



(19) Korean Intellectual Property Office (KR)
(12) Official gazette of registered patents (B1)

(45) Date of public announcement December 1, 1998
(11) Registration number Patent-0156980
(24) Date of registration July 27, 1998

(51) International classification code

H01L 21/318 (January 2006)

(21) Application number: Patent 1995-017120

(22) Application date : June 23, 1995
Date of the request for examination July 27, 1998

(65) Publication number : Patent 1997-003654

(43) Date of publication : January 28, 1997

(72) Inventors:

Hyun Joo Shin

#1303-405, Mokdong Sinsigaji Apartment, 327, Sinjeong-dong, Yangcheon-gu, Seoul, Republic of Korea

Hyun Kook Shin

#1303-405, Mokdong Sinsigaji Apartment, 327, Sinjeong-dong, Yangcheon-gu, Seoul, Republic of Korea

(73) Patentees

Hyun Joo Shin

#1303-405, Mokdong Sinsigaji Apartment, 327, Sinjeong-dong, Yangcheon-gu, Seoul, Republic of Korea

Hyun Kook Shin

#1303-405, Mokdong Sinsigaji Apartment, 327, Sinjeong-dong, Yangcheon-gu, Seoul, Republic of Korea

(74) Agent

Seok Joo Kang

(77) Examiner

Kwang Seok Ko

Total number of claims: 12 claims in total

(54) Compound for the Deposition of Metal Nitride Thin Film and Deposition Method Thereof

(57) Abstract

1. Area of technology to which the invention described in the Claims belongs

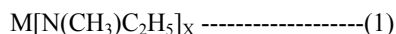
The present invention relates to the precursor compound used to deposit metal nitride thin film over a silicon substrate used as a semiconductor substrate, a method of manufacturing this compound, and a method of depositing a metal nitride thin film over a silicon substrate using this compound.

2. Technical task to be resolved by this invention

The objective of the present invention is to provide a compound which shows low vapor pressure in a thin film deposition process and is advantageous in increasing deposition speed and decreasing carbon impurity.

3. Summary of the solutions of the present invention

In the present invention, the problem described above is resolved by providing a organometallic compound defined by the following general formula (1):



In the above formula, M is selected from the metallic elements belonging to the group 3, group 4 and group 5 on the periodic table, and X is an integer between 3-5.

4. Major use of the invention

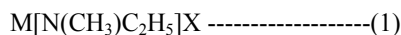
The compound of this invention is to be used to form a metal nitride thin film on a silicon substrate in the semiconductor industry.

This Facsimile Page has been artificially created from KIPO data.

Scope of Claims

Claim 1

An organometallic compound defined by the following general formula (1):



In the above formula, M is selected from the metallic elements belonging to the group 3A, group 4A, group 4B and group 5B on the periodic table, and X is an integer between 3-5.

Claim 2

The organometallic compound of the general formula (1) of the claim 1, wherein M is selected out of aluminum (Al), gallium (Ga), silicon (Si), germanium (Ge), stannum (Sn), titanium (Ti), zirconium (Zr), and tantalum (Ta).

Claim 3

The organometallic compound of the general formula (1) of the claim 2, wherein M is selected among silicon (Si), stannum (Sn), titanium (Ti), and zirconium (Zr), wherein X is 4.

Claim 4

The organometallic compound of the general formula (1) of the claim 3, wherein M is selected out of titanium (Ti) and X is 4.

Claim 5

The organometallic compound of the general formula (1) of the claim 2, wherein M is aluminum (Al) and X is 3.

Claim 6

The organometallic compound of the general formula (1) of the claim 2, wherein M is tantalum (Ta) and X is 5.

Claim 7

A method of manufacturing the organometallic compound of the general formula (1), wherein alkali metal ethyl methyl amide is manufactured by adding ethyl methyl amine to a solution with olefin base alkali metal salt molten in the same and reacting the solution, and is reacted by dropping a metal chloride belonging to group 3A, group 4A, group 4B and group 5B in a solution containing alkali metal ethyl methyl amide.

Claim 8

The method of manufacturing the organometallic compound of the general formula (1) of the claim 7, wherein the metal chloride is aluminum chloride.

Claim 9

The method of manufacturing the organometallic compound of the general formula (1) of the claim 7, wherein the metal chloride is a chloride selected out of silicon tetrachloride, tin chloride, titanium chloride, and zirconium chloride.

Claim 10

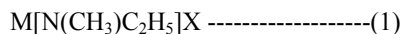
The method of manufacturing the organometallic compound of the general formula (1) of the claim 7, wherein the metal chloride is tantalum chloride.

Claim 11

The method of manufacturing the organometallic compound of the general formula (1) of one of the claims 7 to 11, wherein the olefin base metal salt is butyl butane.

Claim 12

A method of forming a metal nitride thin film by a chemical deposition method using the organometallic compound defined by the following general formula (1):



In the above formula, M is selected out of the metallic elements belonging to the group 3A, group 4A, group 4B and group 5B on the periodic table, and X is an integer between 3-5.

SPECIFICATION

[Name of invention]

Compound for the Deposition of Metal Nitride Thin Film and Deposition Method Thereof

[Detailed explanation of the invention]

The present invention relates to the provision of the precursor compound used to deposit metal nitride thin film over a silicon substrate used as a semiconductor substrate, and a method of depositing a metal nitride thin film over a silicon substrate 2 using this precursor compound.

Generally, titanium nitride (TiN) is widely used as the thin film of metal nitride, and this thin film is being used in semiconductor devices as a diffusion barrier to inhibit the junction spiking occurring at the conductor between aluminum and silicon, or, as an adhesion layer between a substrate and a tungsten thin film to be deposited in the tungsten thin film deposition process.

Until the present time, the formation of TiN thin film for such a use has been achieved by the Physical Vapor Deposition (PVD) of the sputtering type, which is widely used in the deposition of thin film.

However, the next generation semiconductor devices which are gradually becoming miniaturized like 256 MB or above memory devices (DRAM = Dynamic Random Access Memory) requires the development of a thin film formation process using a new method which is right for the miniaturization. This is because TiN thin film used in contact, via a hole, or other means, requires the deposition of a thin film of relatively even thickness regardless of the shape of a substrate but the formation of a TiN thin film of even thickness is difficult in the event of using a physical vapor deposition method (PVD method) in the next generation semiconductor devices like 256 MB level memory devices of which the aspect ratio of these holes becomes larger than 3.

Therefore, recently emphasis has been placed on the thin film deposition process using a Chemical Vapor Deposition method (CVD) which allows the formation of a thin film of even thickness regardless of the shape of a substrate. According to this trend, remarkable advancement has been made in the development of the TiN thin film deposition process technology using the organometal chemical vapor deposition (MOCVD = Metal Organic CVD) since the beginning of the 1990's.

Under the titanium nitride (TiN) thin film deposition using the chemical vapor deposition, it is widely known that the deposition is achieved as a compound called precursor of titanium chloride (TiCl_4) or titanium aminate ($\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$) is thermally decomposed in a nitrogen or ammonia (NH_3) gas atmosphere, and R refers to alkyl group herein.

The titanium nitride (TiN) thin film deposition technology using titanium chloride (TiCl_4), which is an inorganic compound, as the precursor was introduced by A. E. Van Arkel and J. H. de Boer in 1925 and has been researched and improved steadily for a long period of time over a span of 70 years.

However, the deposition process using titanium chloride (TiCl_4) as a precursor in ammonia (NH_3) gas atmosphere is showing the following problems:

First, since chlorine element included in the precursor itself infiltrates into the deposited titanium nitride (TiN) thin film sometimes causes aluminum corrosion, it ultimately has a negative impact on the reliability of the device.

Second, because the deposition is carried out at a high temperature of about 600 °C, It is difficult to use an aluminum with a low melting point that can be melt at [the] via.

Third, since such reaction by-products as $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{NH}_3)_x$ and ammonium chloride ($\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$), which are hardly volatilized, are easily generated and they are stuck to a cold area of the reaction container, they sometimes act as the cause of impurity.

