

명세서

발명의 명칭: 금속막 형성용 전구체 조성물, 이를 이용한 금속막 형성 방법 및 상기 금속막을 포함하는 반도체 소자.

기술분야

- [1] 본 발명은 금속막 형성용 전구체 조성물, 이를 이용한 금속막 형성 방법 및 상기 금속막을 포함하는 반도체 소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 원자층 증착(ALD) 또는 화학 기상 증착(CVD) 공정에서 사용되는 지르코늄 및 hafnium을 함유하는 금속막 형성용 전구체 조성물, 이를 이용한 금속막 형성 방법 및 상기 금속막을 포함하는 반도체 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 원자층 증착(ALD) 또는 화학 기상 증착(CVD) 공정을 위한 전구체로 다양한 형태의 유기금속 화합물이 개발되어 사용되고 있다. 이러한 증착 공정을 적용하여 DRAM, 캐패시터 등의 반도체 소자를 제조할 때 주로 사용되던 재료는 산화 실리콘이었으나, 최근 high-k의 전기적 특성이 요구됨에 따라 기존의 산화 실리콘 대신 hafnium 또는 지르코늄 산화물을 이용한 박막이 제조되고 있다.
- [3] 이러한 박막을 제조하기 위해서는 공정에 적합한 전구체를 선정하여 최적화할 필요가 있다. 예를 들어, 대한민국 공개특허공보 10-2012-0093165호에서는 화학식 $ML(NR_7R_8)_3$ 의 hafnium 또는 지르코늄 화합물을 전구체로 적용하고 있는데, 상기 전구체는 사이클로펜타디에닐 리간드를 포함하는 화합물로서 박막 형성 공정에 적합한 물질인 것으로 확인되고 있다.
- [4] 상기 선행기술에서는 지르코늄 화합물 및 hafnium 화합물을 각각 적용하여 지르코늄 함유 박막과 hafnium 함유 박막을 제조하고 있으나, 상기 지르코늄 화합물과 hafnium 화합물을 병용하여 지르코늄-hafnium 함유 박막을 제조하는 점에 대해서는 개시되고 있지 않다.
- [5] 또한 미국 특허공보 제8,962,078호에서는 hafnium 전구체로서 hafnium 사이클로펜타디에닐 화합물이 개시되어 있고, 지르코늄 전구체로서 지르코늄 사이클로펜타디에닐이 개시되어 있으나, 상기 선행기술에서도 지르코늄 화합물과 hafnium 화합물을 병용하여 지르코늄-hafnium 함유 박막을 제조하는 점에 대해서는 개시되고 있지 않다.
- [6] 또한, 대한민국 공개특허공보 10-2017-0016748호에서는 서로 상이한 제 1 소스 물질 및 제 2 소스 물질을 사용하여 물질막을 형성하는 방법으로서, 상기 소스 물질로 $CpZr(NMe_2)_3$, $Hf(O-t-Bu)_4$, $Hf(NEt_2)_4$, $Hf(NEtMe)_4$, $Hf(NMe_2)_4$, TDMAH 등이 기재되어 지르코늄 화합물과 hafnium 화합물을 병용하는 점에 대한 암시는 있으나, 구체적으로 지르코늄-hafnium 함유 박막을 제조하는 점에 대해서는 개시되고 있지 않다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

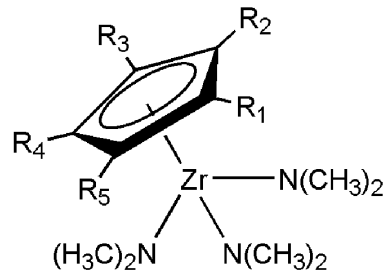
- [7] 본 발명은 상기와 같은 종래기술들을 감안하여 안출된 것으로, high-k 특성을 나타내는 지르코늄-하프늄 함유 박막을 제조하기 위한 지르코늄 화합물 및 하프늄 화합물을 함유하는 전구체 조성물을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [8] 또한, 상기 화합물 중 1종 또는 그 이상을 희석 또는 용해시킬 수 있는 용매를 포함함으로써, 기화에 의해 챔버 내로 이송할 수 있는 지르코늄-하프늄 함유 박막을 제조하기 위한 전구체 조성물을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [9] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 금속막 형성용 전구체 조성물은 하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 어느 하나로 표시되는 지르코늄 화합물 및 하기 화학식 4 내지 화학식 6 중 어느 하나로 표시되는 하프늄 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

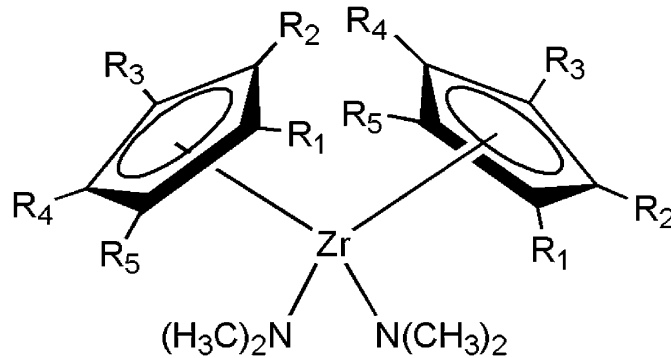
[10] [화학식 1]

[11]



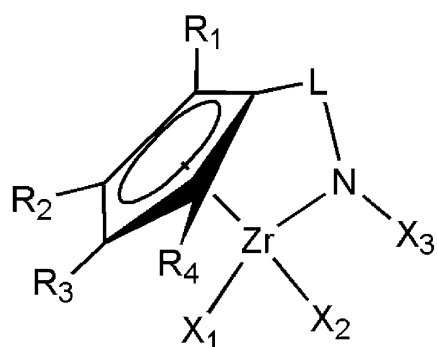
[12] [화학식 2]

[13]



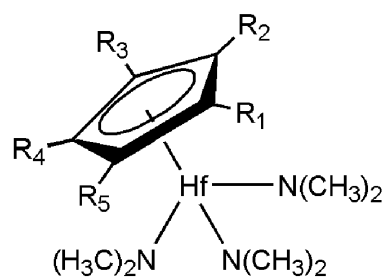
[14] [화학식 3]

[15]



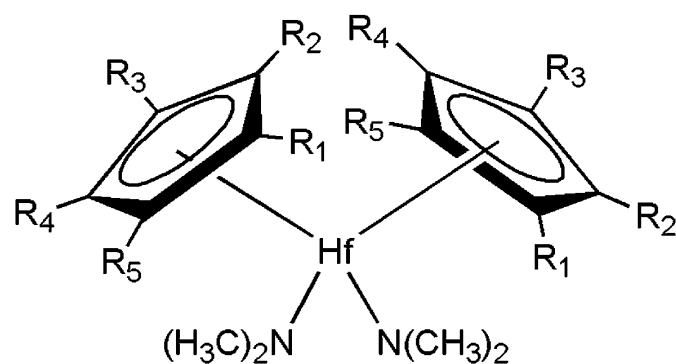
[16] [화학식 4]

[17]



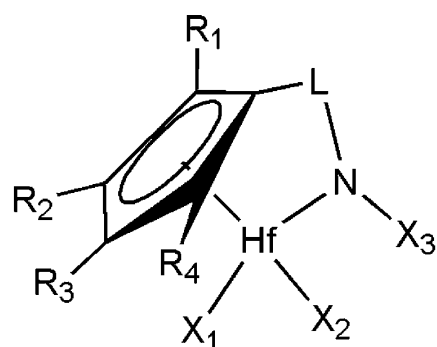
[18] [화학식 5]

[19]



[20] [화학식 6]

[21]



[22] (상기 화학식 1 내지 6에서 R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소원자 또는 C₁-C₆의 알킬기이며, L은 Si 또는 C₁-C₃의 연결기이고, X₁ 내지 X₃은 C₁ 내지 C₅의

알킬기 또는 $-NR_6R_7$ 또는 $-OR_8$ 이거나 또는 치환기를 포함하거나 포함하지 않는 사이클로펜타디에닐기이며, 이때, R_6 내지 R_8 은 각각 독립적으로 C_1-C_6 의 알킬기이다.)

- [23] 이때, 상기 금속막 형성용 전구체 조성물은 용매를 추가적으로 포함할 수 있는데, 상기 용매로는 C_1-C_{16} 의 포화 또는 불포화 탄화수소, 케톤, 에테르, 글라임, 에스테르, 테트라하이드로퓨란, 3차 아민 중 어느 하나 또는 그 이상을 사용할 수 있다.
- [24] 또한, 상기 용매는 상기 금속막 형성용 전구체 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.
- [25] 또한, 상기 지르코늄 화합물 및 hafnium 화합물은 0.1:99.9 내지 99.9:0.1의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [26] 본 발명에 따른 금속막 형성 방법은 상기 금속막 형성용 전구체 조성물을 이용하여 기판 상에 금속막을 증착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [27] 이때, 상기 금속막 형성용 전구체 조성물은 용매를 추가적으로 포함할 수 있고, 상기 용매는 상기 금속막 형성용 전구체 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.
- [28] 또한, 상기 금속막은 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition), 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition), 또는 증발법(Evaporation) 중 어느 하나의 방법에 의해 증착될 수 있다.
- [29] 또한, 상기 금속막 형성용 전구체 조성물을 상기 기판에 공급하는 전구체 조성물 전달 단계를 추가적으로 포함할 수 있는데, 이때, 상기 전구체 조성물 전달 단계는 증기압을 이용하여 휘발 이송 방법, 직접 액체 주입 방법(Direct Liquid Injection), 또는 액체 이송 방법(Liquid Delivery System) 중 어느 하나일 수 있다.
- [30] 또한, 상기 증착은 챔버 내에 기판을 위치하는 단계; 상기 금속막 형성용 전구체 조성물을 상기 챔버 내에 공급하는 단계; 상기 챔버 내에 반응성 기체 또는 반응성 기체의 플라즈마를 공급하는 단계; 상기 챔버 내에서 열 처리, 플라즈마 처리 및 광 조사 중 어느 하나 또는 그 이상의 수단에 의해 처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [31] 이때, 상기 반응성 기체는 수증기(H_2O), 산소(O_2), 오존(O_3), 과산화수소(H_2O_2), 수소(H_2), 암모니아(NH_3), 일산화질소(NO), 아산화질소(N_2O), 이산화질소(NO_2), 히드라진(N_2H_4), 및 실란(SiH_4) 중 어느 하나 또는 그 이상이며, 상기 반응성 기체의 플라즈마는 RF 플라즈마, DC 플라즈마, 또는 리모트(Remote) 플라즈마 중 어느 하나일 수 있다.
- [32] 또한, 상기 챔버 내의 증착 온도는 250 내지 400°C일 수 있다.
- [33] 또한, 상기 지르코늄 화합물 및 hafnium 화합물은 0.1:99.9 내지 99.9:0.1의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [34] 본 발명에 따른 반도체 소자는 상기 금속막 형성 방법에 의해 제조된 금속막을

