



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년05월29일  
(11) 등록번호 10-0900272  
(24) 등록일자 2009년05월25일

(51) Int. Cl.

C07F 15/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0048850

(22) 출원일자 2007년05월18일

심사청구일자 2007년05월18일

(65) 공개번호 10-2008-0101573

(43) 공개일자 2008년11월21일

(56) 선행기술조사문헌

US5130172 A\*

KR1020050121506 A

KR100578104 B1

KR1020030002146 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 유피케미칼

경기도 평택시 칠괴동 576-2

(72) 발명자

신현국

경기 수원시 영통구 영통동 살구골7단 현대지아파트 727동 1702호

김준영

경기 평택시 팽성읍 송화리우미이노스빌 103동 1305호

(74) 대리인

특허법인 엘엔케이

전체 청구항 수 : 총 5 항

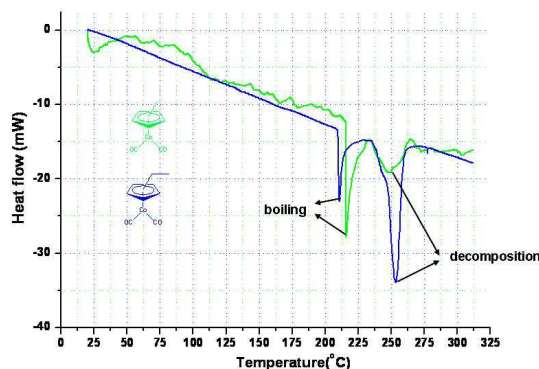
심사관 : 유준석

(54) 금속 박막 또는 세라믹 박막 증착용 유기 금속 전구체 화합물 및 이를 이용한 박막 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 반도체 소자에 적용되는 금속 코발트나 코발트 실리사이드와 같은 코발트가 함유된 금속 박막 또는 코발트 산화물이나 코발트 질화물과 같은 코발트가 함유된 세라믹 박막 증착을 위한 유기 금속 전구체에 관한 것으로서, 본 발명에서는 지속적인 가온에도 특성이 열화 되지 않는 높은 열적 안정성과 함께 높은 증기압을 가짐으로써 유기 금속 화학 증착(MOCVD) 및 원자층 증착법(ALD)을 이용한 금속 코발트, 코발트 실리사이드 등의 코발트를 함유한 금속 박막 및 코발트 산화물, 코발트 질화물등의 코발트를 함유한 세라믹 박막을 증착하는 반도체 제조공정에 유용하게 적용될 수 있는 금속 박막 또는 세라믹 박막 증착용 유기 금속 전구체 화합물 및 이를 이용한 박막 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도2



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

삭제

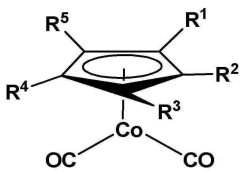
**청구항 2**

삭제

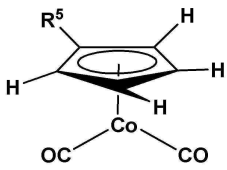
**청구항 3**

코발트가 함유된 금속 박막 및 코발트가 함유된 세라믹 박막을 증착하는데 사용되는 하기 화학식 1로 정의되는 유기 금속 전구체 화합물의 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>가 각각 수소(H)인 하기 화학식 2로 표현되는 유기 금속 전구체 화합물에 있어서,

<화학식 1>

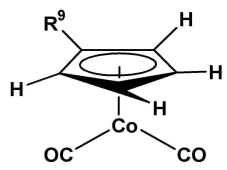


<화학식 2>



상기 화학식 2의 유기 금속 전구체 화합물에서 R<sup>5</sup>가 탄소수 1 내지 4의 알킬기인 하기 화학식 3으로 표현되는 유기 금속 전구체 화합물인 것을 특징으로 하는 코발트를 함유하는 금속 박막 또는 세라믹 박막 증착용 유기 금속 전구체 화합물.

<화학식 3>



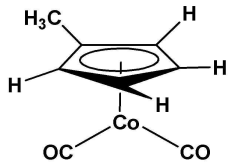
상기 화학식 3에서 R<sup>9</sup>는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다.