Due to this type of problem, the research on the titanium nitride (TiN) thin film deposition process using titanium aminate ($\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$) instead of titanium chloride (TiCl_4) as a precursor has been conducted actively from the beginning of the 1990's.

The titanium nitride (TiN) thin film deposition process using titanium aminate ($\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$), which is an organometallic compound, as a precursor has seen a fast development recently due to the following advantages:

Because the deposition of thin film is achieved at a low temperature of 400 °C or below in this process using titanium aminate ($\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$) as a precursor, it can not only be applied easily to via using aluminum but also prevent the corrosion of aluminum caused by the chlorine, which is a problem in the process using titanium chloride (TiCl_4) in the ammonia (NH_3) gas atmosphere since titanium aminate ($\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$) used as a precursor doesn't have chlorine element in itself and thus, it has an advantage of be able to enhance the reliability of devices.

Titanium aminate ($\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$) compound, which is mainly used for the deposition of titanium nitride (TiN) thin film as described above, is tetrakis diethyl amino amino titanium ($\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$), of which R is ethyl group, and tetrakis dimethyl amino amino titanium ($\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$), of which R is methyl group, and the titanium nitride (TiN) thin film deposition process using these compounds of tetrakis diethyl amino amino titanium ($\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$) and tetrakis dimethyl amino amino titanium ($\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$) as precursors have been researched by dividing it into those cases using ammonia (NH_3) acting as reaction gas and those cases which don't use reaction gas.

In case of the former using ammonia (NH_3) as a reaction gas, titanium nitride (TiN) thin film is deposited from the trans amination reaction route, whereas in case of the latter that doesn't use the reaction gas, titanium nitride (TiN) thin film is deposited from the thermolysis reaction of the compound itself.

The titanium nitride (TiN) thin film deposition which doesn't use ammonia gas like the latter has an advantage of the simplified deposition process and equipment design compared to the former using ammonia (NH_3) as a reaction gas since it doesn't use a reaction gas, and it also provides an advantage in terms of process reproducibility compared to the former which uses ammonia (NH_3) as the reaction gas. Therefore, the electronic industrial is showing more interest in the latter process which doesn't use the reaction gas as the titanium nitride (TiN) deposition process.

As an example of the latter which doesn't use the reaction gas as described above, a titanium nitride (TiN) deposition process using tetrakis dimethyl amino amino titanium as a single precursor was developed and announced by Applied Materials, which is an equipment manufacturer, in 1992 and since then, the interest in the titanium nitride (TiN) thin film deposition using a single compound has been increase rapidly.

The titanium nitride (TiN) thin film of Applied Materials deposited a single precursor of tetrakis dimethyl amino amino titanium is known to have carbon impurity of about 27-30% within the thin film. Because a high carbon content within the thin film like this increases the electric resistance of the titanium nitride (TiN) thin film and thus, have a bad impact including the delay in the signal transmission speed of the device, various research organizations including businesses and universities are making efforts to decrease the content of carbon impurity and deposit a titanium nitride (TiN) thin film effective in its application to semiconductor devices.

As a part of the research to resolve the problems described above, the research to develop a single precursor which can substitute tetrakis dimethyl amino amino titanium is being conducted actively. For example, Tri Chemical and NTT in Japan disclosed bis(cyclopentadiene-1 titanium diazide [$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{N}_3)_2$; Cp=Cyclopentadiene] compound, and AT&T in the United States is introducing such compounds as tri [azide dimethyl amino (μ^3 -dimethyl amino) titanium] di (μ^3 -azide) $\{\text{Ti}(\text{NMe}_2)(\text{N}_3)(\mu\text{-NMe}_2)_3(\mu^3\text{-N}_3)_2\}$ as a single precursor for the deposition of titanium nitride (TiN) thin film.

However, even the titanium nitride (TiN) thin film deposited using these compounds as a single precursor contains a large amount of carbon impurity as in the case of using only tetrakis dimethyl amino amino titanium as a single precursor, and especially, it has an inherent problem of very slow deposition because the vapor pressure of the compounds is very low, and has a shortcoming of the difficulty in the reproducible delivery of a compound because the compound exists in a solid state.

This research team and Professor Jae Kap Lee at the Kookmin University jointly conducted a research using as a single precursor the tetrakis diethyl amino amino titanium ($\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$) compound which is expected to act favorably in increasing the speed of deposition and decreasing carbon impurity from a different deposition reaction route even though it shows a little lower vapor pressure compared to tetrakis dimethyl amino amino titanium ($\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$), and as a result of this research, it was found that the thin film deposited from a single precursor of tetrakis diethyl amino amino titanium ($\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$) showed a decrease of 15-25% in the content of carbon impurity and an increase in the speed of deposition as well, but in terms of depositing the thin film in an even thickness, it was found to be inferior to the use of tetrakis dimethyl amino amino titanium ($\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$).

When tetrakis diethyl amino amino titanium ($\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$) is used as a single precursor for the deposition of titanium nitride (TiN) thin film as described above, the reason why a faster speed of deposition and a lower content of carbon impurity are shown is deemed to be because of the effect on the deposition reaction route from the existence of β -hydrogen within the amide ligand of tetrakis diethyl amino amino titanium ($\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$).

When viewed on the basis of the above information, it is keenly required to develop the development of a precursor which can supplement the shortcomings of the existing single precursor in order to perform the development of titanium nitride (TiN) thin film deposition process using a chemical vapor deposition successfully, and the basic characteristics of the precursor to be developed are as follows:

First, in order that a titanium compound is to be used as a single precursor in the deposition of titanium nitride (TiN) thin film, it should be a stabilized compound in which nitrogen element forms a covalent bond with titanium;

Second, it should have characteristics at a level comparable to tetrakis dimethyl amino amino titanium tetrakis diethyl amino amino titanium, which are widely known existing precursors;

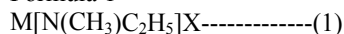
Third, the compound should facilitate the control of the delivered amount of precursor as it exists as liquid or gas with thermal stability for a reproducible deposition process; and

Fourth, it should be a compound designed to ensure that fast speed of deposition is provided and a deposition reaction route favorable in minimizing the penetration of impurity within the film is available.

As a result of conducting researches repeatedly for the development of a compound carrying the characteristics of a precursor described above, we have gotten to complete the present invention.

In the present invention, the following general formula (1) defines a precursor compound for the deposition of a new titanium compound and a number of metal nitride thin films which can satisfy the requirements of a single precursor for the deposition of titanium nitride (TiN) metal thin film described above to the maximum, incorporate the advantages of tetrakis dimethyl amino amino titanium and tetrakis diethyl amino amino titanium which have been used most widely so far.

Formula 1

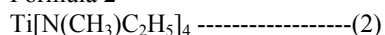


In the above formula, M refers to a metallic elements belonging to the group 3A, group 4A, group 4B and group 5B on the periodic table, and X is an integer of 3 to 5.

Out of the compounds of the above general formula (1), it is desirable to use those compounds containing the metallic elements belonging to group 3A such as aluminum (Al) and gallium (Ga), the metallic elements belonging to group 4A such as silicon (Si), germanium (Ge) and tin (Sn), and those belonging to group 4B such as titanium (Ti) and zirconium (Zr), and tantalum (Ta) belonging to group 5B as a precursor for the deposition of metal nitride thin film, and especially, titanium (Ti), which is a metallic element belonging to group 4B, is suitable to be used as a single precursor for this.

Therefore, we intend to describe the present invention mainly focusing on the compounds of the following general formula (2) which are the precursors for the deposition of titanium nitride (TiN) thin film mainly used as a diffusion barrier or an adhesion layer in semiconductor devices:

Formula 2



The compound of the above general formula (2) according to the present invention is named as tetrakis ethyl methyl amino titanium, and when the compound of the above general formula (2) is used as a precursor for the deposition of titanium nitride (TiN) thin film, the following effects are provided:

First, since it exhibits the intermediate characteristics of tetrakis dimethyl amino amino titanium and tetrakis diethyl amino amino titanium which have been widely used as the precursors for the deposition of titanium nitride (TiN) thin film, the problems caused by the two compounds can be neutralized more or less, and

Second, the development of new processes will be made possible as the scope of the choices of precursors is becoming wider.