포함하는 것을 특징으로 하며, 트랜지스터는 상기 금속막 형성 방법에 의해 제조된 금속막을 포함하는 트랜지스터로서, 상기 금속막은 상기 트랜지스터의 게이트 절연층을 구성하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [35] 본 발명에 따른 전구체 조성물은 지르코늄 화합물 및 hafnium 화합물을 함유하기 때문에 high-k 특성을 나타내는 지르코늄-hafnium 함유 박막을 제조하기에 적합한 특성을 나타낸다.
- [36] 또한, 상기 화합물 중 1종 또는 그 이상을 희석 또는 용해시킬 수 있는 용매를 포함함으로써, 높은 점도의 액상 조성물이나 고체 상태의 화합물이라도 기화에 의해 챔버 내로 이송할 수 있는 효과를 나타낸다.
- [37] 또한, 상기 전구체 조성물을 적용함으로써 high-k 특성을 나타내는 다양한 반도체 소자용 박막을 제조할 수 있는 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [38] 도 1은 본 발명의 금속 박막 증착용 전구체 조성물을 유전체 박막에 적용한 커패시터의 단면도를 나타낸 개념도이다.
- [39] 도 2는 화합물 1, 4 및 화합물 1과 4로 이루어진 조성물의 NMR 분석 결과이다.
- [40] 도 3은 화합물 2, 4 및 화합물 2와 4로 이루어진 조성물의 NMR 분석 결과이다.
- [41] 도 4는 화합물 3, 4 및 화합물 3과 4로 이루어진 조성물의 NMR 분석 결과이다.
- [42] 도 5는 화합물 1, 5 및 화합물 1과 5로 이루어진 조성물의 NMR 분석 결과이다.
- [43] 도 6은 화합물 2, 5 및 화합물 2와 5로 이루어진 조성물의 NMR 분석 결과이다.
- [44] 도 7은 화합물 3, 5 및 화합물 3과 5로 이루어진 조성물의 NMR 분석 결과이다.
- [45] 도 8은 비교예 및 실시예에 따른 지르코늄 전구체, hafnium 전구체 및 지르코늄/hafnium 전구체 조성물의 열중량분석 결과이다.
- [46] 도 9는 비교예 및 실시예에 따른 지르코늄 전구체, hafnium 전구체 및 지르코늄/hafnium 전구체 조성물로 증착한 박막의 X-선 반사 측정 결과이다.
- [47] 도 10은 비교예 및 실시예에 따른 지르코늄 전구체, hafnium 전구체 및 지르코늄/hafnium 전구체 조성물로 증착한 박막의 X-선 광전자 분광 측정 결과이다.
- [48] 도 11은 비교예 및 실시예에 따른 지르코늄 전구체, hafnium 전구체 및 지르코늄/hafnium 전구체 조성물로 증착한 박막의 전기화학-순환전압전류법(C-V) 분석 결과이다.

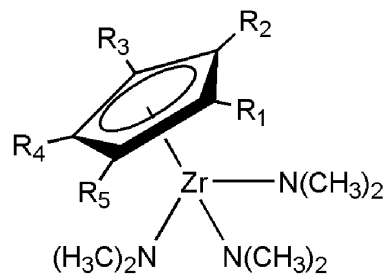
발명의 실시를 위한 형태

- [49] 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.

[50] 본 발명에 따른 금속막 형성용 전구체 조성물은 하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 어느 하나로 표시되는 지르코늄 화합물 및 하기 화학식 4 내지 화학식 6 중 어느 하나로 표시되는 하프늄 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

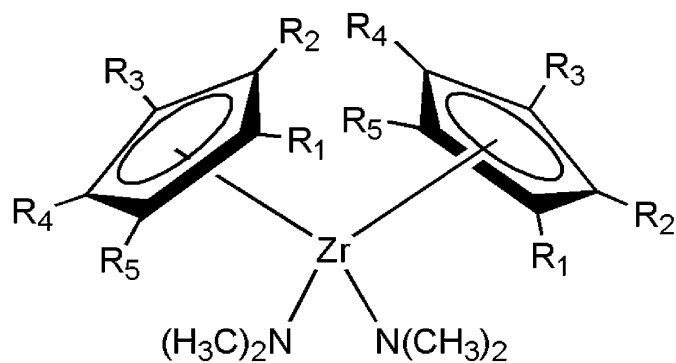
[51] [화학식 1]

[52]



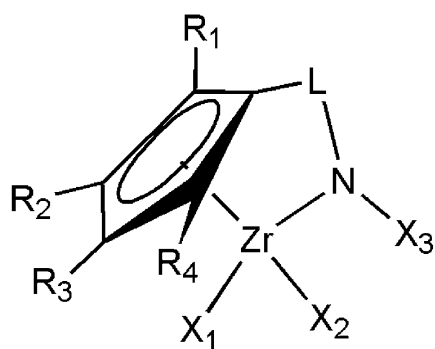
[53] [화학식 2]

[54]



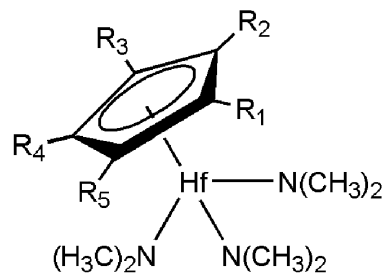
[55] [화학식 3]

[56]



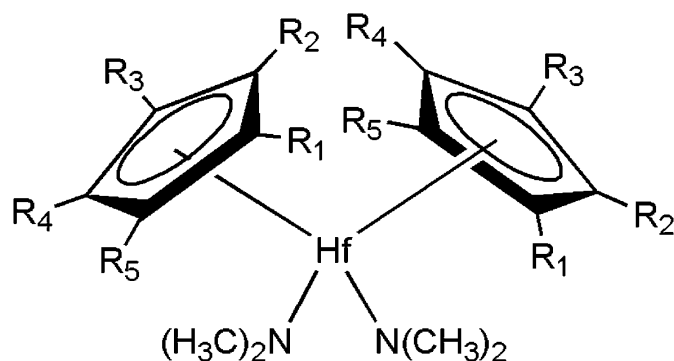
[57] [화학식 4]

[58]



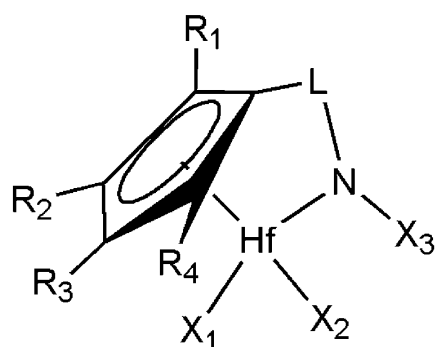
[59] [화학식 5]

[60]



[61] [화학식 6]

[62]



[63] (상기 화학식 1 내지 6에서 R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소원자 또는 C₁-C₆의 알킬기이며, L은 Si 또는 C₁-C₃의 연결기이고, X₁ 내지 X₃은 C₁ 내지 C₅의 알킬기 또는 -NR₆R₇ 또는 -OR₈이거나 또는 치환기를 포함하거나 포함하지 않는 사이클로펜타디에닐기이며, 이때, R₆ 내지 R₈은 각각 독립적으로 C₁-C₆의 알킬기이다.)

[64] 상기 화학식 1로 표시되는 지르코늄 화합물은 사이클로펜타디에닐기를 1개 함유하는 화합물로서 대표적으로 아래와 같은 물질을 예시할 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.

[65] CpZr(NMe₂)₃, [MeCp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₂Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₃Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₄Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₅Cp]Zr(NMe₂)₃, [EtCp]Zr(NMe₂)₃, [(Et)₂Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Et)₃Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Et)₄Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Et)₅Cp]Zr(NMe₂)₃, [ⁿPrCp]Zr(NMe₂)₃, [(ⁿPr)₂Cp]Zr(NMe₂)₃, [(ⁿPr)₃Cp]Zr(NMe₂)₃, [(ⁿPr)₄Cp]Zr(NMe₂)₃, [(ⁿPr)₅Cp]Zr(NMe₂)₃, [ⁱPrCp]Zr(NMe₂)₃, [(ⁱPr)₂Cp]Zr(NMe₂)₃, [(ⁱPr)₃Cp]Zr(NMe₂)₃, [(ⁱPr)₄Cp]Zr(NMe₂)₃, [(ⁱPr)₅Cp]Zr(NMe₂)₃, [ⁿBuCp]Zr(NMe₂)₃, [(ⁿBu)₂Cp]Zr(NMe₂)₃, [(ⁿBu)₃Cp]Zr(NMe₂)₃, [(ⁿBu)₄Cp]Zr(NMe₂)₃, [(ⁿBu)₅Cp]Zr(NMe₂)₃, [^tBuCp]Zr(NMe₂)₃, [(^tBu)₂Cp]Zr(NMe₂)₃, [(^tBu)₃Cp]Zr(NMe₂)₃, [(^tBu)₄Cp]Zr(NMe₂)₃, [(^tBu)₅Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)(Et)Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)(Et)₂Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)(Et)₃Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)(Et)₄Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₂(Et)Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₂(Et)₂Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₃(Et)Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₃(Et)₂

Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)(ⁿPr)Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)(ⁿPr)₂Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)(ⁿPr)₃Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)(ⁿPr)₄Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₂(ⁿPr)Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₂(ⁿPr)₂Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₃(ⁿPr)Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₃(ⁿPr)₂Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)(ⁱPr)Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)(ⁱPr)₂Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)(ⁱPr)₃Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)(ⁱPr)₄Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₂(ⁱPr)Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₂(ⁱPr)₂Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₃(ⁱPr)Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₃(ⁱPr)₂Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)(^tBu)Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)(^tBu)₂Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)(^tBu)₃Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)(^tBu)₄Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₂(^tBu)Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₂(^tBu)₂Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₃(^tBu)Cp]Zr(NMe₂)₃, [(Me)₃(^tBu)₂Cp]Zr(NMe₂)₃ 중 어느 하나 또는 그 이상인 화합물을 들 수 있다.