**청구항 4**

청구항 3에 있어서,

상기 화학식 3의 화합물에서 R<sup>9</sup>가 메틸기(methyl)인 하기 화학식 4로 표현되는 전구체 화합물인 것을 특징으로 하는 코발트를 함유하는 금속 박막 또는 세라믹 박막 증착용 유기 금속 전구체 화합물.

<화학식 4>

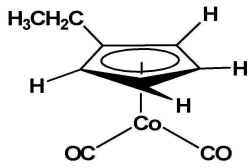


청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 화학식 3의 화합물에서 R<sup>9</sup>가 에틸기(ethyl)인 하기 화학식 5로 표현되는 전구체 화합물인 것을 특징으로 하는 코발트를 함유하는 금속 박막 또는 세라믹 박막 증착용 유기 금속 전구체 화합물.

<화학식 5>

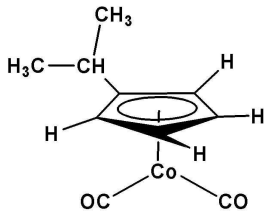


청구항 6

청구항 3에 있어서,

상기 화학식 3의 화합물에서 R<sup>9</sup>가 아이소프로필기(isopropyl)인 하기 화학식 6으로 표현되는 전구체 화합물인 것을 특징으로 하는 코발트를 함유하는 금속 박막 또는 세라믹 박막 증착용 유기 금속 전구체 화합물.

<화학식 6>

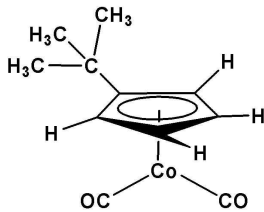


청구항 7

청구항 3에 있어서,

상기 화학식 3의 화합물에서 R<sup>9</sup>가 터셔리부틸기(tert-butyl)인 하기 화학식 7로 표현되는 전구체 화합물인 것을 특징으로 하는 코발트를 함유하는 금속 박막 또는 세라믹 박막 증착용 유기 금속 전구체 화합물.

<화학식 7>



청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <8> 본 발명은 반도체 소자에 적용되는 금속 코발트나 코발트 실리사이드와 같은 코발트가 함유된 금속 박막 또는 코발트 산화물이나 코발트 질화물과 같은 코발트가 함유된 세라믹 박막 증착을 위한 유기 금속 전구체에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 원자층 증착법 (Atomic Layer Deposition, ALD) 또는 유기 금속 화학 증착법 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)에 사용되는 코발트를 함유하는 금속 박막 또는 세라믹 박막 증착용 유기 금속 전구체 화합물 및 이를 이용한 박막 제조 방법에 관한 것이다.
- <9> 현재 금속 산화물 반도체 소자(MOS 소자)에 있어서 컨택 플러그를 형성할 때, 저항이 낮은 타이타늄 실리사이드막(TiSi<sub>2</sub>)을 오믹층(ohmic layer)으로 사용한다. 그러나 상기 티타늄 실리사이드막은 콘택홀 크기가 작아지거나 고온의 열이 가해질 경우 저항이 증가하는 단점이 있다. 특히 100nm 공정 이하에서는 p형 MOS 소자(p-type

PMOS)에 있어서 타이타늄과 p형 접합(p type junction) 영역의 보론(B)과의 높은 반응성으로 인하여 타이타늄보라이드(TiB<sub>2</sub>)가 형성됨으로써 콘택 저항이 크게 증가하는 문제가 발생한다.