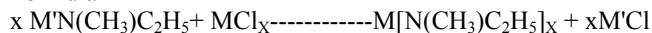
The new compounds of the above general formula (1) according to the present invention can be manufactured through the following manufacturing process, and since the degeneration caused by the contact with air should be prevented throughout the entire process, it should be conducted under the flow of such inert gas as nitrogen or argon gas.

The compound of the general formula (1) can be made easily by manufacturing the alkali metal ethyl methyl amide by adding ethyl methyl amine to a solution with an olefin base alkali metal salt such as butyllithium molten in it and reacting the solution, and by dropping a metal chloride belonging to group 3 - group 5 in a solution containing alkali metal ethyl methyl amide as defined in the above general formula (1) and reacting the solution.

Formula 3



Formula 4



M and X in the above reaction formula are the same as in the above general formula (1) and M' refers to alkali metal.

With regard to the method of manufacturing the compound of the present invention, more detailed explanations are provided with embodiments.

[Embodiment 1]

Synthesis of $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$

White lithium ethyl methyl amide suspension is generated by slowly dropping 72 g (1.2 mole) of ethyl methyl amine in nucleic acid solution of -78°C with 77 g (1.2 mole) of butyllithium molten in it under the flow of nitrogen gas and stirring the solution and it keeps being stirred at room temperature until butane gas is not generated any more. If butane gas is not generated any more, a dark brown mixture including tetrakis ethyl methyl amino titanium is generated by slowly dropping 57 g (0.3 mole) of titanium chloride at -78°C and it keeps being stirred at room temperature for five hours from the point of time at which no further increase in temperature does not occur for the completion of reaction.

In order to separate tetrakis ethyl methyl amino titanium from the mixture containing tetrakis ethyl methyl amino titanium of the present invention which has been done with the reaction, the mixture is left still for 24 hours and subsequently, dark brown supernatant is separated carefully from the deposit and is filtered under the flow of nitrogen, from which brown filtrate is obtained.

Nucleic acid of a volume sufficient for rinsing is added again to the deposit left after removing supernatant and the solution is stirred for an hour and the floating matters are deposited for a day. Supernatant is separated and filtered as before and the filtrate is added to the initial filtrate.

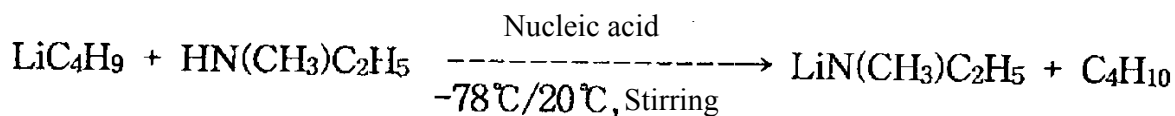
When all volatile materials are removed from the filtrate using 30°C vacuum, dark brown liquid is obtained.

When the dried dark brown filtrate is distilled using vacuum (10^{-2} torr) at 90°C , orange colored distillate is collected in a container cooled down by liquid nitrogen and if the orange colored first refined solution is refined at 60°C using the same method, 45 g of yellow tetrakis ethyl methyl amino titanium solution is obtained.

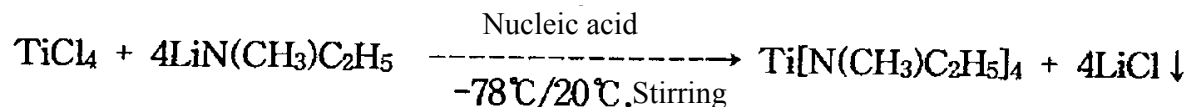
As a result of checking the synthesized tetrakis ethyl methyl amino titanium by a hydrogen nuclear magnetic resonance analysis, the analysis data and observed physical properties are as shown in the following Table 1 and it was found that the material generated was tetrakis ethyl methyl amino titanium.

When this embodiment is expressed in a reaction formula, it is by the following reaction path:

Reaction Formula 1



Reaction Formula 2



[Embodiment 2]

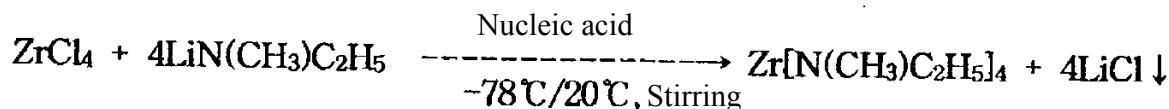
Synthesis of $\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$

White lithium ethyl methyl amide suspension buffer is produced using the same method with that of Embodiment 1 above, and the suspension suspended with the produced lithium ethyl methyl amide is added to the nucleic acid suspension suspended with 70.2 g of zirconium chloride slowly using a Teflon tube and the reaction is conducted using the same method with that of Embodiment 1.

The mixture was changed into a yellow solution when zirconium chloride was added, and when the dark yellow dried filtrate was distilled for the first time as in Embodiment 1, 79.8 g of yellow tetrakis ethyl methyl amino zirconium solution could be obtained.

As a result of checking the obtained compound by a hydrogen nuclear magnetic resonance analysis, the analysis data and observed physical properties are as shown in the following Table 1 and it was found that the material generated was tetrakis ethyl methyl amino zirconium.

Reaction Formula 3



[Embodiment 3]

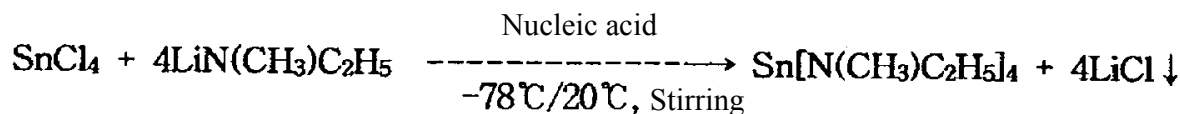
Synthesis of $\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$

1.2 mole of white lithium ethyl methyl amide was produced using the same method with that of the above Embodiment 1, and the process was conducted using the same method with that of Embodiment 1 while using 78.3 g (0.3 mole) of tin chloride (SnCl_4).

When tin chloride was added, the mixture was changed into light ivory and was changed into yellow after the completion of the reaction following the stirring for 10 hours, and 78.6 g of yellow liquid could be obtained after drying the filtrate.

As a result of checking the obtained liquid by a hydrogen nuclear magnetic resonance analysis, the analysis data and observed physical properties are as shown in the following Table 1 and it was found that the material generated was tetrakis ethyl methyl amino tin.

Reaction Formula 4

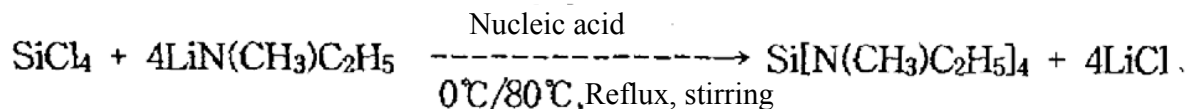


[Embodiment 4]

Synthesis of $\text{Sn}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$

White lithium ethyl methyl amide was produced using the same method with that of Embodiment 1 above, and yellow filtrate was obtained by adding 50.9 g of silicon tetrachloride (SiCl_4) slowly as drops while sufficiently cooling down the produced lithium ethyl methyl amide suspension with ice, heating it for reflux for 48 hours and filtering it under the flow of nitrogen. When it was distilled at 100°C vacuum after removing all volatile materials from the filtrate using vacuum (10^{-2} torr) at 40°C , 68.5 g of colorless liquid $\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$ was obtained. As a result of checking the synthesized compound by a hydrogen nuclear magnetic resonance analysis, the analysis data and observed physical properties are as shown in the following Table 1a and it was found that the material generated was tetrakis ethyl methyl amino silicon.