[66] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 지르코늄 화합물은 사이클로펜타디에닐기를 2개 함유하는 화합물로서 대표적으로 아래와 같은 물질을 예시할 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.

[67] [Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [MeCp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₃Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₄Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₅Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [EtCp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Et)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Et)₃Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Et)₄Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Et)₅Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [ⁿPrCp]₂Zr(NMe₂)₂, [(ⁿPr)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(ⁿPr)₃Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(ⁿPr)₄Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(ⁿPr)₅Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(ⁱPrCp]₂Zr(NMe₂)₂, [(ⁱPr)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(ⁱPr)₃Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(ⁱPr)₄Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(ⁱPr)₅Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [ⁿBuCp]₂Zr(NMe₂)₂, [(ⁿBu)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(ⁿBu)₃Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(ⁿBu)₄Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(ⁿBu)₅Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(^tBu)Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(^tBu)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(^tBu)₃Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(^tBu)₄Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(^tBu)₅Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)(Et)Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)(Et)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)(Et)₃Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)(Et)₄Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₂(Et)Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₂(Et)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₃(Et)Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₃(Et)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)(ⁿPr)Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)(ⁿPr)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)(ⁿPr)₃Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)(ⁿPr)₄Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₂(ⁿPr)Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₂(ⁿPr)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₃(ⁿPr)Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₃(ⁿPr)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)(ⁱPr)Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)(ⁱPr)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)(ⁱPr)₃Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)(ⁱPr)₄Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₂(ⁱPr)Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₂(ⁱPr)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₃(ⁱPr)Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₃(ⁱPr)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)(^tBu)Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)(^tBu)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)(^tBu)₃Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)(^tBu)₄Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₂(^tBu)Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₂(^tBu)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₃(^tBu)Cp]₂Zr(NMe₂)₂, [(Me)₃(^tBu)₂Cp]₂Zr(NMe₂)₂ 중 어느 하나 또는 그 이상인 화합물을 들 수 있다.

[68] 또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 지르코늄 화합물은 사이클로펜타디에닐기와 금속 원자 간에 연결기에 의해 가교(bridge)를 형성한 구조의 화합물로서 대표적으로 아래와 같은 물질을 예시할 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.

[69] Zr[CpCH₂NMe](NMe₂)₂, Zr[Cp(CH₂)₂NMe](NMe₂)₂, Zr[Cp(CH₂)₃NMe](NMe₂)₂, Zr[Cp(CH₂)₄NMe](NMe₂)₂, Zr[Cp(CH₂)₅NMe](NMe₂)₂, Zr[CpCH₂NMe](Cp)(NMe₂),

Zr[Cp(CH₂)₂NMe](Cp)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₃NMe](Cp)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₄NMe](Cp)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₅NMe](Cp)(NMe₂), Zr[(CpMe)CH₂NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMe)(CH₂)₂NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMe)(CH₂)₃NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMe)(CH₂)₄NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMe)(CH₂)₅NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMe)CH₂NMe](Cp)(NMe₂), Zr[(CpMe)(CH₂)₂NMe](Cp)(NMe₂), Zr[(CpMe)(CH₂)₃NMe](Cp)(NMe₂), Zr[(CpMe)(CH₂)₄NMe](Cp)(NMe₂), Zr[(CpMe)(CH₂)₅NMe](Cp)(NMe₂), Zr[CpCH₂NMe](CpMe)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₂NMe](CpMe)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₃NMe](CpMe)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₄NMe](CpMe)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₅NMe](CpMe)(NMe₂), Zr[(CpMe₂)CH₂NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMe₂)(CH₂)₂NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMe₂)(CH₂)₃NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMe₂)(CH₂)₄NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMe₂)(CH₂)₅NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMe₂)CH₂NMe](Cp)(NMe₂), Zr[(CpMe₂)(CH₂)₂NMe](Cp)(NMe₂)₂, Zr[(CpMe₂)(CH₂)₃NMe](Cp)(NMe₂)₂, Zr[(CpMe₂)(CH₂)₄NMe](Cp)(NMe₂)₂, Zr[(CpMe₂)(CH₂)₅NMe](Cp)(NMe₂)₂, Zr[CpCH₂NMe](CpMe₂)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₂NMe](CpMe₂)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₃NMe](CpMe₂)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₄NMe](CpMe₂)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₅NMe](CpMe₂)(NMe₂), Zr[(CpMe₃)CH₂NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMe₃)(CH₂)₂NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMe₃)(CH₂)₃NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMe₃)(CH₂)₄NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMe₃)(CH₂)₅NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMe₃)CH₂NMe](Cp)(NMe₂), Zr[(CpMe₃)(CH₂)₂NMe](Cp)(NMe₂)₂, Zr[(CpMe₃)(CH₂)₃NMe](Cp)(NMe₂)₂, Zr[(CpMe₃)(CH₂)₄NMe](Cp)(NMe₂)₂, Zr[(CpMe₃)(CH₂)₅NMe](Cp)(NMe₂)₂, Zr[CpCH₂NMe](CpMe₃)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₃NMe](CpMe₃)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₃NMe](CpMe₃)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₄NMe](CpMe₃)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₅NMe](CpMe₃)(NMe₂), Zr[CpCH₂NMe](CpMe₄)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₃NMe](CpMe₄)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₃NMe](CpMe₄)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₄NMe](CpMe₄)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₅NMe](CpMe₄)(NMe₂), Zr[(CpEt)CH₂NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpEt)(CH₂)₂NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpEt)(CH₂)₃NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpEt)(CH₂)₄NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpEt)(CH₂)₅NMe](NMe₂)₂, Zr[CpCH₂NMe](CpEt)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₂NMe](CpEt)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₃NMe](CpEt)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₄NMe](CpEt)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₅NMe](CpEt)(NMe₂), Zr[(CpMeEt)CH₂NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMeEt)(CH₂)₂NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMeEt)(CH₂)₃NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMeEt)(CH₂)₄NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMeEt)(CH₂)₅NMe](NMe₂)₂, Zr[CpCH₂NMe](CpMeEt)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₂NMe](CpMeEt)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₃NMe](CpMeEt)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₄NMe](CpMeEt)(NMe₂), Zr[Cp(CH₂)₅NMe](CpMeEt)(NMe₂), Zr[(CpMePr)CH₂NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMePr)(CH₂)₂NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMePr)(CH₂)₃NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMePr)(CH₂)₄NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpMePr)(CH₂)₅NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpⁱPr)CH₂NMe](NMe₂)₂, Zr[(Cpⁱ-PrEt)(CH₂)₂NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpⁱPrEt)(CH₂)₃NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpⁱPrEt)(CH₂)₄NMe](NMe₂)₂, Zr[(CpⁱPrEt)(CH₂)₅NMe](NMe₂)₂ 중 어느 하나 또는 그 이상인 화합물을 사용할 수 있다.

[70] 또한, 상기 화학식 4로 표시되는 하프늄 화합물은 사이클로펜타디에닐기를 1개

$[(\text{Me})_3(^n\text{Pr})_2\text{Cp}]_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$, $[(\text{Me})(^i\text{Pr})\text{Cp}]_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$, $[(\text{Me})(^i\text{Pr})_2\text{Cp}]_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$,
 $[(\text{Me})(^i\text{Pr})_3\text{Cp}]_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$, $[(\text{Me})(^i\text{Pr})_4\text{Cp}]_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$, $[(\text{Me})_2(^i\text{Pr})\text{Cp}]_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$,
 $[(\text{Me})_2(^i\text{Pr})_2\text{Cp}]_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$, $[(\text{Me})_3(^i\text{Pr})\text{Cp}]_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$, $[(\text{Me})_3(^i\text{Pr})_2\text{Cp}]_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$,
 $[(\text{Me})(^t\text{Bu})\text{Cp}]_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$, $[(\text{Me})(^t\text{Bu})_2\text{Cp}]_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$, $[(\text{Me})(^t\text{Bu})_3\text{Cp}]_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$,
 $[(\text{Me})(^t\text{Bu})_4\text{Cp}]_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$, $[(\text{Me})_2(^t\text{Bu})\text{Cp}]_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$, $[(\text{Me})_2(^t\text{Bu})_2\text{Cp}]_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$,
 $[(\text{Me})_3(^t\text{Bu})\text{Cp}]_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$, $[(\text{Me})_3(^t\text{Bu})_2\text{Cp}]_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$ 중 어느 하나 또는 그 이상인
 화합물을 들 수 있다.

[74] 또한, 상기 화학식 6으로 표시되는 하프늄 화합물은 사이클로펜타디에닐기와 금속 원자 간에 연결기에 의해 가교(bridge)를 형성한 구조의 화합물로서 대표적으로 아래와 같은 물질을 예시할 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.