- <10> 타이타늄과 비교하였을 때 금속 코발트는 보론과의 반응성이 매우 낮아 코발트보라이드(CoB) 형성으로 인한 콘택 저항 증가의 문제가 없을 뿐만 아니라 코발트 실리사이드막 형성시 타이타늄 실리사이드막 보다 비저항이 낮고(10 ~ 18 μΩ·cm) 열적 안정성이 우수하여 차세대 반도체 공정에서의 오믹 콘택층으로 코발트실리사이드를 사용하려는 연구가 진행되고 있다. 특히 반도체 소자의 집적도가 높아지고 그 구조가 점점 복잡해짐에 따라서, 높은 종횡비(high aspect ratio)를 가지는 구조에 우수한 단차피복성(step coverage)을 가지는 박막을 증착하기 위해서는 유기금속화학증착법(Metal Organic Chemical Vapor Deposition; MOCVD) 혹은 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition; ALD)을 사용하여 코발트실리사이드 박막을 증착하여야 한다.
- <11> 한편, 차세대 반도체 배선 공정 적용에 있어서 구리 금속을 배선에 적용하는데 있어서 가장 큰 문제점 중의 하나는 배선층의 구리 박막과 확산 방지막과의 접착성이 떨어진다는 것이다. 특히 비아(via) 등을 형성하기 위한 CMP(Chemical Mechanical Polishing) 공정을 거치게 되면 구리박막과 확산 방지막과의 낮은 접착성으로 인하여 구리 배선의 층간 분리(delamination)가 일어나는 문제가 발생한다. 이러한 문제점은 금속 코발트 박막을 접착층(glue layer)으로 사용하여 구리박막과 확산 방지막과의 접착성을 향상시킴으로써 해결할 수 있다. 금속 코발트 박막을 접착층으로 사용하기 위해서는 역시 MOCVD 혹은 ALD 공정을 이용하여 균일한 박막을 증착시켜야 한다.
- <12> 한편 코발트 산화물 박막은 자기 검출기 (magnetic detector), 습기 및 산소 센서등 광범위한 응용분야에 연구되고 있고 특히 CoO 및 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 박막은 High-Tc 초전도체 (superconductor)와 같은 페로브스카이트층의 완충막(buffer layer)로 역할을 하여 큰 관심의 대상이 되고 있다.
- <13> 이러한 금속 코발트, 코발트 실리사이드, 코발트 산화물 및 코발트 질화물과 같은 박막을 MOCVD 혹은 ALD 공정을 이용하여 박막을 증착하는데 사용된 기존의 코발트 전구체들은 대표적으로 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>(dicobalt octacarbonyl), Cp<sub>2</sub>Co(biscyclopentadienylcobalt), Co(CO)<sub>3</sub>(NO)(cobalt tricarbonyl nitrosyl), CpCo(CO)<sub>2</sub>(cobalt dicarbonyl cyclopentadienyl) 등이 알려져 있다.
- <14> 그러나 Co(CO)<sub>3</sub>(NO), CpCo(CO)<sub>2</sub> 화합물은 액체이고 증기압이 상당히 높은 장점이 있지만, 상온에서 열분해가 발생하는 등 열적으로 불안정하기 때문에 공정상에서 많은 어려움을 초래할 수 있는 단점이 있다. 특히 Co(CO)<sub>3</sub>(NO)는 66 °C 이상에서 서서히 분해가 일어나고 따라서 최종 박막내에 질소, 탄소, 산소 오염이 심한 것으로 보고되고 있다(*Journal of The Electrochemical Society*, 146 (6) 2139-2145 (1999)). 반면 CpCo(CO)<sub>2</sub> 화합물은 Co(CO)<sub>3</sub>(NO)보다는 열적안정성 우수하지만 140 °C에서 분해가 시작되어 최종 박막내에 카본 및 산소 등의 오염이 일어난다고 알려져 있다(*J. Cryst. Growth* 1991, 114, 364).
- <15> 한편 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Cp<sub>2</sub>Co 화합물은 실온에서 고체일 뿐만 아니라 증기압도 비교적 낮고 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>의 경우에는 상온에서도 어느 정도 분해 반응이 일어난다고 알려져 있고 70 °C 이상에서 분해하여 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub> 와 Co<sub>4</sub>(CO)<sub>11</sub> 과 같은 기상에서 원하지 않는 부반응으로 인하여 최종 박막의 단차 피복성이 떨어지고 박막 내에 탄소 및 산소등의 오염이 심한 것으로 보고되고 있다.
- <16> 또한 최근에는 김현창 등은 대한민국특허공개 2005-121506호에서 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(t-butylacetylene) 등을 코발트 증착용 화합물로 개시하고 있으나, 이 화합물은 휘발성이 높은 실온에서 액체인 화합물이라는 하지만 약 125 °C에서 분해하는 것으로 알려져 있다(*Chem. Mater.* 1997, 9, 1191-1195).