Reaction Formula 5



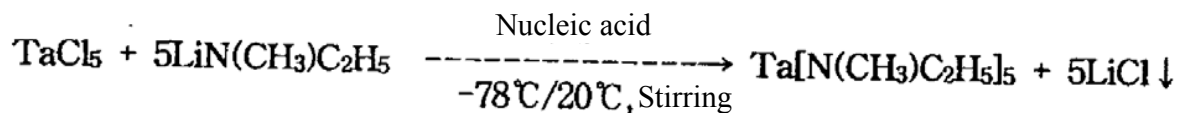
[Embodiment 5]

Synthesis of $\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$

White lithium ethyl methyl amide solution is produced using the same method with that of Embodiment 1 above, and the suspension suspended with the produced lithium ethyl methyl amide was added to the nucleic acid suspension suspended with 80 g of tantalum chloride (TaCl_5) slowly using a teflon tube and the reaction was conducted using the same method with that of Embodiment 1, which produced orange filtrate. When all volatile materials were removed from the filtrate using vacuum (10^{-2} torr) at room temperature, reddish brown viscous liquid was obtained, and 72 g of reddish brown solid was obtained by adding an appropriate amount of nucleic acid to that again and drying the filtrate using vacuum after filtering it.

As a result of conducting a hydrogen nuclear magnetic resonance analysis for the synthesized compound, it was found that the synthesized material was pentakis ethyl methyl amino tantalum and the analysis data and observed physical properties are as shown in the following Table 1.

Reaction Formula 6

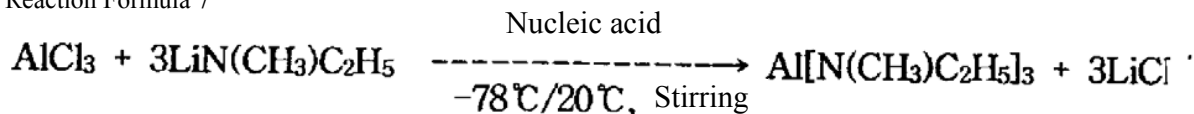


[Embodiment 6]

White lithium ethyl methyl amide suspension buffer was produced using the same method with that of Embodiment 1 above, and 70 g of beige viscous liquid was obtained by proceeding with the reaction using the same method with that of Embodiment 1, while dropping it slowly in nucleic acid solution suspended with 50 mg of aluminum chloride (AlCl_3), and drying the filtrate.

As a result of conducting a hydrogen nuclear magnetic resonance analysis for the synthesized compound, it was found that the synthesized material was tris ethyl methyl amino aluminum and the analysis data and observed physical properties are as shown in the following Table 1.

Reaction Formula 7



	Compound	Phase (18 °C)	Color	Nuclear magnetic resonance
Embodiment 1	Ti[N(CH₃)C₂H₅]₄	Liquid	Yellow	¹ H C ₆ D ₆ δ1.10(t, 3H); δ3.11(s, 3H); δ3.44(q, 2H)
Embodiment 2	Zr[N(CH₃)C₂H₅]₄	Liquid	Yellow	¹ H C ₆ D ₆ δ1.17(t, 3H); δ3.00(s, 3H); δ3.25(q, 2H)
Embodiment 3	Sn[N(CH₃)C₂H₅]₄	Liquid	Colorless	¹ H C ₆ D ₆ δ0.99(t, 3H); δ2.44(s, 3H); δ2.80(q, 2H)
Embodiment 4	Si[N(CH₃)C₂H₅]₄	Liquid	Yellow	¹ H C ₆ D ₆ δ1.13(t, 3H); δ2.79(s, 3H); δ3.06(q, 2H)
Embodiment 5	Ta[N(CH₃)C₂H₅]₅	Solid	Yellowish brown	¹ H C ₆ D ₆ δ1.13(t, 3H); δ3.25(s, 3H); δ3.56(q, 2H)
Embodiment 6	Al[N(CH₃)C₂H₅]₃	Sticky liquid	Gold and white	¹ H C ₆ D ₆ δ1.25(t, 3H); δ2.76(s, 3H); δ3.10(q, 2H)

The deposition test of titanium nitride (TiN) thin film was conducted using the tetrakis ethyl methyl amino titanium produced from Embodiment 1 from the compounds that were produced by the manufacturing method of the present invention.

[Experimental example 1]

The tetrakis ethyl methyl amino titanium (Ti[N(CH₃)CH₃]) synthesized from Embodiment 1 was used as the precursor, argon (Ar) with the flow velocity of 100 to 600 sccm as the delivery gas, and ammonia (NH₃) as the reaction gas, the substrate used was a silicon substrate with the temperature of 250 °C - 400 °C, tetrakis ethyl methyl amino titanium which was the precursor was heated to 55 °C - 80 °C and supplied to control the inflow volume of precursor delivered into the reactor, and the delivery tube of the precursor and the reactor wall were heated at 80°C - 85°C in order to prevent the condensation of evaporated precursor.

[Experimental example 2]

Titanium nitride (TiN) thin film was deposited under the same condition as in the Experimental Example 1, but reaction gas was not used.

AES (Auger Electron Spectroscopy) was used to analyze the composition of deposited thin film, and SEM (Scanning Electron Microscopy) was used for surface analysis.

The thin film deposited using ammonia as the reaction gas was golden colored, however, it was green when reaction gas was not used and there was a single precursor. It was found that when ammonia (NH₃) gas was used as the reaction gas, the thin film contained less than 1% of carbon, and less than 3% of oxygen.

The green thin film, which was deposited by a single precursor without using reaction gas, was a thin film with a pillar structure which had about 15 - 20% of carbon (C), and about 5 - 10% of oxygen (O).

As indicated by the above results, the contents of carbon and oxygen within titanium nitride (TiN) thin film are decreased when the compound of the present invention, tetrakis ethyl methyl amino titanium, is used, as compared to when the existing compound of tetrakis diethyl amino amino titanium or tetrakis dimethyl amino amino titanium is used.

City of New York, State of New York, County of New York

I, Angela Lo, hereby certify under penalty of perjury that the document KR0156980B1 is, to the best of my knowledge and belief, a true and accurate translation from Korean into English.



Angela Lo, Project Assistant

Sworn to before me this
December 21, 2016



Signature, Notary Public



Stamp, Notary Public

LANGUAGE AND TECHNOLOGY SOLUTIONS FOR GLOBAL BUSINESS

THREE PARK AVENUE, 39TH FLOOR, NEW YORK, NY 10016 | T 212.689.5555 | F 212.689.1059 | WWW.TRANSPERFECT.COM
OFFICES IN 90 CITIES WORLDWIDE



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자
(11) 등록번호
(24) 등록일자

1998년12월01일
특0156980
1998년07월27일

(51) 국제분류코드 H01L 21/318 (2006.01)	(72) 발명자 신현주 서울시 양천구 신정동 327번지 목동 신시가지아파트 1303-405, 대한민국
(21) 출원번호 특1995-017120	(73) 특허권자 신현주 서울시 양천구 신정동 327번지 목동 신시가지아파트 1303-405, 대한민국
(22) 출원일자 심사청구일자 1995년06월23일 1998년07월27일	(74) 대리인 강석주
(65) 공개번호 특1997-003654	(77) 심사관 고광석
(43) 공개일자 1997년01월28일	

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 질화금속 박막증착용 화합물 및 그를 이용한 증착방법

(57) 요 약

1. 청구범위에 기재된 발명이 속하는 기술분야

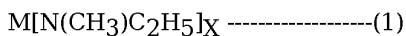
본 발명은 반도체 기판으로 사용되는 실리콘 기판위에 질화금속 박막을 증착시키는데 사용되는 전구체 화합물과 그 화합물의 제조방법 및 그 화합물을 이용하여 실리콘 기판에 질화금속 박막을 증착시키는 방법에 관한 것이다.

2. 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제

본 발명은 박막의 증착공정에서 낮은 증기압을 나타내고, 증착 속도의 증가 및 탄소 불순물 감소시키고자 하는데 유리한 화합물을 제공하고자 하는 것이다.

3. 발명의 해결방법의 요지

본 발명에서는 하기의 일반식(1)로 정의되는 유기금속 화합물을 제 공함으로써 상기와 같은 문제점을 해결한 것이다.



상기식에서 M은 주기율표상의 3족, 4족, 5족에 속하는 금속원소 중에서 선택되며, X는 3내지 5의 정수이다.