[75] $\text{Hf}[\text{CpCH}_2\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$,
 $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_4\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_5\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[\text{CpCH}_2\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$,
 $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_4$
 $\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_5\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[(\text{CpMe})\text{CH}_2\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$,
 $\text{Hf}[(\text{CpMe})(\text{CH}_2)_2\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[(\text{CpMe})(\text{CH}_2)_3\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[(\text{CpMe})(\text{CH}_2)_4$
 $\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[(\text{CpMe})(\text{CH}_2)_5\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[(\text{CpMe})\text{CH}_2\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$,
 $\text{Hf}[(\text{CpMe})(\text{CH}_2)_2\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[(\text{CpMe})(\text{CH}_2)_3\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$,
 $\text{Hf}[(\text{CpMe})(\text{CH}_2)_4\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[(\text{CpMe})(\text{CH}_2)_5\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{CpCH}_2$
 $\text{NMe}](\text{CpMe})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}](\text{CpMe})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_3$
 $\text{NMe}](\text{CpMe})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_4\text{NMe}](\text{CpMe})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_5$
 $\text{NMe}](\text{CpMe})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_2)\text{CH}_2\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_2)(\text{CH}_2)_2\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$
 $\text{Hf}[(\text{CpMe}_2)(\text{CH}_2)_3\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_2)(\text{CH}_2)_4\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_2)(\text{CH}_2$
 $)_5\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_2)\text{CH}_2\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_2)(\text{CH}_2)_2$
 $\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_2)(\text{CH}_2)_3\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_2)(\text{CH}_2)_4$
 $\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_2)(\text{CH}_2)_5\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{CpCH}_2\text{NMe}](\text{CpMe}_2$
 $) (\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}](\text{CpMe}_2)(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}](\text{CpMe}_2)(\text{NMe}_2)$,
 $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_4\text{NMe}](\text{CpMe}_2)(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_5\text{NMe}](\text{CpMe}_2)(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_3$
 $)\text{CH}_2\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_3)(\text{CH}_2)_2\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_3)(\text{CH}_2)_3\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$,
 $\text{Hf}[(\text{CpMe}_3)(\text{CH}_2)_4\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_3)(\text{CH}_2)_5\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_3)\text{CH}_2$
 $\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_3)(\text{CH}_2)_2\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_3)(\text{CH}_2)_3$
 $\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_3)(\text{CH}_2)_4\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[(\text{CpMe}_3)(\text{CH}_2)_5$
 $\text{NMe}](\text{Cp})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{CpCH}_2\text{NMe}](\text{CpMe}_3)(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}](\text{CpMe}_3)(\text{NMe}_2)$,
 $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}](\text{CpMe}_3)(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_4\text{NMe}](\text{CpMe}_3)(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2$
 $)_5\text{NMe}](\text{CpMe}_3)(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{CpCH}_2\text{NMe}](\text{CpMe}_4)(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}](\text{CpMe}_4$
 $) (\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_2\text{NMe}](\text{CpMe}_4)(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_4\text{NMe}](\text{CpMe}_4)(\text{NMe}_2)$,
 $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_5\text{NMe}](\text{CpMe}_4)(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[(\text{CpEt})\text{CH}_2\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[(\text{CpEt})(\text{CH}_2)_2$
 $\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[(\text{CpEt})(\text{CH}_2)_3\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[(\text{CpEt})(\text{CH}_2)_4\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$,
 $\text{Hf}[(\text{CpEt})(\text{CH}_2)_5\text{NMe}](\text{NMe}_2)_2$, $\text{Hf}[\text{CpCH}_2\text{NMe}](\text{CpEt})(\text{NMe}_2)$, $\text{Hf}[\text{Cp}(\text{CH}_2)_2$

NMe](CpEt)(NMe₂), Hf[Cp(CH₂)₃NMe](CpEt)(NMe₂), Hf[Cp(CH₂)₄NMe](CpEt)(NMe₂), Hf[Cp(CH₂)₅NMe](CpEt)(NMe₂), Hf[(CpMeEt)CH₂NMe](NMe₂)₂, Hf[(CpMeEt)(CH₂)₂NMe](NMe₂)₂, Hf[(CpMeEt)(CH₂)₃NMe](NMe₂)₂, Hf[(CpMeEt)(CH₂)₄NMe](NMe₂)₂, Hf[(CpMeEt)(CH₂)₅NMe](NMe₂)₂, Hf[CpCH₂NMe](CpMeEt)(NMe₂), Hf[Cp(CH₂)₂NMe](CpMeEt)(NMe₂), Hf[Cp(CH₂)₃NMe](CpMeEt)(NMe₂), Hf[Cp(CH₂)₄NMe](CpMeEt)(NMe₂), Hf[Cp(CH₂)₅NMe](CpMeEt)(NMe₂), Hf[(CpMePr)CH₂NMe](NMe₂)₂, Hf[(CpMePr)(CH₂)₂NMe](NMe₂)₂, Hf[(CpMePr)(CH₂)₃NMe](NMe₂)₂, Hf[(CpMePr)(CH₂)₄NMe](NMe₂)₂, Hf[(CpMePr)(CH₂)₅NMe](NMe₂)₂, Hf[(CpⁱPr)CH₂NMe](NMe₂)₂, Hf[(Cpⁱ-PrEt)(CH₂)₂NMe](NMe₂)₂, Hf[(CpⁱPrEt)(CH₂)₃NMe](NMe₂)₂, Hf[(CpⁱPrEt)(CH₂)₄NMe](NMe₂)₂, Hf[(CpⁱPrEt)(CH₂)₅NMe](NMe₂)₂ 중 어느 하나 또는 그 이상인 화합물을 사용할 수 있다.

- [76] 단, 상기 화합물에서 Cp는 사이클로펜타디에닐기이며, Me는 메틸기, Et는 에틸기, Pr은 프로필기, ⁿPr은 노말프로필기, ⁱPr은 이소프로필기, ⁿBu은 노말부틸기, ^tBu은 t-부틸기를 나타낸다.
- [77] 상기 전구체 조성물은 용매를 포함할 수 있는데, 이는 상기 화합물 중 실온에서 점도나 높은 액체 상태이거나 고체 상태인 상태로 있는 경우, 이를 희석하여 점도를 낮추거나 용해하기 위하여 첨가되는 것이다. 또한, 상기 용매는 상기 금속막 형성용 전구체 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 99 중량%로 포함될 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 20 중량%의 범위에서 포함될 수 있다.
- [78] 일반적으로 사이클로펜타디에닐기를 포함하는 상기 지르코늄 화합물 및 하프늄 화합물은 점도 범위가 8.7 내지 10cps 정도로서 이를 혼합할 경우 점도값이 9 내지 10cps로서 박막 제조 공정에서 요구되는 10cps 이하, 바람직하게는 5 내지 9cps의 점도값을 대체로 충족하나 구조에 따라 점도값이 10cps 이상인 화합물이 존재하며 이들을 적용한 조성물에서는 점도값이 지나치게 높은 경우가 있다. 따라서 이러한 조성물의 점도값을 고려하여 상기 용매는 상기 함량범위 내에서 적절한 양을 혼합하여 사용하게 된다.
- [79] 본 발명의 금속막 형성 방법은 상기 금속막 형성용 전구체 조성물을 이용하여 기판 상에 금속막을 증착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [80] 이때, 상기 금속막 형성용 전구체 조성물은 용매를 추가적으로 포함할 수 있고, 전술한 바와 같이 상기 금속막 형성용 전구체 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.
- [81] 이는 상기 지르코늄 화합물 및 하프늄 화합물 중 어느 하나 또는 이들의 조합이 실온에서 점도가 높은 액체 상태이거나 고체 상태인 경우가 있으며, 이 경우 함유되는 점도가 높은 액체 상태의 화합물의 양 또는 고체 상태의 화합물의 양에 따라 상기 용매의 함량이 달라지기 때문이다. 또한, 상기 지르코늄 화합물 및 하프늄 화합물은 0.1:99.9 내지 99.9:0.1, 바람직하게는 1:80 내지 80:1, 더욱

바람직하게는 30:70 내지 70:30의 중량비로 포함될 수 있는데, 상기 비율은 목적하는 금속막의 전기적 특성 및 용도에 따라 조절되는 것이다.

