pentyne	가용, 상온미반응	염소제거
			cyclopentylacetylene	가용, 상온미반응	염소제거
		hetero	acetonitrile	TiCl ₄ 와 반응 염 형성	-
			benzonitrile	TiCl ₄ 와 반응 염 형성	-

[67]

[68] 표 1과 표2의 결과를 살펴보면, 직선형 알켄, 고리형 알켄, 분지형 알켄, 직선형 디엔, 고리형 디엔, 분지형 디엔 등의 알켄이나, 직선형 알킨, 분지형 알킨 등의 알킨에 대해서는 실온에서 사염화티탄이 용해되어 혼합되며 챔버 내에 투입했을 때 염소의 제거 효과를 나타내는 것으로 파악되었다.

[69] 그러나 알칸이나 할로젠화물은 염소 제거 효과를 나타내지 않는 것으로

파악되었는데, 이는 할로젠 이온과의 반응성이 없는 물질을 용매로 사용했을 때 본 발명에서 요구하는 할로젠 이온의 제거라는 효과를 얻을 수 없음을 나타내는 것이다.

- [70] 또한, 트리엔의 경우 반응성이 너무 높거나 보관 안정성이 낮아 사용할 수 없는 것으로 파악되었고, 니트릴 화합물의 경우 사염화티탄과 즉시 반응하여 염을 형성하기 때문에 안정한 용액으로 존재할 수 없는 것으로 나타났다. 또한, 디엔 중에서도 1,3-pentadiene, 1,3-cyclohexadiene, 1,3-cyclooctadiene, 1,3-Cycloheptadiene, 2,4-Dimethyl-1,3-pentadiene 등은 반응이 격렬하게 일어나 안정한 용액으로 존재할 수 없었다.
- [71] 본 발명에서 알칸이나 알킨의 기능성 용매를 도입할 경우의 이점은 할로젠이온의 제거에만 그치지 않는다. 즉, 기재의 표면에 형성된 금속 박막과 π -결합을 형성할 수 있기 때문에 기재의 표면에 증착된 금속의 표면에 부착되어 블로킹 사이트로서의 역할을 할 수 있다. 이로 인하여 기재 상에 아일랜드가 생성될 확률보다 새로운 결정핵이 형성될 확률이 높아져 기재 표면 전체에 걸쳐 고르게 증착이 발생하게 된다. 즉, 도 3에서와 같이, 기재 표면과 결합한 티타늄 원자 위에 다시 사염화티탄이 결합하지 않도록 블로킹하기 때문에 아일랜드의 생성이 어렵고 기재 표면의 새로운 반응 사이트와 사염화티탄이 결합하여 결정핵을 형성하기 쉬운 환경이 조성된다. 이러한 기능성 용매의 효과는 기재 표면에 형성되는 박막의 두께 균일성을 향상시키는 역할을 하기 때문에 미세 공정 및 높은 단차 피복성을 가지는 소자 구조에 효과적으로 적용될 수 있는 것으로 파악된다.
- [72] 또한, 상기 금속 할로젠화물과 기능성 용매는 1:0.01 내지 1:20의 몰비, 바람직하게는 1:1 내지 1:4의 몰비로 혼합하는 것이 바람직하다. 상기 범위를 벗어나기 기능성 용매가 지나치게 적은 경우 증착 공정에서의 염소 제거 성능이 떨어지는 것으로 파악되었으며, 기능성 용매가 지나치게 많은 경우 퍼지 조건을 최적화하기 곤란하며 박막에 대한 유기물 오염을 일으키는 것으로 나타났다.
- [73] 본 발명에 따른 박막 형성 방법은 상기 박막 증착용 전구체 용액을 이용하는 것인데, 상기 박막 증착용 전구체 용액을 구성하는 금속 할로젠화물과 기능성 용매의 혼합 방법에 따라 다음과 같이 수행될 수 있다.
- [74] 일 실시예에서는 금속 할로젠화물 및 기능성 용매를 혼합하여 챔버 내에 공급하는 박막 증착용 전구체 용액 공급 단계를 통해 박막 형성을 할 수 있다.
- [75] 또 다른 실시예에서는 금속 할로젠화물 및 상기 기능성 용매를 각각 챔버 내에 동시에 공급하는 박막 증착용 전구체 용액 공급 단계를 통해 박막 형성을 할 수 있다.
- [76] 또 다른 실시예에서는 금속 할로젠화물이 챔버 내에 공급한 상태에서 상기 기능성 용매를 상기 챔버 내에 공급하는 박막 증착용 전구체 용액 공급 단계를 통해 박막 형성을 할 수도 있다.
- [77] 또한, 상기 박막 증착용 전구체 용액 공급 단계를 수행한 이후에 기능성 용매를