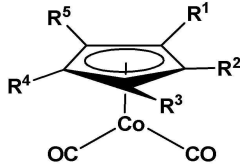
**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- <17> 따라서 본 발명은 상기한 선행 기술에서 언급한 전구체들의 문제점을 해결하여 열적으로 안정하면서, 휘발성을 높이며 실온에서 액체 상태로 존재하는 코발트를 함유하는 금속 박막 또는 세라믹 박막 증착용 유기 금속 전구체 화합물을 제공하는데 그 목적이 있다.
- <18> 또한 본 발명은 상기한 유기 금속 전구체를 이용하여 유기 금속 화학 증착법 또는 원자층 증착법을 통하여 금속 코발트, 코발트 실리사이드, 코발트 산화물 및 코발트 질화물 박막을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

**발명의 구성 및 작용**

<19> 상기한 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 금속 코발트, 코발트 실리사이드(Cobalt silicide, CoSi 및 CoSi<sub>2</sub>), 코발트 산화물(Cobalt oxide) 및 코발트 질화물(Cobalt nitride)과 같은 금속박막이나 세라믹 박막을 증착하는데 사용되는 유기 금속 전구체 화합물이 하기 화학식 1로 정의되는 유기 금속 화합물임을 특징으로 하는 코발트를 함유하는 금속 박막 또는 세라믹 박막 증착용 유기 금속 전구체 화합물을 제공한다.

<20> <화학식 1>



<21>

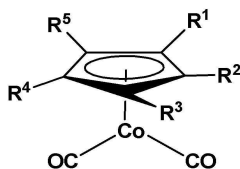
<22> 상기 화학식 1에서 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 각각 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기(alkyl), (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SiR<sup>6,7,8</sup>로 표현되는 트라이알킬실릴알킬(trialkylsilylalkyl), -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR<sup>6</sup>로 표시되는 알콕시알킬기(alkoxyalkyl), -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NR<sup>6,7</sup>으로 표현되는 다이알킬아미노알킬기(dialkylaminoalkyl), -SiR<sup>6,7,8</sup>로 표현되는 트라이알킬실릴기(trialkylsilyl), -OR<sup>6</sup>로 표시되는 알콕시기(alkoxy), -NR<sup>6,7</sup>으로 표현되는 다이알킬아미노기(dialkylamino) 중에서 선택되며, R<sup>5</sup>는 탄소수 1 내지 4의 알킬기(alkyl), (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SiR<sup>6,7,8</sup>로 표현되는 트라이알킬실릴알킬(trialkylsilylalkyl), -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR<sup>6</sup>로 표시되는 알콕시알킬기(alkoxyalkyl), -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NR<sup>6,7</sup>으로 표현되는 다이알킬아미노알킬기(dialkylaminoalkyl), -SiR<sup>6,7,8</sup>로 표현되는 트라이알킬실릴기(trialkylsilyl), -OR<sup>6</sup>로 표시되는 알콕시기(alkoxy), -NR<sup>6,7</sup>으로 표현되는 다이알킬아미노기(dialkylamino) 중에서 선택되어진다. 여기서 n은 1 내지 3의 정수 값이고, R<sup>6</sup> 내지 R<sup>8</sup>은 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 의미한다.

<23> 또한 본 발명은 상기한 유기금속 화합물을 이용하여 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD) 혹은 유기 금속 화학 증착법(Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)으로 코발트를 함유하는 금속박막이나 세라믹 박막을 형성하는 것임을 특징으로 하는 박막 증착 방법을 제공한다.

<24> 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

<25> 본 발명에 따른 코발트를 함유하는 금속 박막 또는 세라믹 박막을 증착하기 위하여 사용되는 유기금속 전구체 화합물은 하기 화학식 1로 정의된다.

<26> <화학식 1>



<27>

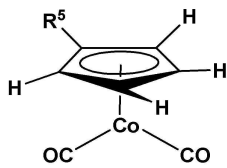
<28> 상기 화학식 1에서 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup> 는 각각 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기(alkyl), (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SiR<sup>6,7,8</sup>로 표현되는 트라이알킬실릴알킬(trialkylsilylalkyl), -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR<sup>6</sup>로 표시되는 알콕시알킬기(alkoxyalkyl), -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NR<sup>6,7</sup>으로 표현되는 다이알킬아미노알킬기(dialkylaminoalkyl), -SiR<sup>6,7,8</sup>로 표현되는 트라이알킬실릴기(trialkylsilyl), -OR<sup>6</sup>로 표시되는 알콕시기(alkoxy), -NR<sup>6,7</sup>으로 표현되는 다이알킬아미노기(dialkylamino) 중에서 선택되며, R<sup>5</sup>는 탄소수 1 내지 4의 알킬기(alkyl), (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SiR<sup>6,7,8</sup>로 표현되는 트라이알킬실릴알킬(trialkylsilylalkyl), -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR<sup>6</sup>로 표시되는 알콕시알킬기(alkoxyalkyl), -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NR<sup>6,7</sup>으로 표현되는