- [82] 이를 구체적으로 설명하면, 상기 전구체 조성물을 이용한 금속 막의 제조방법은 금속 화합물로서 상기 전구체 조성물을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 증착에 의한 금속막의 제조방법에 따라 실시될 수 있으며, 구체적으로는 화학증착법(chemical vapor deposition, CVD) 또는 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD), 증발법(evaporation) 등의 방법으로 실시될 수 있다. 예를 들어, 이트륨 산화물 또는 이트륨 질화물 박막을 증착하는 경우 ALD 법에서는 250 내지 400°C의 증착 온도에서 전구체와 반응가스를 챔버로 주입할 수 있고, CVD 법이나 증발법에서는 상기 온도에서 전구체와 반응가스를 동시에 주입할 수 있다.
- [83] 즉, 반응기(챔버) 내에 위치하는 금속막 형성용 기판 위로 상기 전구체 조성물을 공급하는 단계, 및 상기 반응기 내에 반응성 가스를 공급하고, 열처리, 플라즈마 처리 및 광 조사로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 처리 공정을 실시하는 단계를 포함하는 제조 방법에 의해 제조될 수 있다. 상기 플라즈마 처리는 RF 플라즈마, DC 플라즈마, 리모트(remote) 플라즈마 등을 사용할 수 있다.
- [84] 먼저, 본 발명에 따른 전구체 조성물을 금속막 형성용 기판 위로 공급한다. 이때 상기 금속막 형성용 기판으로는 기술적 작용으로 인하여 금속막에 의해 코팅될 필요가 있는, 반도체 제조에 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적으로는 규소 기판(Si), 실리카 기판(SiO_2), 질화 규소 기판(SiN), 규소 옥시 나이트라이드 기판(SiON), 티타늄 나이트라이드 기판(TiN), 탄탈륨 나이트라이드 기판(TaN), 텅스텐 기판(W) 또는 귀금속 기판, 예를 들어 백금 기판(Pt), 팔라듐 기판(Pd), 로듐 기판(Rh) 또는 금 기판(Au) 등이 사용될 수 있다.
- [85] 상기 금속막 형성용 전구체 조성물을 상기 기판에 공급하는 전구체 조성물 전달 단계에서 상기 전달 방법은 증기압을 이용하여 전구체 조성물 또는 박막 특성을 개선하기 위한 유기 용매의 휘발된 기체를 챔버 내로 이송시키는 휘발 이송 방법, 액상의 전구체 조성물을 직접 주입하는 직접 액체 주입 방법(Direct Liquid Injection) 또는 전구체 조성물을 유기 용매에 용해시켜 이송하는 액체 이송 방법(LDS: Liquid Delivery System)을 적용할 수 있다. 상기 전구체 조성물의 액체 이송 방법은 액체운반시스템(LDS: Liquid Delivery System)을 사용하여 액상의 전구체 조성물을 기화기를 통해 기상으로 변화시킨 후 금속 박막 형성용 기판 위로 이송시킴으로써 실시될 수 있다.
- [86] 상기 전구체 조성물을 유기 용매에 용해시켜 이송하는 액체 이송 방법의 경우, 용매를 추가적으로 포함할 수 있는데, 상기 전구체 조성물로 적용되는 화합물 중 일부 또는 전부가 높은 점도로 인하여 액체 이송 방식의 기화기에서 충분히 기화되기 어려운 경우 활용될 수 있다.
- [87] 예를 들어, 비점이 130°C이하, 또는 30~130°C이고, 상온 25°C에서 밀도가

0.6g/cm²이며, 증기압이 70mmHg인 3차 아민이나 알칸을 들 수 있는데, 비점, 밀도 및 증기압 조건을 동시에 충족할 때 막 형성 조성물의 점도 감소 효과 및 휘발성 개선 효과가 향상되어, 균일성 및 단차 피막 특성이 개선된 박막의 형성이 가능한 것으로 나타났다.

- [88] 그러나 상기와 같은 용매 외에도 지르코늄 및 하프늄 화합물을 용해시키며 액체 이송 방법에 적합한 정도의 점도 및 용해도를 가질 수 있다면 C₁-C₁₆의 포화 또는 불포화 탄화수소, 케톤, 에테르, 글라임, 에스테르, 테트라하이드로퓨란, 3차 아민 중 어느 하나 또는 그 이상의 혼합 용매를 사용함으로써 상기 전구체 조성물을 사용한 공정에 적용할 수 있다.
- [89] 일 실시예에서는 디메틸에틸아민을 전구체 조성물 총 중량에 대하여 1 내지 99 중량%로 포함할 경우 이러한 액체 이송 방법이 적용될 수 있는데, 3차 아민의 함량이 1 중량% 미만이면 박막의 물성적 특성 개선효과가 미미하고 99중량%를 초과하면 전구체의 농도가 낮아 증착 속도가 저감되므로 생산성이 감소할 우려가 있으므로 상기 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 상기 전구체 조성물은 상기 전구체 조성물과 용매를 90:10 내지 10:90의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다. 전구체 조성물에 대한 3차 아민의 함량이 상기한 중량비 범위를 벗어나 지나치게 낮거나 높을 경우 박막의 균일성 및 단차 피복 개선 효과가 저하될 우려가 있다.
- [90] 이와 같이 용매 중에 낮은 점도 및 고휘발성을 나타내는 용매를 포함함으로써 전구체 조성물은 개선된 점도 및 휘발성을 나타낼 수 있고, 기판 형성 시 전구체의 기판 흡착 효율 및 안정성을 증가시키고 공정시간을 단축시킬 수 있다. 또한, 전구체 물질이 용매에 희석된 상태로 기화됨으로써 보다 균일한 상태로 증착 챔버 내로 이송되기 때문에 기판에 고르게 흡착될 수 있고, 그 결과로 증착된 박막의 균일성(uniformity) 및 단차피복(step coverage) 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 3차 아민에서의 잉여 비공유 전자쌍은 전구체 물질의 기판 흡착 과정에서의 안정성을 증가시켜 ALD 공정에서의 화학기상증착(CVD)을 최소화시킬 수 있다. 또한, 상기와 같은 3차 아민 외에 C₁-C₁₆의 포화 또는 불포화 탄화수소, 케톤, 에테르, 글라임, 에스테르, 테트라하이드로퓨란 등의 용매 및 이들의 조합을 적용하면 액체 이송을 위한 적절한 점도 조정 외에도 분산성 향상과 이에 따른 전기적 특성의 향상을 달성할 수 있다.
- [91] 본 발명에 따른 전구체 조성물은 지르코늄 화합물과 하프늄 화합물이 함유되는 것이며, 이를 통해 제조된 금속막은 통상의 산화 지르코늄 박막에 비해 high K 특성을 크게 향상시킬 수 있다. 또한, 액체 이송에 의해 박막을 형성하기 때문에 지르코늄과 하프늄의 분산성이 대단히 높아 증착된 박막은 전체적으로 균일하고 우수한 전기적 특성을 나타내며 누설 전류값(leakage current)도 낮추는 효과를 달성할 수 있다.
- [92] 또한, 상기 전구체 조성물의 공급 시, 최종 형성되는 금속막에서의 전기적 특성, 즉 정전용량 또는 누설 전류값을 더욱 개선시키기 위하여 필요에 따라 제2 금속

전구체로서 규소(Si), 티타늄(Ti), 게르마늄(Ge), 스트론튬(Sr), 니오브(Nb), 바륨(Ba), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta) 및 란타늄 원자로부터 선택된 1종 이상의 금속(M")을 포함하는 금속 전구체를 선택적으로 더 공급할 수도 있다. 상기 제2 금속 전구체는 상기 금속을 포함하는 알킬아미드계 화합물 또는 알콕시계 화합물 일 수 있다. 일례로 상기 금속이 Si인 경우 제2금속 전구체로 $\text{SiH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$, $\text{Si}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$, $\text{Si}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3))_4$, $\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$ 등이 사용될 수 있다.

- [93] 상기 제2 금속 전구체의 공급은 상기 전구체 조성물의 공급 방법과 동일한 방법으로 실시될 수 있으며, 상기 제2 금속 전구체는 상기 전구체 조성물과 함께 박막 형성용 기판 위로 공급될 수도 있고, 또는 전구체 조성물의 공급 완료 이후 순차적으로 공급될 수도 있다.
- [94] 상기와 같은 전구체 조성물 및 선택적으로 제2 금속 전구체는 상기 금속막 형성용 기판과 접촉시키기 위해 반응 챔버 내로 공급되기 전까지 50 내지 250°C의 온도를 유지하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 100 내지 200°C의 온도를 유지하는 것이 좋다.
- [95] 또한, 전구체 조성물의 공급 단계 후 반응성 가스의 공급에 앞서, 상기 전구체 조성물 및 선택적으로 제2 금속 전구체의 기판 위로의 이동을 돕거나, 반응기 내가 증착에 적절한 압력을 갖도록 하며, 또한, 챔버 내에 존재하는 불순물 등을 외부로 방출시키기 위하여, 반응기 내에 아르곤(Ar), 질소(N_2), 또는 헬륨(He) 등의 불활성 기체를 퍼지하는 공정이 실시될 수 있다. 이때 불활성 기체의 퍼지는 반응기내 압력이 1 내지 5Torr가 되도록 실시되는 것이 바람직하다.
- [96] 상기한 금속 전구체들의 공급 완료 후 반응성 가스를 반응기 내로 공급하고, 반응성 가스의 존재하에서 열처리, 플라즈마 처리 및 광 조사로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 처리 공정을 실시한다.
- [97] 상기 반응성 가스로는 수증기(H_2O), 산소(O_2), 오존(O_3), 과산화수소(H_2O_2), 수소(H_2), 암모니아(NH_3), 일산화질소(NO), 아산화질소(N_2O), 이산화질소(NO_2), 히드라진(N_2H_4), 및 실란(SiH_4) 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 수증기, 산소, 오존 등과 같은 산화성 가스 존재 하에서 실시될 경우 금속 산화물 박막이 형성될 수 있고, 수소, 암모니아, 히드라진, 실란 등의 환원성 가스 존재 하에서 실시되는 경우 금속 단체 또는 금속 질화물의 박막이 형성될 수 있다.
- [98] 또한, 상기 열처리, 플라즈마 처리 또는 광조사의 처리 공정은 금속 전구체의 증착을 위한 열에너지를 제공하기 위한 것으로, 통상의 방법에 따라 실시될 수 있다. 바람직하게는, 충분한 성장 속도로, 목적하는 물리적 상태와 조성을 갖는 금속 박막을 제조하기 위해서는 반응기내 기판의 온도가 100 내지 1,000°C, 바람직하게는 250 내지 400°C가 되도록 상기 처리 공정을 실시하는 것이 바람직하다.
- [99] 또한, 상기 처리 공정 시에도 전술한 바와 같이 반응성 가스의 기판 위로의

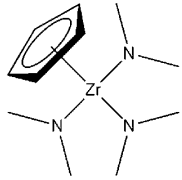
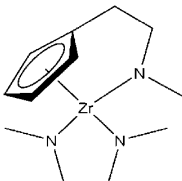
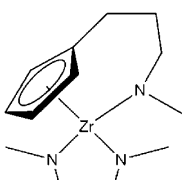
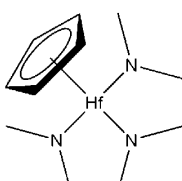
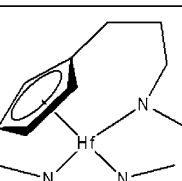
이동을 돕거나, 반응기 내가 증착에 적절한 압력을 갖도록 하며, 또한 반응기내 존재하는 불순물 또는 부산물 등을 외부로 방출시키기 위하여, 반응기 내에 아르곤(Ar), 질소(N₂), 또는 헬륨(He) 등의 불활성 기체를 퍼지하는 공정이 실시될 수 있다.