한 번 더 투입하기 위하여 상기 챔버를 퍼지하고 상기 퍼지된 챔버에 기능성 용매를 추가적으로 공급하는 단계를 포함하여 박막을 형성할 수도 있다.

- [78] 이러한 다양한 혼합 방법은 증착 공정의 종류에 따라 선택할 수 있는 것이다.
- [79] 도 7은 금속 할로겐화물과 기능성 용매를 혼합하여 증착 공정을 수행하는 증착 시스템의 개념도인데, 이러한 증착 시스템에서는 금속 할로겐화물 및 상기 기능성 용매를 혼합하여 박막 증착용 전구체 용액을 형성할 수 있다.
- [80] 즉, 저장조에 금속 할로겐화물과 기능성 용매를 혼합물을 저장해 두고 증착 공정 시 퍼지 가스와 함께 챔버에 도입하여 증착시키고 산소 등을 도입하여 산화막을 형성하거나, 질화물 등을 도입하여 질화막을 형성할 수 있다.
- [81] 또한, 도 8은 금속 할로겐화물과 기능성 용매를 개별적으로 챔버에 공급하여 증착 공정을 수행하는 증착 시스템의 개념도인데, 이러한 증착 시스템에서는 금속 할로겐화물과 기능성 용매를 개별적으로 저장조에 보관하고 있다가 동시에 챔버 내로 공급하여 챔버 내에서 혼합되게 할 수 있다.
- [82] 또한, 도 8에서 금속 할로겐화물과 기능성 용매를 개별적으로 저장조에 보관하고 있다가 상기 금속 할로겐화물이 챔버 내에 먼저 공급한 후 퍼지하고 이 상태에서 상기 기능성 용매를 상기 챔버 내에 공급하는 방법으로 챔버 내에서 혼합되게 할 수도 있다.
- [83] 따라서 도 7, 8에서는 모두 챔버 내에 공급된 금속 할로겐화물과 기능성 용매가 기화되면서 동시에 혼합되게 되므로 증착 과정에서 발생하는 할로겐화물을 효과적으로 제거할 수 있으며, 또한, 증착되는 박막의 아일랜드 생성이 적고 막 두께의 균일성이 향상될 수 있다.
- [84] 본 발명에 따른 전구체 용액을 박막 형성 공정에 적용할 때의 효과를 확인하기 위하여 통상의 사염화티탄을 전구체로 사용한 경우(비교예), 기능성 용매로 1-헥센에 용해된 사염화티탄을 전구체로 사용한 경우(실시예 1), 및 기능성 용매로 사이클로펜텐에 용해된 사염화티탄을 전구체로 사용한 경우(실시예 2)에 있어서의 TiN 박막 특성에 대한 평가를 수행하였다. 평가에서 목표 TiN 박막의 두께는 150Å으로 하였다.
- [85] 비교예 1과 실시예 1, 2의 전구체에 대하여 증착온도를 400 내지 440°C로 바꾸어 가며 표 3의 조건에 따라 ALD 공정을 통해 박막을 형성하였다(표 3에서 FS는 기능성 용매를 가리킴). 질화막을 형성하기 위하여 전구체와 함께 질화 반응물로서 암모니아를 사용하였고, 캐리어 기체로 아르곤을 사용하였다.
- [86]