4. 발명의 중요한 용도

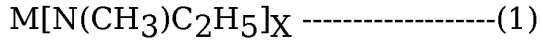
본 발명의 화합물은 반도체 산업에서 실리콘 기판상에 질화금속박막을 형성시키는데 이용되는 것이다.

This Facsimile Page has been artificially created from KIPO data.

청구의 범위

청구항 1

하기의 일반식(1)로 정의되는 유기금속 화합물



상기식에서 M은 주기율표상의 3A족, 4A족, 4B족, 5B족에 속하는 금속원소중에서 선택되며, X는 3 내지 5의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, M이 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 규소(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 탄탈륨(Ta) 중에서 선택됨을 특징으로 하는 일반식(1)의 유기금속화합물.

청구항 3

제2항에 있어서, M이 규소(Si), 주석(Sn), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr) 중에서 선택되고, X가 4인 것을 특징으로 하는 일반식(1)의 유기금속화합물.

청구항 4

제3항에 있어서, M이 티타늄(Ti) 중에서 선택되고 X가 4인 것을 특징으로 하는 일반식(1)의 유기금속화합물.

청구항 5

제2항에 있어서, M이 알루미늄(Al)이고, X가 3인 것을 특징으로 하는 일반식(1)의 유기금속 화합물.

청구항 6

제2항에 있어서, M이 탄탈륨(Ta)이고, X가 5인 것을 특징으로 하는 일반식(1)의 유기금속 화합물.

청구항 7

올레핀계의 알칼리금속염이 녹아 있는 용액에 에틸메틸아민을 첨가하여 반응시켜 알칼리금속에틸메틸아미드를 제조하고, 알칼리금속에틸메틸아미드를 함유하는 용액에 제3A족, 제4A족, 제4B족, 제5B족에 속하는 금속의 염화물을 적가하여 반응시킴을 특징으로 하는 일반식(1)의 유기금속 화합물의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 금속의 염화물이 염화알루미늄인 것을 특징으로 하는 일반식 (1)의 유기금속 화합물의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 금속의 염화물이 사염화규소, 염화주석, 염화티탄, 염화지르코늄 중에서 선택된 염화물인 것을 특징으로 하는 일반식(1)의 유기금속 화합물의 제조방법.

청구항 10

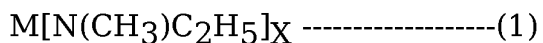
제7항에 있어서, 금속의 염화물이 염화탄탈륨인 것을 특징으로 하는 일반식(1)의 유기금속 화합물의 제조방법.

청구항 11

제7항 내지 제11항 중 어느 한항에 있어서, 올레핀계금속염이 부틸부탄인 것을 특징으로 하는 일반식(1)의 유기금속 화합물의 제조방법.

청구항 12

하기의 일반식(1)로 정의되는 유기금속 화합물을 사용하여 화학증착방법에 의하여 질화금속 박막을 형성시키는 방법.



상기식에서 M은 주기율표상의 3A족, 4A족, 4B족 및 5B족에 속하는 금속원소 중에서 선택되며, X는 3 내지 5의 정수이다.

명세서

[발명의 명칭]

질화금속 박막증착용 화합물 및 그를 이용한 증착방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 반도체 기판으로 사용되는 실리콘기판위에 질화금속 박막을 증착시키는데 사용되는 전구체 화합물의 제공과 그 전구체 화합물을 이용하여 실리콘기 2에 질화금속 박막을 증착시키는 방법에 관한 것이다.

질화금속의 박막으로는 일반적으로 질화티타늄(TiN)이 많이 이용되고 있으며, 이러한 박막은 알루미늄과 실리콘 접촉부에서 발생하는 연합스파이킹(junction spiking)을 억제하기 위한 확산 방지막(diffusion barrier)으로서 또는 텅스텐 박막 증착 공정시 기판(substrate)과 증착되는 텅스텐 박막 사이의 접착층(adhesion layer)으로서 반도체 소자에 사용되고 있다.

이와 같은 용도의 TiN 박막 형성은 현재까지는 박막 증착에 널리 사용되고 있는 스퍼터링(sputtering) 방식의 물리적 증착(PVD: Physical Vapor Deposition)에 의해 이루어져 왔다.

그러나 256 메가급 이상의 기억소자(DRAM=Dynamic Random Access Memory)와 같이 점차 미세화 되어가는 차세대 반도체 소자에서는 미세화에 적합한 새로운 방법의 박막 형성 공정 개발이 절실히 요구되고 있다. 그 이유로는 접촉(contact)이나 비아(via) 홀(hole) 등에 사용되는 TiN 박막은 기판의 모양에 관계없이 비교적 균등한 두께의 박막 증착이 요구되는데 이들 홀(hole)의 종횡비(aspect ratio)가 3 이상으로 커지는 256 메가급 기억소자와 같은 차세대 반도체 소자에 있어서는 물리적 증착법(PVD 법)을 사용시 균등한 두께의 TiN 박막 형성이 어렵기 때문이다.

이에 따라 최근들어 기판의 형태에 관계없이 균등한 두께의 박막 형성이 가능한 화학적 증착법(CVD: Chemical Vapor Deposition)을 사용하는 박막 증착 공정의 개발이 강조되고 있다. 이와 같은 추세에 따라 1990년대에 들어서면서 유기 금속 화학 증착(MOCVD=Metal Organic CVD)법을 사용한 TiN 박막 증착 공정 기술 개발은 괄목할만한 수준으로 발전되어 왔다.

화학 증착법을 사용한 질화티타늄(TiN) 박막 증착은 전구체(precursor)라 불리우는 화합물 염화티타늄($TiCl_4$) 또는 티탄아미네이트($Ti(NR_2)_4$)가 질소 또는 암모니아(NH_3) 가스 분위기에서 열분해 하여 증착되는 것으로 널리 알려져 있으며, 여기서 R은 알킬기를 의미한다.

무기 화합물인 염화티타늄($TiCl_4$)를 전구체로서 사용하는 질화티타늄(TiN) 박막 증착 기술은 1925년에 A.E.Van Arkel과 J.H. de Boer에 의해 소개된 이후 현재에 이르는 70년이란 오랜 시간동안 꾸준한 연구와 발전을 이루어 왔다.

그러나 암모니아(NH_3)가스 분위기하에서 염화티타늄($TiCl_4$)를 전구체로 사용하는 증착 공정은 다음과 같은 문제점들을 보여주고 있다.

첫째로, 전구체 자체에 포함된 염소 원소가 때때로 증착된 질화티타늄(TiN) 박막내로 침투되어 알루미늄의 부식(aluminum corrosion)을 유발함으로써 결국, 소자의 신뢰도에 나쁜 영향을 주는 문제점을 보여준다.

둘째로, 증착온도가 $600^{\circ}C$ 정도의 고온에서 이루어지기 때문에 비아(via)에 녹는 점이 낮은 알루미늄의 사용을 어렵게 한다.

셋째로, 증착 공정중 $\text{TiCl}_4:(\text{NH}_3)_x$ 및 염화암모늄(NH_4^+Cl^-)과 같은 휘발이 어려운 반응 부산물이 쉽게 생성되어 이들이 반응 용기의 차가운 부분에 침착됨으로써 추후 불순물의 원인으로 작용하기도 한다.

이와 같은 문제점들 때문에 90년대에 들어오면서 염화티탄(TiCl_4)을 대신하여 티탄아미네이트($\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$)를 전구체로 사용하는 질화티탄(TiN)박막의 증착 공정에 관한 연구가 보다 활성화되기 시작했다.

유기 금속 화합물인 티탄아미네이트($\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$)를 전구체로 사용하는 질화티탄(TiN)박막의 증착 공정은 다음과 같은 장점 때문에 최근들어 급속한 발전을 이루고 있다.

전구체 티탄아미네이트($\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$)를 사용하는 이 공정은 400°C 이하의 낮은 온도에서 박막 증착이 이루어지기 때문에 알루미늄을 사용하는 비아(via)에도 적용이 용이할 뿐만 아니라, 또한 전구체인 티탄아미네이트($\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$) 자체에 염소원소가 존재하지 않기 때문에 암모니아(NH_3)가스 분위기하에서 염화티탄(TiCl_4)을 전구체로서 사용하는 공정에서 문제가 되는 염소로 인한 알루미늄의 부식을 방지할 수 있어 소자의 신뢰도를 향상시킬 수 있는 장점을 지니고 있다.