- [100] 상기와 같은, 금속 전구체의 투입, 반응성 가스의 투입, 그리고 불활성 기체의 투입 처리 공정은 1 사이클로 하여, 1 사이클 이상 반복 실시함으로써 금속 함유 박막이 형성될 수 있다.
- [101] 구체적으로, 반응성 가스로서 산화성 가스를 사용할 경우 제조되는 금속 함유 박막은 하기 화학식 7의 금속 산화물을 포함할 수 있다:
- [102] [화학식 7]
- [103] $(M_{1-a}M''_a)O_b$
- [104] 상기 화학식 7에서, a는 $0 \leq a < 1$ 이고, b는 $0 < b \leq 2$ 이며, M는 Zr, Hf 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되고, M''은 제2 금속 전구체로부터 유도되는 것으로, 규소(Si), 티타늄(Ti), 게르마늄(Ge), 스트론튬(Sr), 니오브(Nb), 바륨(Ba), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta) 및 란타늄 원자로부터 선택된 것이다.
- [105] 이러한 금속막의 제조방법은, 열 안정성이 우수한 금속 전구체를 이용함으로써 증착 공정시 종래에 비해 높은 온도에서 증착 공정 실시가 가능하고, 전구체의 열분해에 기인한 파티클 오염이나 탄소 등의 불순물 오염없이 고순도의 금속, 금속 산화물 또는 금속 질화물 박막을 형성할 수 있다. 이에 따라 본 발명의 제조방법에 따라 형성된 금속 함유 박막은 반도체 소자에서의 고유전 물질막, 특히 반도체 메모리 소자에서의 DRAM, CMOS 등에 유용하다.
- [106] 또 다른 실시형태로서, 상기 금속막의 형성 방법에 의해 형성된 금속막, 및 상기 박막을 포함하는 반도체 소자를 제공한다. 구체적으로 상기 반도체 소자는 임의 접근 메모리(RAM)용 금속 절연체 금속(MIM)을 포함하는 반도체 소자일 수 있다.
- [107] 또한, 상기 반도체 소자는 소자내 DRAM 등 고유전특성이 요구되는 물질막에 본 발명에 따른 금속 함유 박막을 포함하는 것을 제외하고는 통상의 반도체 소자의 구성과 동일하다.
- [108] 즉, 하부 전극, 유전체 박막, 및 상부 전극이 순차적으로 적층되어 구성되는 커패시터에 있어서, 상기 하부 전극과 상부 전극은 금속 물질을 포함할 수 있고, 상기 하부 전극의 형상은 평판, 실린더, 필라 형상 등의 다양한 형상을 가질 수 있는데, 이때, 상기 유전체 박막으로서 본 발명의 전구체 조성물에 의해 형성된 박막을 적용할 수 있다.
- [109] 예를 들어, 상기 유전체 박막은 지르코늄 산화물 및 하프늄 산화물을 포함할 수 있다. 또한, 지르코늄 산화물 및 하프늄 산화물 중에서 선택된 적어도 2종의 산화물을 포함하는 박막을 적층 또는 혼합하여 형성할 수도 있다.
- [110] 실린더 형상 또는 필라 형상인 하부 전극 상에 전술한 방법에 의해 유전체 박막을 증착함으로써 상기 유전체 박막의 결정성, 유전 특성, 및 누설 전류

특성을 개선할 수도 있다.

- [111] 예를 들어, 도 1(a), (b)에서와 같이 Al_xO_y 박막 또는 Y_xO_y 박막 등을 중심으로 양면에 $\text{Zr}_x\text{Hf}_y\text{O}_z$ 박막이 적층되거나, 도 1(b) 내지 (e)에서와 같이 Al_xO_y , ZrO_x , HfO_x 의 적층 박막 상에 상기 $\text{Zr}_x\text{Hf}_y\text{O}_z$ 박막을 적층하는 형태의 다양한 유전체 박막을 형성할 수 있다.
- [112] 또한, 본 발명의 박막을 적용하여 트랜지스터를 제조할 수도 있다. 상기 트랜지스터는 기판에 형성되며, 게이트 절연층, 게이트 전극, 소스 영역 및 드레인 영역을 포함한다. 게이트 전극은 금속 물질을 포함할 수 있고, 게이트 절연층은 박막 형성용 조성물에 의해 증착된 금속 산화물 또는 금속 질화물 박막을 포함할 수 있다. 예를 들어, 게이트 절연층은 지르코늄 산화물, hafnium 산화물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 게이트 절연층은 지르코늄 산화물, hafnium 산화물 중에서 선택된 적어도 2종의 산화물 박막을 적층 또는 혼합하여 형성할 수 있다. 보다 구체적으로, Hf_xO_y 또는 $\text{Zr}_x\text{Hf}_y\text{O}_z$ 박막을 상기 게이트 절연층으로 적용할 수 있다.
- [113] 이하, 실시예를 통하여 본 발명의 효과를 설명한다.
- [114] 조성물의 제조를 위한 화합물은 표 1과 같다.

[115] [표1]

번호	구조식	분자식
화합물 1		$\text{CpZr}(\text{NMe}_2)_3$
화합물 2		$(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{NMe})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$
화합물 3		$(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$
화합물 4		$\text{CpHf}(\text{NMe}_2)_3$
화합물 5		$(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe})\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$

[116] <전구체 및 각각의 혼합물에 대한 반응성 확인 및 물성 확인>

[117] 각각 화합물 간의 반응성을 확인하기 위하여 화합물을 직접 혼합하고 육안상 변화, 핵자기공명(NMR) 측정 상 변화 및 반응성 등을 확인하였고, 필요에 따라서 열중량분석, 점도 및 열안정성의 물성을 확인하였다.

[118] 화합물 1과 화합물 4 및 이들의 조성물에 대한 평가 결과는 표 2와 같다. 표 2에서 조성비는 화합물 1 및 4의 중량비이다.

[119] [표2]

④	①+④ (65:35)	①+④(60:40)	①+④(55:45)	①+④(50:50)	①+④(40:60)
-	색변화X침전물X	색변화X침전물X	색변화X침전물X	색변화X침전물X	색변화X침전물X
-	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음
-	반응성없음	반응성없음	반응성없음	반응성없음	반응성없음

[120] 표 2의 결과를 살펴보면, 화합물 1과 4로 이루어진 조성물은 육안상 색변화가 없고 침전물이 발생하지 않는 것으로 나타났다. 또한, NMR 측정 결과에서도 화학 구조상의 변화는 없는 것으로 나타났다(도 2). 따라서 화합물 1 및 4의 조성물은 안정한 상태로 사용할 수 있는 것으로 파악되었다.

[121] 또한, 화합물 2 및 4, 3 및 4, 1 및 5, 2 및 5에 대한 NMR 측정 결과에서도 조성물 제조에 따른 화학 구조상의 변화는 없는 것을 확인할 수 있었다(도 3 내지 도 6).

[122] 다음으로, 화합물 3과 화합물 5 및 이들의 조성물에 대하여 평가를 실시하였으며 그 결과는 표 3과 같다. 표 3에서 조성비는 화합물 1 및 4의 중량비이다.

[123] [표3]

샘플(조성비)	③	⑤	③+⑤(80:20)	③+⑤(60:40)	③+⑤(50:50)	③+⑤(40:60)	③+⑤(20:80)	③+⑤(60:40)
용매	-	-	-	-	-	-	-	Octane 5wt%
육안상변화	-	-	색변화X침전물X	색변화X침전물X	색변화X침전물X	색변화X침전물X	색변화X침전물X	색변화X침전물X
NMR상변화	-	-	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음
반응성	-	-	반응성없음	반응성없음	반응성없음	반응성없음	반응성없음	반응성없음
TGA(T _{1/2} °C)	208°C	205°C	208°C	209°C	204°C	207°C	207°C	205°C

[124] 표 3의 결과를 살펴보면, 화합물 3 및 5로 이루어진 조성물은 육안 상의

색변화가 없고, 침전물도 생성되지 않았다. 또한, NMR 분석 결과 화학구조의 변화는 없는 것으로 나타나 상기 화합물 3 및 5로 이루어진 조성물은 안정한 상태로 사용할 수 있는 것으로 파악되었다(도 7). 또한, TGA 분석 결과를 통해서 조성물로 사용하더라도 휘발 특성에 영향을 미치지 않아 각 화합물의 휘발 온도 범위 내에서의 휘발 특성을 유지하는 것을 확인하였다(도 8).

- [125] 다음으로 용매의 함량에 따른 물성을 평가하기 위하여 화합물 1 및 4를 60:40의 중량비로 혼합한 조성물에 대해서 용매로 옥탄(Octane), DMEA(dimethylethylamine)을 사용하였다. 그 결과는 표 4와 같다.

- [126] [표4]

용매(함량-wt%)	-	Octane0.5	Octane5	DMEA0.5	DMEA4
NMR상변화	-	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음
점도(cPs)at 25°C	9.32	8.59	5.55	8.39	5.60
TGA(T _{1/2} °C)	179°C	179°C	172°C	177°C	177°C

- [127] 표 4의 결과를 참조하면, 상기 조성물에 용매를 가하여 희석하더라도 NMR 분석 결과 화학적인 변화가 발생하지 않는 것으로 나타났다. 따라서 필요에 따라 적당한 용매를 혼합하여 사용할 수 있으며, 용매의 함량을 조절함으로써 조성물을 증착 공정에 적용하기에 적합한 점도로 조절할 수 있음을 확인하였다. 또한, TGA 분석 결과를 통해 조성물에 용매를 가하더라도 유의미한 휘발 특성의 변화는 나타내지 않는 것을 확인하였다.