다이알킬아미노알킬기(dialkylaminoalkyl),  $-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ 로 표현되는 트라이알킬실릴기(trialkylsilyl),  $-\text{OR}^6$ 로 표시되는 알콕시기(alkoxy),  $-\text{NR}^6\text{R}^7$ 으로 표현되는 다이알킬아미노기(dialkylamino) 중에서 선택되어진다. 여기서  $n$ 은 1 내지 3의 정수 값이고,  $R^6$  내지  $R^8$ 은 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 의미한다.

<29> 상기 화학식 1로 표현되는 본 발명의 유기 금속 전구체 화합물은 금속 코발트 이온과 강하게 결합될수 있는 싸이클로펜타디에닐계 리간드를 도입함으로써 열적안정성이 향상시킬 수 있다. 특히 싸이클로펜타디에닐계리간드의 수소 한 개를 전자를 공여(donation)할 수 있는 알킬기를 비롯한 전자공여 치환체 (electron donation substituent)를 도입함으로써 금속 코발트 이온과 리간드와의 결합성을 더욱 강하게 하여 주어 전구체의 열적안정성을 향상 되어 선행기술의 문제점을 해결 할 수 있는 이상적인 화학 증착 혹은 원자층 증착용 전구체이다.

<30> 상기 화학식 1로 표현되는 유기 금속 전구체 화합물 중에서 최종 박막내에 불순물의 오염 없이 화학 증착 혹은 원자층 증착에 용이하게 적용하기 위하여 높은 휘발성을 갖게 하기 위해서는  $R^1$  내지  $R^4$ 가 각각 수소(H)인 하기 화학식 2로 표현되는 유기 금속 전구체 화합물이 바람직하다.

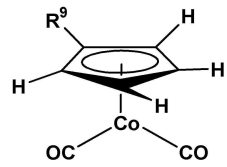
<31> <화학식 2>



<32> 상기 화학식 2에서  $R^5$ 는 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

<34> 상기 화학식 2의 유기 금속 전구체 화합물 중에서  $R^5$ 가 탄소수 1 내지 4의 알킬기인 하기 화학식 3으로 표현되는 유기 금속 전구체 화합물이 바람직하다.

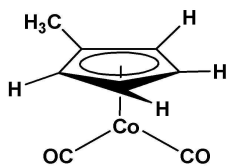
<35> <화학식 3>



<36> 상기 화학식 3에서  $R^9$ 는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다.

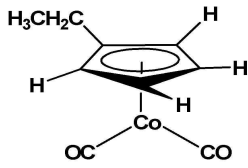
<38> 상기 화학식 3의 유기 금속 전구체 화합물 중에서  $R^9$ 가 메틸기(methyl)인 하기 화학식 4로 표현되는 전구체 화합물,  $R^9$ 가 에틸기(ethyl)인 하기 화학식 5로 표현되는 전구체 화합물,  $R^9$ 가 아이소프로필기(isopropyl)인 하기 화학식 6으로 표현되는 전구체 화합물,  $R^9$ 가 터셔리부틸기(tert-butyl)인 하기 화학식 7로 표현되는 전구체 화합물이 바람직하다.

<39> <화학식 4>



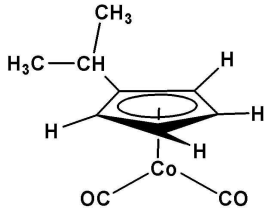
<40>

<41> <화학식 5>



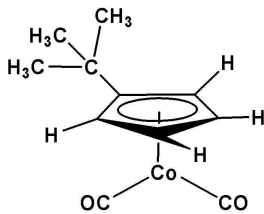
<42>

<43> <화학식 6>



<44>

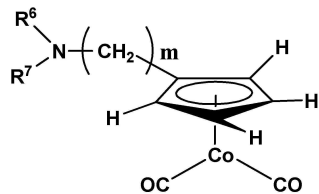
<45> <화학식 7>



<46>

<47> 또한 상기 화학식 2의 유기 금속 전구체 화합물 중에서 R<sup>5</sup>가 하기 화학식 8로 표현되는 전구체 화합물이 더욱 바람직하다.