이와 같은 질화티탄(TiN)박막의 증착에 주로 사용되어지는 티탄아미네이트($\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$) 화합물은 R이 에틸기인 테트라키스 디에틸아미노 티탄($\text{Ti}(\text{Net}_2)_4$)과 R이 메틸기인 테트라키스 디메틸아미노 티탄($\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$)이고, 이와같은 화합물 테트라키스 디에틸아미노 티탄($\text{Ti}(\text{Net}_2)_4$)과 테트라키스 디메틸아미노 티탄($\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$)을 전구체로 사용하는 질화티탄(TiN) 박막의 증착 공정은 반응 가스로 작용하는 암모니아(NH_3)를 사용하는 경우와 반응 가스를 사용하지 않은 경우로 나뉘어 연구되어 왔다.

반응가스로서 암모니아(NH_3)를 사용하는 전자의 경우는 아민전이(trans amination)반응 경로로부터 질화티탄(TiN) 박막이 증착되고, 반응가스를 사용하지 않는 후자의 경우는 화합물 자체의 열분해 반응으로부터 질화티탄(TiN) 박막이 증착된다.

후자의 경우와 같이 암모니아 가스를 사용하지 않은 질화티탄(TiN)박막의 증착은 반응 가스를 사용하지 않는 관계로 해서 반응 가스로서 암모니아(NH_3)를 사용하는 전자의 경우에 비하여 증착 공정 및 장비 설계의 단순화를 이룰 수 있는 장점을 지니고 있고, 또 공정 재현성의 측면에서 반응 가스로서 암모니아(NH_3)를 사용하는 전자의 경우에 비하여 보다 유리한 이점을 제공하여 주는 관계로 전자 산업에서는 질화티탄(TiN)의 증착 공정으로서 반응가스를 사용하지 않는 후자의 공정에 대해 보다 많은 관심을 보이고 있다.

이와 같이 반응가스를 사용하지 않는 후자의 예로서 테트라키스 디메틸아미노 티탄만을 단일 전구체로 하는 질화티탄(TiN)의 증착 공정이 1992년 장비 제조 회사인 어플라이드 머티리얼(Applied Materials)사에 의해 개발되고 발표됨으로서 단일 화합물을 사용하는 질화티탄(TiN)박막의 증착에 대한 관심도가 급증하고 있는 실정이다.

단일 전구체인 테트라키스 디메틸아미노 티탄만을 사용하여 증착된 어플라이드 머티리얼사의 질화티탄(TiN)박막은 탄소 불순물이 막내에 약 27~30% 정도 존재하는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 박막내 높은 탄소 함량은 질화티탄(TiN) 박막의 전기 저항도를 높아지게 함으로써 소자의 신호 전달속도를 지연시키는 나쁜 영향을 주기 때문에 탄소 불순물의 함량을 감소시키고, 또 반도체 소자에 적용하는데 효과적인 질화티탄(TiN) 박막을 증착시키기 위한 노력이 기업, 대학 등의 여러 연구 기관에서 진행되고 있다.

상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 연구의 일환으로 테트라키스 디메틸아미노 티탄을 대신할 수 있는 단일 전구체의 개발 연구가 활발히 진행되고 있으며, 그 일례로서 일본의 트라이케미칼(Tri Chemical)사와 NTT사 에서는 비스사이클로 펜타디엔일 티타늄 디아자이드 $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{N}_3)_2]$; $\text{Cp}=\text{Cyclopentadiene}$ 화합물을 공지하였으며, 미국의 AT T사는 트리[아자이드 디메틸아미노(μ^3 -디메틸아미노) 티타늄] 디(μ^3 -아자이드) $\{[\text{Ti}(\text{NMe}_2)(\text{N}_3)(\mu\text{-NMe}_2)]_3(\mu^3\text{-N}_3)_2\}$ 와 같은 화합물을 질화티탄(TiN) 박막 증착용 단일 전구체로서 소개하고 있다.

그러나 이들 화합물을 단일 전구체로 사용하여 증착된 질화티탄(TiN)박막에서도 단일 전구체로서 테트라키스 디메틸아미노 티탄 만을 사용한 경우와 마찬가지로 많은 양의 탄소 불순물을 함유하고 있으며, 특히, 화합물의 증기압이 매우 낮기 때문에 증착 속도가 느리다고 하는 문제점을 내포하고 있고, 화합물이 고체상태로 존재하기 때문에 재현성 있는 화합물의 전달이 어렵다는 단점을 보여주고 있다.

테트라키스 디메틸아미노 티탄($\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$)에 비하여 다소 낮은 증기압을 나타내지만 상이한 증착 반응 경로로부터 증착 속도의 증가 및 탄소 불순물 감소에 유리하게 작용할 것으로 예상되는 화합물로서 테트라키스 디에틸아미노 티탄($\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$)을 단일 전구체로 사용한 연구가 본 연구팀과 공동으로 국민대학교의 이재갑 교수팀에 의해 진행된 바 있으며, 그 연구 결과 단일 전구체 테트라키스 디에틸아미노 티탄($\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$)으로부터 증착된 박막은 탄소 불순물의 함량이 15~25%로 감소함을 알 수 있었으며, 증착 속도에 있어서도 증가함을 알 수 있었으나, 박막을 균등한 두께로 증착하는 측면에서는 테트라키스 디메틸아미노 티탄($\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$)을 사용한 경우에 비해 열세함을 나타냈다.

상기에서와 같이 테트라키스 디에틸아미노 티탄($\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$)을 질화티탄(TiN)박막증착의 단일 전구체로 사용할 때 빠른 증착 속도와 낮은 탄소 불순물 함량을 나타내는 이유는 테트라키스 디에틸아미노 티탄($\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$)의 아미드(amide)리간드 내에 베타 수소(β -hydrogen)의 존재로부터 발생하는 증착 반응 경로에 대한 영향일 것이라 생각된다.

상기의 내용을 토대로 하여 볼 때, 화학 증착법을 이용한 질화티탄(TiN)박막의 증착 공정 개발을 성공적으로 수행하기 위하여는 기존하는 단일 전구체의 단점들을 보완하여 줄 수 있는 전구체의 개발이 절실히 요구되는 것이며, 개발되어야 할 전구체의 기본적인 특성은

첫째로, 티타늄 화합물이 질화티탄(TiN)박막의 증착에 단일 전구체로 사용되기 위해서는 질소 원소가 티타늄과 공유 결합을 이루는 안정화된 화합물 이어야 하며,

둘째로, 기존의 널리 알려진 전구체인 테트라키스 디메틸아미노 티탄 또는 테트라키스 디에틸아미노 티탄에 비교될 수 있는 정도의 특성을 지녀야 하고,

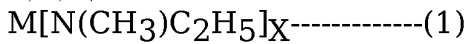
셋째로, 재현성 있는 증착 공정을 위하여 화합물은 열적 안정성을 갖는 액체 또는 기체로 존재함으로 전구체의 전달량 조절을 용이하게 하여 주어야 하고,

넷째로는, 빠른 증착 속도를 보이고, 불순물의 막내 침투를 최소화 하기에 유리한 증착 반응 경로를 가질 수 있도록 설계된 화합물이어야 할 것이다.

본 발명자는 상기와 같은 전구체의 특성을 지니는 화합물의 개발에 대하여 연구를 거듭한 결과 본 발명을 완성하게 된 것이다.

본 발명은 상기의 질화티탄(TiN) 금속 박막의 증착을 위한 단일 전구체의 요구 조건을 최대한 만족시키며 지금까지 단일 전구체로서 가장 널리 사용되어온 테트라키스 디메틸아미노 티탄과 테트라키스 디에틸아미노 티탄의 장점을 포괄하고 단점을 최대한으로 보완할 수 있는 새로운 티탄화합물과 여러 질화금속 박막증착을 위한 전구체 화합물로서 하기의 일반식(1)로 정의되는 것이다.