- [128] 상기 조성물 및 화합물 1, 4에 대하여 TGA 및 점도를 분석한 결과는 표 5와 같다.

- [129] [표5]

샘플(조성비)	①	④	①+④ (65:35)	①+④(60:40)	①+④(55:45)	①+④(50:50)	①+④(40:60)
TGA(T _{1/2} °C)	181°C	177°C	177°C	178°C	177°C	171°C	174°C
점도(cPs)at 25°C	8.5	16.6	9.15	9.32	9.4	12.2	12.7

- [130] 표 5의 결과를 참조하면, 화합물 1 및 4로 이루어진 조성물은 조성비에 따른 TGA 분석 결과 안정적 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 조성물 형태로 사용하더라도 휘발 특성에는 영향이 없으며, 각 화합물의 휘발 온도 범위 내에서의 휘발 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한, 점도 측정 결과, 조성비의 조절을 통해 점도를 조절할 수 있는 것으로 나타났다. 또한, 혼합에 따른 부작용으로 점도가 증가되는 현상은 나타나지 않았다.

[131] 또한, 화합물 1 및 4와 이의 조성물에 대한 열안정성을 분석하였고, 각 시료에 대한 초기 순도 대비 순도 감소율을 계산하였다. 그 결과는 표 6과 같다.

[132] [표6]

샘플(조성비)	①	④	①+④(60/40)	①+④(65/35)	①+④(55/45)	①+④(50/50)	①+④(40/60)
Test 시작	0	0	0	0	0	0	0
140°C / 24hr(순도 감소율)	0.51	0.02	0.09	0.07	0.08	0.07	0.05
140°C / 48hr(순도 감소율)	1.07	0.02	0.25	0.17	0.16	0.14	0.11
160°C / 24hr(순도 감소율)	1.14	0.03	0.36	0.33	0.27	0.25	0.20
160°C / 48hr(순도 감소율)	2.90	0.03	0.68	0.67	0.62	0.54	0.38

[133] 표 6의 결과를 참조하면, 화합물 1의 경우 화합물 4에 비해 열안정성이 나쁜 것을 알 수 있다. 그러나 화합물 1과 화합물 4로 이루어진 조성물에서는 조성비에 따라 순도 감소율의 차이는 있지만, 전체적으로 순도 감소율이 줄어드는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 조성물 형태로 적용할 때 열안정성이 개선되는 효과를 확인할 수 있었다. 즉, 열안정성이 상대적으로 낮은 화합물 1의 열에너지에 대한 영향을 열안정성이 상대적으로 높은 화합물 4가 일정 부분 보상해 주기 때문에 이러한 효과가 나타나는 것으로 파악되었다.

[134] 또한, 용매 및 조성별 열안정성을 확인하기 위하여 화합물 1 및 4을 60:40의 중량비로 함유하는 조성물에 대한 평가를 실시하였다. 그 결과는 표 7과 같다.

[135] [표7]

용매(함량- wt%)	-	Octane0.5	Octane5	DMEA0.5	DMEA4
140°C / 24hr(순도 감소율)	0.07	0.08	0.07	0.05	0.05
140°C / 48hr(순도 감소율)	0.17	0.12	0.13	0.09	0.08
160°C / 24hr(순도 감소율)	0.32	0.33	0.33	0.17	0.15
160°C / 48hr(순도 감소율)	0.77	0.77	0.60	0.36	0.26

[136] 표 7의 결과를 참조하면, 140 및 160°C 조건에서 용매를 투입하기 전과 비교하면 용매의 종류와 비율에 따른 조성물의 순도 감소율을 확인할 수 있었다. 옥탄의 경우 용매의 함량에 따라 순도 감소율의 개선 효과는 명확하게 나타나지 않았지만, 안정성이 열화되지 않고 점도 조절 및 기타 목적을 위한 용매의 사용이 가능한 것을 알 수 있었다.

[137] 또한, DEMA의 경우, 용매의 함량에 따라 순도 감소율이 개선되는 것으로 나타났다. 이는 아민 용매의 경우 아민의 비공유 전자쌍에 의한 전구체의 중심 금속의 안정화에 따른 것으로 생각된다. 이러한 시험 결과를 통해 조성물과 상기 조성물의 증착 공정에 대한 최적화를 위하여 다양한 용매를 부가함으로써 조성물의 물성을 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

[138] 또한, 화합물 1 내지 5에 대한 조성별 반응성을 평가한 결과는 표 8과 같다.

[139] [표8]

샘플(조성비)	①+④ (65/35)	②+④(60/4 0)	③+④(40/6 0)	①+⑤(50/5 0)	②+⑤(80/2 0)	③+⑤(60/4 0)
육안상변화	-	-	색변화X 침전물X	색변화X 침전물X	색변화X 침전물X	색변화X 침전물X
NMR상변화	-	-	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음
반응성	-	-	반응성없 음	반응성없 음	반응성없 음	반응성없 음
TGA(T _{1/2} °C)	177.51°C	182.38°C	189.11°C	189.11°C	197.98°C	209.01°C

- [140] 표 8의 결과를 참조하면, 각 조성물에 대하여 육안 상의 색 변화가 없고 침전물이 생성되지 않는 것을 알 수 있다. 또한, NMR 분석 결과 화학 구조상의 변화가 없는 것으로 나타났다. 따라서 화합물 1 내지 5를 조합한 조성물을 안정한 상태로 사용할 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한, TGA 분석 결과, 조성물로 사용하더라도 휘발 특성에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으며, 각 화합물의 휘발 온도 범위 내에서 휘발 특성을 유지하는 것으로 나타났다.
- [141] <지르코늄 산화물 박막 및 하프늄 산화물 박막 그리고 지르코늄/하프늄 산화물 박막의 제조 및 박막 특성 분석>
- [142] 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 장비를 사용하여 화합물 1 및 4로 이루어진 조성물을 적용한 산화물 박막 증착 공정을 실시하였다. 실험에 사용한 기판은 bare Si 웨이퍼이다. 화합물 1을 전구체로 사용한 공정(비교예 1)을 통해 Zr 산화물 박막을 제조하였으며, 화합물 2를 전구체로 사용한 공정(비교예 2)을 통해 Hf 산화물 박막을 제조하였다.
- [143] 또한, 화합물 1 및 4의 조성비를 중량비로 60:40으로 한 조성물(실시예 1), 50:50으로 한 조성물(실시예 2), 40:60으로 한 조성물(실시예 3) 및 50:50의 중량비로 혼합된 화합물 1과 4의 조성물에 5 중량%의 옥탄을 용매로 혼합한 조성물(실시예 4)에 대하여 증착 공정을 수행하였다.
- [144] Zr 및 Hf 단일 산화물의 박막 형성을 위한 ALD 공정에서 소스는 bubbler type으로 투입하였으며, 증착 온도는 300°C로 하였다.
- [145] 또한, Zr/Hf 복합 산화물 박막을 증착하는 실험에서는 LDS 방식으로 ALD 공정을 실시하였고, 증착 온도는 300°C로 하였다.
- [146] 상기와 같이 ALD 공정으로 제조된 Zr 산화물 박막, Hf 산화물 박막, Zr/Hf 복합 산화물 박막에 대한 단위 성장 속도(GPC) 및 균일도(Uniformity)를 확인하였다. 그 결과는 표 9와 같다.
- [147] [표9]

	비교예1	비교예2	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4
박막종류	ZrO	HfO	Zr/HfO	Zr/HfO	Zr/HfO	Zr/HfO
GPC(Å/cycle))	0.76	0.74	0.78	0.79	0.81	0.80

- [148] 표 9의 결과를 참조하면, 조성물의 경우 단일막 증착보다는 GPC가 좀 더 높은 경향을 나타내었다. 이는 증착 공정에서 조성물을 구성하는 2성분의 상호보완적 효과로 인하여 seed 형성 촉진과 증착 단계에서의 표면 반응 면적이 촉진되기 때문으로 생각된다. 또한, 제조된 Zr 산화물 박막, Hf 산화물 박막, Zr/Hf 산화물 박막에 대한 X-선 반사측정(X-Ray Reflectivity, XRR)을 확인한 결과 막 밀도는 표 10 및 도 9와 같다.

[149] [표10]

	비교예1	비교예2	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4
박막종류	ZrO	HfO	Zr/HfO	Zr/HfO	Zr/HfO	Zr/HfO
막밀도(g/cm ²)	5.01	9.78	8.16	8.07	8.46	8.22

[150] 표 10의 결과를 참조하면, 화합물 1을 사용한 증착 공정에서는 화합물 4를 사용한 증착 공정에 비해 막 밀도가 현저하게 낮은 것을 알 수 있다. 또한, 조성물을 사용한 증착 공정에서는 조성물의 조성비에 대한 평균값보다 막밀도가 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 조성물을 사용한 증착 공정에서 얻어지는 박막이 반도체 소자를 제조하기에 충분한 막밀도를 나타내는 것을 확인하였다.

[151] 또한, 박막 형성 공정에 의해 제조된 Zr 산화물 박막, Hf 산화물 박막, Zr/Hf 산화물 박막에 대한 X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 측정된 결과는 표 11 및 도 10과 같다.