[87] [표3]

	도입 시간(초)				유속(sccm)액체유속(g/min)				온도 [°C]	
	TiCl ₄ (+ FS)	퍼지	질화 반응물	퍼지	Ar	TiCl ₄ (+FS)	NH ₃	퍼지	MI / MV	Stage[R.T]
비교예	1	7	3	15	250	0.5	500	500+500	100 / 60	400 ~ 440
실시예 1										
실시예 2										

[88]

[89] 비교예 및 실시예 1, 2에 대하여 증착 회수에 따른 성장율(growth per cycle:GPC)을 측정한 결과는 도 9와 같다. 도 9의 결과를 살펴보면, 본 발명의 기능성 용매를 적용한 실시예 1, 2에 있어서 비교예보다 현저히 낮은 GPC를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 동량의 전구체를 도입했을 때 GPC가 낮다는 것은 박막의 폭 방향 성장 속도가 느리다는 것을 의미하며, 이는 전구체가 한 부분에 쌓여 아일랜드를 형성하는 현상이 적은 것을 나타내는 결과이다.

[90] 따라서 상기 분석 결과로부터 실시예 1, 2의 TiN 막이 아일랜드의 형성이 적은 것을 확인할 수 있다.

[91] 또한, 온도 변화에 따른 GPC를 살펴보아도 440°C까지 증착 온도를 높였을 경우 GPC가 전체적으로 높아지고는 있으나, 실시예 1, 2에서 비교예에 비해 각각 6%, 9% 낮은 GPC를 나타내어 고온의 증착 조건에서도 기능성 용매가 유효하게 작용하는 것으로 파악되었다.

[92] 또한, 비교예 및 실시예 1, 2에 대하여 TiN 박막의 균일성을 측정한 결과는 도 10과 같다.

[93] 도 10의 결과를 살펴보면, 본 발명의 기능성 용매를 적용한 실시예 1, 2에 있어서 비교예보다 막 균일성이 향상되는 것을 확인할 수 있다. 이는 실시예 1, 2에서 낮은 GPC로 인해 아일랜드 형성이 적고 기저에 균일하게 전구체가 증착되는 것을 시사하는 결과와 일치하는 것으로서 본 발명의 기능성 용매를 도입할 때의 얻어지는 효과를 확인할 수 있는 것이다.

[94] 제조된 박막을 전자현미경으로 관찰한 결과는 도 11과 같다. 도 11을 살펴보면, 실시예 1에 의해 얻어진 TiN 박막의 표면 균일성이 비교예에 비해 우수한 것을 확인할 수 있다. 이는 막 형성 공정에서 아일랜드 성장보다 새로운 핵 형성이 용이한 본 발명의 기능성 용매의 적용에 따른 것으로 파악된다.

[95] 또한, 기능성 용매의 사용으로 인한 할로젠 이온의 제거 효과를 확인하기 위하여 비교예 및 실시예 1, 2의 염소 함량을 측정하였다. 염소 함량은

비행시간형 이차이온질량분석기(ToF-SIMS)를 사용하여 분석하였으며, 그 결과는 도 12와 같다.

- [96] 도 12의 결과를 살펴보면, 실시예 1, 2에 있어서 염소 함량이 비교예에 비해 현저히 감소하는 것을 알 수 있으며, 이는 기능성 용매의 이중결합 또는 삼중결합과 할로젠 이온이 반응하여 퍼지에 의해 제거되는 효과를 입증하는 결과이다.
- [97] 따라서 본 발명에 따른 전구체 용액을 박막 증착 공정에 적용할 경우 할로젠화물의 사용으로 인한 공정 상의 문제점을 해결할 수 있고 고품질의 박막을 형성할 수 있는 것으로 파악되었다.
- [98]
- [99] 본 발명은 상술한 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 설명하였으나, 상기 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형과 변경이 가능하다. 그러한 변형예 및 변경예는 본 발명과 첨부된 특허청구범위의 범위 내에 속하는 것으로 보아야 한다.
- [100]