화학식 1

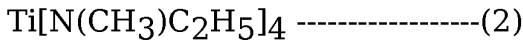


상기식에서 M은 주기율표상의 3A족, 4A족, 4B, 5B족에 속하는 금속원소를 의미하고, X는 3 내지 5의 정수이다.

상기 일반식(1)의 화합물중에서도 제3A족에 속하는 금속원소인 알루미늄(A1), 갈륨(Ga), 제4A족에 속하는 금속원소인 규소(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 제4B족에 속하는 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 제5B족에 속하는 탄탈륨(Ta)을 함유하는 화합물이 질화금속 박막의 증착을 위한 전구체로 사용이 바람직하며, 제4B족에 속하는 금속원소인 티타늄(Ti)을 함유하는 화합물이 특히 이를 위한 단일 전구체로 사용이 적합하다.

따라서 반도체 소자에 있어서 확산 방지막으로 혹은 접착막(adhesion layer)으로 주로 사용되고 있는 질화티탄(TiN) 박막의 증착용 전구체인 하기의 일반식(2)의 화합물을 중심으로 하여 본 발명을 기술하고자 한다.

화학식 2



본 발명에 의한 상기 일반식(2)의 화합물은 테트라키스 에틸 메틸 아미노 티타늄으로 명명되는 것으로서 상기의 일반식(2)의 화합물을 질화티탄(TiN)박막의 증착에 전구체로 사용하는데 있어서 효과로는

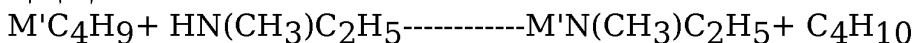
첫째, 질화티탄(TiN) 박막 증착용 전구체로 널리 사용되어온 테트라키스 디메틸아미노 티탄과 테트라키스 디에틸아미노 티탄의 중간적 특성을 나타냄으로써 두 화합물로부터 발생하는 문제점들을 다소 중화시킬 수 있으며,

둘째, 전구체의 선택폭을 확장시킴으로써 새로운 공정 개발을 가능하게 할 것이다.

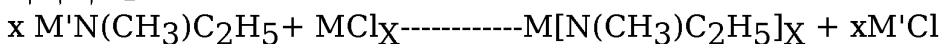
본 발명의 상기 일반식(1)의 새로운 화합물들은 다음과 같은 제조 과정을 거쳐 제조될 수 있으며, 반응의 전과정에서 공기와와의 접촉에 의한 변질을 방지하여야 하므로 불활성기체인 질소 또는 아르곤 가스의 기류하에서 실시되어야 한다.

올레핀계 금속염인 부틸리튬 등의 알칼리금속염이 녹아 있는 용액에 에틸메틸아민을 첨가하여 반응시켜 알칼리금속에틸메틸아미드를 제조하고, 알칼리금속에틸메틸아미드를 함유하는 용액에 상기의 일반식(1)에서 정의한 바와 같은 제3족내지 제5족에 속하는 금속의 염화물을 적가하여 반응 시키면 일반식(1)의 화합물은 용이하게 제조될 수 있다.

화학식 3



화학식 4



상기 반응식에서 M과 X는 상기 일반식(1)에서와 같으며, M'는 알칼리금속을 의미한다.

본 발명의 화합물의 제조방법에 대하여 실시예로서 좀더 상세하게 설명하기로 한다.

[실시예 1]

Ti[N(CH₃)C₂H₅]₄의 합성

부틸리튬 77g(1.2몰)이 녹아 있는 -78°C의 헥산 용액에 질소기류하에서 에틸메틸아민 72g(1.2몰)을 서서히 적가하면서 교반하여 백색의 리튬 에틸 메틸 아미드를 부유물을 생성시키고 부탄가스의 생성이 더 이상 발생하지 않을 때까지 실온에서 계속하여 교반하여 준다. 더 이상의 부탄가스의 생성이 없으면 -78°C에서 57g(0.3몰)의 염화티타늄을 서서히 적가하면서 교반하여 테트라키스 에틸 메틸 아미노 티타늄을 포함하는 짙은 갈색의 혼합물을 생성시키고 더 이상의 온도상승이 일어나지 않는 시점으로부터 반응의 완료를 위하여 5시간동안 상온에서 계속하여 교반하여 준다.

반응이 완료된 본 발명의 테트라키스 에틸 메틸 아미노 티타늄을 함유하는 혼합물로 부터 테트라키스 에틸 메틸 아미노 티타늄을 분리하기 위하여, 혼합물을 24시간동안 정치시킨 후, 짙은 갈색의 상등액을 침전물로부터 조심스럽게 분리하여 질소 기류하에서 여과시키면 갈색의 여과액을 얻게 된다.

상등액을 제거하고 남은 침전물에 다시 헥스에 충분한 양의 헥산을 더하여 1시간 교반한 후 하루에 걸쳐 부유물을 침전시키고 전과 같이 상등액을 분리, 여과하여 처음의 여과액과 합한다.

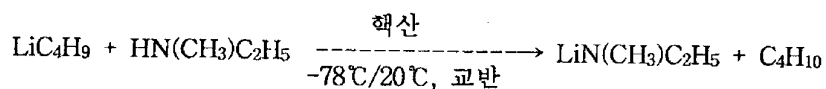
여과액은 30°C 진공을 이용하여 휘발이 가능한 모든 물질을 제거하면 짙은 갈색의 액체를 얻게 된다.

건조된 짙은 갈색 여과액을 90°C에서 진공(10⁻² torr)을 이용하여 증류하면 액화질소로 냉각된 용기에 오렌지색의 증류액을 얻고, 오렌지색의 1차 정제액을 60°C에서 같은 방법으로 정제하면 노란색의 테트라키스 에틸 메틸 아미노 티타늄 액체 45g을 얻는다.

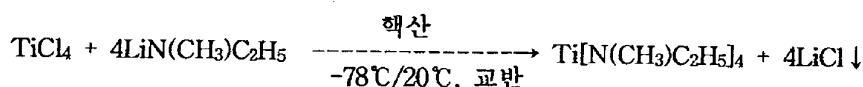
합성된 테트라키스 에틸 메틸 아미노 티타늄을 수소 핵자기 공명 분석에 의해 확인한 결과 분석 자료 및 관측된 물리적 특성은 아래 표1과 같은 것으로 생성된 물질이 테트라키스 에틸 메틸 아미노 티타늄임을 알 수 있었다.

본 실시예를 반응식으로 표현하면 다음과 같은 반응경로에 의하는 것이다.

반응식 1



반응식 2



[실시예 2]

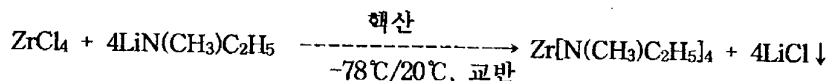
Zr[N(CH₃)C₂H₅]₄의 합성

상기의 실시예1에서와 동일한 방법으로 백색의 리튬 에틸 메틸 아미드 부유 용액을 제조하고, 염화지르코늄 70.2g이 부유된 헥산 현탁액에 제조된 리튬 에틸 메틸 아미드가 부유된 현탁액을 테프론관을 사용 서서히 첨가하여 실시예 1에서와 동일한 방법으로 반응을 진행시켰다.

염화지르코늄의 첨가시 혼합물은 노란색으로 변화되었으며, 짙은 노란색의 건조된 여과액을 실시예 1에서와 같이 1차 증류하면 노란색의 테트라키스 에틸 메틸 아미노 지르코늄 액체 79.8g을 얻을 수 있었다.

얻어진 화합물을 수소 핵자기 공명 분석에 의해 확인한 결과 분석 자료 및 관측된 물리적 특성은 아래 표 1과 같은 것으로 생성된 물질이 테트라키스 에틸 메틸 아미노 지르코늄임을 알 수 있었다.

반응식 3



[실시예 3]

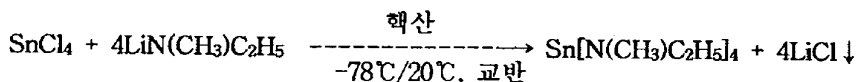
$\text{Sn}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$ 의 합성

상기의 실시예 1에서와 동일한 방법으로 백색의 리튬 에틸 메틸 아미드 1.2몰을 제조하고 78.3g (0.3몰)의 염화주석(SnCl_4)을 사용하면서 실시예 1에서와 동일한 방법으로 진행하였다.