[152] [표11]

	Zr(at%)	Hf(at%)	O(at%)	C(at%)	Cl(at%)
비교예1	37	-	62	-	-
비교예2	-	41	59	-	-
실시예1	23.8	15.2	60.8	-	-
실시예2	20.2	19.4	60.2	-	-
실시예3	16	24	59.8	-	-
실시예4	19.8	19.3	60.7	-	-

[153] 표 11의 결과를 참조하면, Zr/Hf 전구체 조성물을 사용한 증착 공정에서 조성물의 Zr 및 Hf의 비율과 제조된 박막의 Zr 및 Hf의 조성이 일치하는 것으로 나타났다. 따라서 조성물의 Zr/Hf 비율을 조절하면 박막 내의 Zr/Hf 농도를 손쉽게 조절할 수 있는 것으로 나타났다. 또한, 박막 내의 C, Cl 등 기타 불순물의 함량이 모두 1at% 이하의 수준에 들어가 ALD 공정에서 불순물이 없는 순수한 박막을 제조할 수 있음을 확인하였다.

[154] 또한, 제조된 Zr 산화물 박막, Hf 산화물 박막, Zr/Hf 산화물 박막에 대한 전기화학-순환전압전류법(Cyclic Voltammetry, C-V) 측정 결과는 표 12 및 도 11과 같다.

[155] [표12]

	비교예1	비교예2	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4
박막종류	ZrO	HfO	Zr/HfO	Zr/HfO	Zr/HfO	Zr/HfO
유전상수(k)	25.7~26.6	24.4~24.7	31.2~33.7	27.3~30.1	35.2~37.8	미측정

[156] 표 12를 참조하면, Zr 산화물 박막은 26 정도의 유전율을 가지며, Hf 산화물 박막의 경우 25 정도의 유전율 값을 나타내었다. 이에 대하여, 조성물을 사용하여 얻어진 박막의 경우, 조성비에 따라 차이가 있지만, 전반적으로 30 이상의 높은 유전율을 나타내었다. 특히, 조성비가 40:60인 경우(실시예 3) 유전율이 35 이상인 것으로 나타났다. 따라서 조성물을 사용하여 박막 내의 Zr 및 Hf의 조성비를 조절하면 박막의 전체적인 유전율을 효과적으로 개선할 수 있는 것으로 나타났다.

[157] 본 발명은 상술한 바와 같이 바람직한 실시형태를 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 변형예 및 변경예는 본 발명과 첨부된 특허청구범위의 범위 내에 속하는 것으로 보아야 한다.

[158]

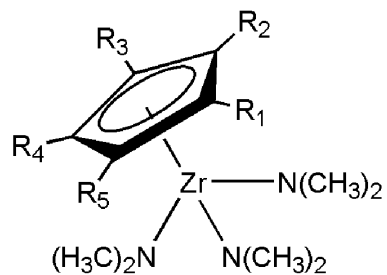
[159]

[160]

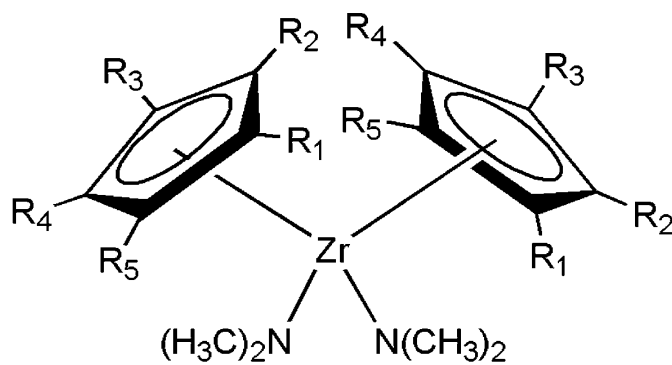
청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 어느 하나로 표시되는 지르코늄 화합물 및 하기 화학식 4 내지 화학식 6 중 어느 하나로 표시되는 하프늄 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속막 형성용 전구체 조성물.

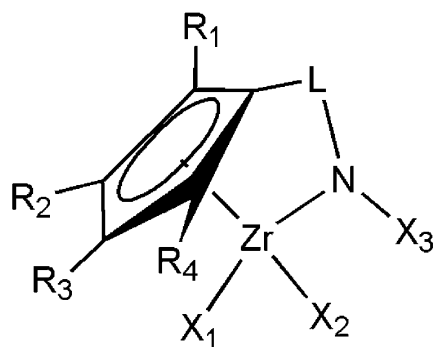
[화학식 1]



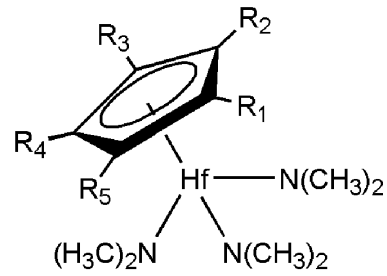
[화학식 2]



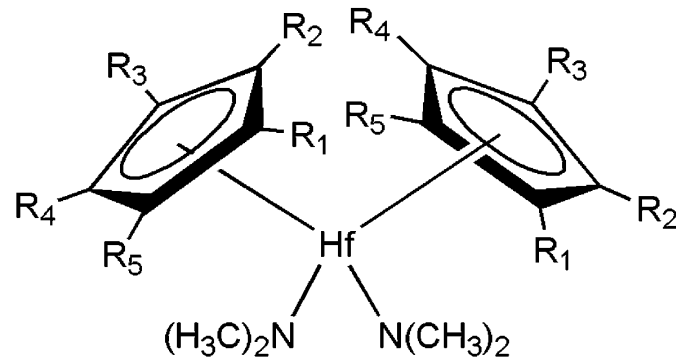
[화학식 3]



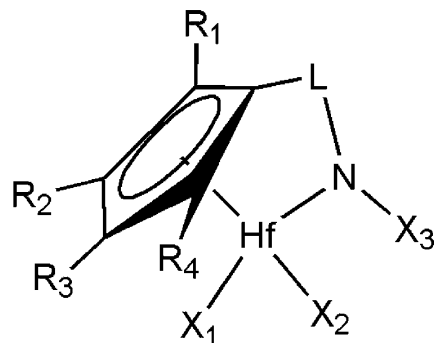
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



(상기 화학식 1 내지 6에서 R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 C_1 - C_6 의 알킬기이며, L 은 Si 또는 C_1 - C_3 의 연결기이고, X_1 내지 X_3 은 C_1 내지 C_5 의 알킬기 또는 $-NR_6R_7$ 또는 $-OR_8$ 이거나 또는 치환기를 포함하거나 포함하지 않는 사이클로펜타디에닐기이며, 이때, R_6 내지 R_8 은 각각 독립적으로 C_1 - C_6 의 알킬기이다.)

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
용매를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 금속막 형성용 전구체 조성물.

[청구항 3] 청구항 2에 있어서,
상기 용매는 C_1 - C_{16} 의 포화 또는 불포화 탄화수소, 케톤, 에테르, 글라임, 에스테르, 테트라하이드로퓨란, 3차 아민 중 어느 하나 또는 그 이상인 것을 특징으로 하는 금속막 형성용 전구체 조성물.

- [청구항 4] 청구항 2에 있어서,
상기 용매는 상기 금속막 형성용 전구체 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 99 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 금속막 형성용 전구체 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 지르코늄 화합물 및 하프늄 화합물은 0.1:99.9 내지 99.9:0.1의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 금속막 형성용 전구체 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 따른 금속막 형성용 전구체 조성물을 이용하여 기판 상에 금속막을 증착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속막 형성 방법.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서,
상기 금속막 형성용 전구체 조성물은 용매를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 금속막 형성 방법.
- [청구항 8] 청구항 6에 있어서,
상기 용매는 상기 금속막 형성용 전구체 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 99 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 금속막 형성 방법.
- [청구항 9] 청구항 6 또는 7에 있어서,
상기 금속막은 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition), 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition), 또는 증발법(Evaporation) 중 어느 하나의 방법에 의해 증착되는 것을 특징으로 하는 금속막 형성 방법.
- [청구항 10] 청구항 6 또는 7에 있어서,
상기 금속막 형성용 전구체 조성물을 상기 기판에 공급하는 전구체 조성물 전달 단계를 추가적으로 포함하며,
상기 전구체 조성물 전달 단계는 증기압을 이용하여 휘발 이송 방법, 직접 액체 주입 방법(Direct Liquid Injection), 또는 액체 이송 방법(Liquid Delivery System) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 금속막 형성 방법.
- [청구항 11] 청구항 6 또는 7에 있어서,
상기 증착은,
챔버 내에 기판을 위치하는 단계;
상기 금속막 형성용 전구체 조성물을 상기 챔버 내에 공급하는 단계;
상기 챔버 내에 반응성 기체 또는 반응성 기체의 플라즈마를 공급하는 단계;
상기 챔버 내에서 열 처리, 플라즈마 처리 및 광 조사 중 어느 하나 또는 그 이상의 수단에 의해 처리하는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속막 형성 방법.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서,
상기 반응성 기체는 수증기(H₂O), 산소(O₂), 오존(O₃), 과산화수소(H₂O₂), 수소(H₂), 암모니아(NH₃), 일산화질소(NO), 아산화질소(N₂O),

이산화질소(NO_2), 히드라진(N_2H_4), 및 실란(SiH_4) 중 어느 하나 또는 그 이상이며, 상기 반응성 기체의 플라즈마는 RF 플라즈마, DC 플라즈마, 또는 리모트(Remote) 플라즈마 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 금속막 형성 방법.

- [청구항 13] 청구항 11에 있어서,
상기 챔버 내의 증착 온도는 250 내지 400°C인 것을 특징으로 하는 금속막 형성 방법.
- [청구항 14] 청구항 6 또는 7에 있어서,
상기 지르코늄 화합물 및 hafnium 화합물은 0.1:99.9 내지 99.9:0.1의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 금속막 형성 방법.
- [청구항 15] 청구항 6 또는 7의 금속막 형성 방법에 의해 제조된 금속막을 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 소자.
- [청구항 16] 청구항 5 또는 6의 금속막 형성 방법에 의해 제조된 금속막을 포함하는 트랜지스터로서,
상기 금속막은 상기 트랜지스터의 게이트 절연층을 구성하는 것을 특징으로 하는 트랜지스터.