염화주석의 첨가시 혼합물은 연한 미색으로 변화되고 10시간 교반에 따른 반응의 종료후에는 황색으로 변화되었으며, 여과액을 건조한 후에는 노란색의 액체 78.6g을 얻을 수 있었다.

얻어진 액체를 수소 핵자기 공명 분석에 의해 확인한 결과 분석 자료 및 관측된 물리적 특성은 아래 표 1과 같은 것으로 생성된 물질이 테트라키스 에틸 메틸 아미노 틴임을 알 수 있었다.

반응식 4

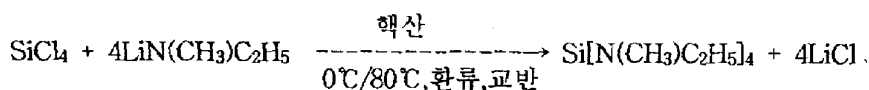


[실시예 4]

$\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$ 의 합성

상기의 실시예1에서와 동일한 방법으로 백색의 리튬 에틸 메틸 아미드를 제조하고, 제조된 리튬 에틸 메틸 아미드 부유물을 어둠으로 충분히 냉각하면서 50.9g의 사염화실란(SiCl_4)을 서서히 떨어뜨려 첨가한 후 혼합물을 48시간 동안 가열 환류하고, 질소 기류 하에서 여과하여 얻은 노란색의 여과액이 얻었다. 여과액으로부터 휘발이 가능한 모든 물질을 40°C 에서 진공 (10^{-2} torr)을 이용하여 제거한 후 100°C 진공에서 증류하면 무색액체 $\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$ 68.5g이 얻어졌다. 합성된 화합물은 수소 핵자기 공명분석에 의해 확인한 결과 분석 자료 및 관측된 물리적 특성은 아래 표 1과 같은 것으로 생성된 물질이 테트라키스 에틸 메틸 아미노 실리콘임을 알 수 있었다.

반응식 5



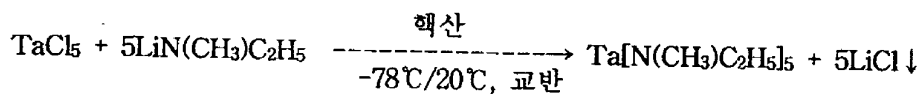
[실시예 5]

Ta[N(CH₃)C₂H₅]₄의 합성

상기의 실시예1에서와 동일한 방법으로 백색의 리튬 에틸 메틸 아미드 용액을 제조하고, 염화탄탈륨(TaCl₅) 80g이 부유된 헥산 현탁액에 제조된 리튬 에틸 메틸 아미드가 부유된 현탁액을 테프론관을 사용하여 서서히 첨가하여 실시예 1에서와 동일한 방법으로 반응을 진행하여 주황색의 여과액이 얻었다. 여과액으로부터 휘발이 가능한 모든 물질을 상온에서 진공(10⁻² torr)을 이용하여 제거하면 황토색의 점성의 액체를 얻고, 여기에 다시 적당량의 헥산을 가하여 주고 여과한 후 진공을 이용하여 여과액을 건조하여 72g의 황토색 고체를 얻었다.

합성된 화합물에 대한 수소 핵자기 공명 분석 결과로부터 합성된 물질이 펜타키스 에틸 메틸 아미노 탄탈륨임을 확인하였고 분석 자료 및 관측된 물리적 특성은 아래 표 1과 같다.

반응식 6

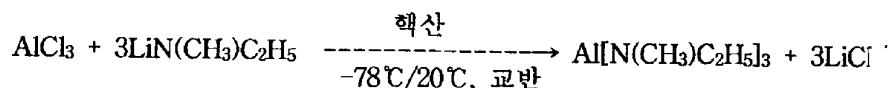


[실시예 6]

상기의 실시예 1에서와 동일한 방법으로 백색의 리튬 에틸 메틸 아미드 부유용액을 제조하고, 50g의 염화알루미늄(AlCl₃)이 부유하는 헥산용액에 서서히 떨어뜨려 실시예 1에서와 동일한 방법으로 반응을 진행하여 여과액을 건조하여 베이지색의 점성의 액체 70g을 얻었다.

합성된 화합물에 대한 수소 핵자기 공명 분석 결과로부터 합성된 물질이 트리스 에틸 메틸 아미노 알루미늄임을 확인하였고 분석 자료 및 관측된 물리적 특성은 아래 표 1과 같다.

반응식 7



	화합물	상(18℃)	색	핵자기 공명
실시예 1	$\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$	액 체	노 랑	^1H C_6D_6 δ 1.10(t, 3H); δ 3.11(s, 3H); δ 3.44(q, 2H)
실시예 2	$\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$	액 체	노 랑	^1H C_6D_6 δ 1.17(t, 3H); δ 3.00(s, 3H); δ 3.25(q, 2H)
실시예 3	$\text{Sn}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$	액 체	무 색	^1H C_6D_6 δ 0.99(t, 3H); δ 2.44(s, 3H); δ 2.80(q, 2H)
실시예 4	$\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_4$	액 체	노 랑	^1H C_6D_6 δ 1.13(t, 3H); δ 2.79(s, 3H); δ 3.06(q, 2H)
실시예 5	$\text{Ta}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_5$	고 체	황갈색	^1H C_6D_6 δ 1.13(t, 3H); δ 3.25(s, 3H); δ 3.56(q, 2H)
실시예 6	$\text{Al}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$	끈끈한 액체	흰노랑	^1H C_6D_6 δ 1.25(t, 3H); δ 2.76(s, 3H); δ 3.10(q, 2H)

본 발명의 제조방법에 의하여 제조한 화합물 중에서 실시예 1로 부터 제조된 테트라키스 에틸 메틸 아미노 티타늄을 이용하여 질화티탄(TiN) 박막의 증착시험을 하였다.

[실험예 1]

실시예 1로부터 합성된 테트라키스 에틸 메틸 아미노 티타늄($\text{Ti}[\text{N}(\text{CH})\text{CH}]$)을 전구체로, 전달가스를 100 내지 600sccm의 유속을 갖는 아르곤(Ar), 반응가스를 암모니아(NH)로서 사용하고, 기판을 250℃ 내지 400℃의 온도를 갖는 실리콘기판으로 하고, 반응기내로 전달되는 전구체 유입량을 조절하기 위하여 전구체인 테트라키스 에틸 메틸 아미노 티타늄은 55℃~80℃로 가열 공급하였으며, 전구체의 전달관 및 반응기벽은 기화된 전구체의 응축을 방지하기 위하여 80℃~85℃에서 가열하였다.

[실험예 2]

실험예 1에서와 동일한 조건으로 질화티탄(TiN) 박막을 증착하였고, 다만 반응가스를 사용하지 않았다.

증착된 박막의 조성의 분석분석을 하기 위하여 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 사용하였고, 표면분석은 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 사용하였다.

암모니아를 반응 기체로 사용할 때 증착된 박막은 황금색이었으며 반응 기체를 사용하지 않고 단일 전구체 었을 때는 푸른색 이었다. 암모니아(NH)가스를 반응가스로 사용한 경우의 박막은 탄소가 1% 미만이었으며, 산소의 함량은 3% 미만임을 알 수 있었다.

반응가스를 사용하지 아니한 단일의 전구체에 의하여 증착된 푸른색 박막은 약 15~20% 정도의 탄소(C)와 5~10% 정도의 산소(O)가 존재하는 기둥구조를 갖는 박막이었다.

상기의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 기존의 테트라키스 디에틸아미노 티탄 또는 테트라키스 디메틸아미노 티탄을 사용한 경우보다 본 발명의 화합물은 테트라키스 에틸 메틸 아미노 티타늄을 사용하는 경우가 질화티탄(TiN) 박막내에 탄소 및 산소의 함유량을 저하시킴을 알 수 있다.