<48> <화학식 8>

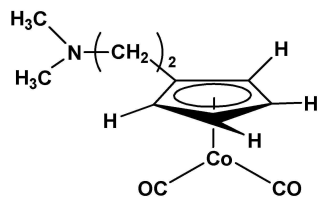


<49>

<50> 상기 화학식 8에서 R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 각각 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 의미하고 m은 0 내지 3의 정수이다.

<51> 상기 화학식 8의 유기 금속 전구체 화합물 중에서 m이 2이고 R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>이 메틸기인 하기 화학식 9의 화합물, m이 2이고 R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>이 에틸기인 하기 화학식 10의 화합물, m이 2이고 R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>이 서로 다른 메틸기 및 에틸기인 하기 화학식 11의 화합물이 더욱 바람직하다.

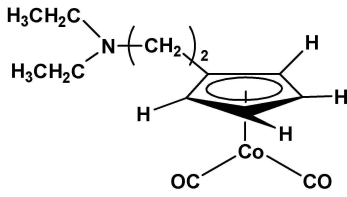
<52> <화학식 9>



<53>

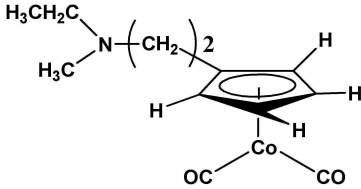


<54> <화학식 10>



<55>

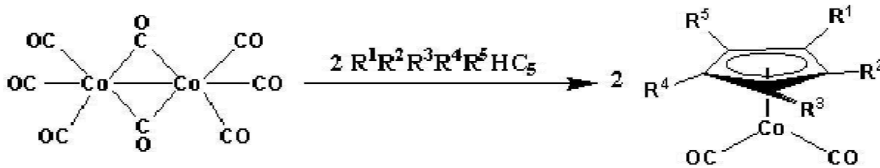
<56> <화학식 11>



<57>

<58> 전술한 화학식 1로 표현되는 화학 증착용 혹은 원자층 증착용 유기 금속 전구체 화합물은 하기 반응식 1에서 보는 바와 같이 비극성 용매 또는 약한 극성의 용매하에서 다이코발트옥타카보닐( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) 화합물 용액에 싸이클로펜타디엔계 화합물( $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{C}_5\text{H}_5$ )을 저온에서 첨가한 후 환류 교반 반응을 한 후 감압 증류 하면 용이하게 얻을 수 있다. 이때 용매로는 벤젠, 헥산, 톨루엔, 메틸렌클로라이드 등을 사용할 수 있으며, 환류 반응시 반응도중의 습기 또는 산소 등에 의한 분해 반응을 억제하기 위하여 질소( $\text{N}_2$ ) 또는 아르곤(Ar)기류하에서 반응을 진행하는 것이 바람직하다.

<59> <반응식 1>



<60>

<61> 상기 반응식 1에서  $\text{R}^1$  내지  $\text{R}^5$ 는 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

<62> 본 발명에 의해 합성된 상기 화학식 1로 정의 되는 화합물은 열적 안정성이 우수하고 실온에서 액체로 존재하며 휘발성이 높은 유기 코발트 금속 화합물로서 유기 금속 화학 증착법이나 원자층 증착 방법의 전구체로 사용하여 금속 코발트, 코발트 실리사이드, 코발트 산화물 및 코발트 질화물 박막을 제조하는데 유용하게 사용될 수 있다.

<63> 상기한 본 발명에 따른 화학식 1로 정의 되는 유기 금속 전구체 화합물을 이용하여 기판상에 박막을 증착시 증착온도가 200~700 °C 사이가 되도록 하면 된다. 이때 유기 금속 전구체 화합물을 기화시키기 위하여 아르곤(Ar) 또는 질소( $\text{N}_2$ ) 가스로 버블링하거나 열에너지 또는 플라즈마를 이용하거나 기판상에 바이어를 인가할 수 있다. 아울러 본 발명에 따른 유기 금속 전구체 화합물을 공정에 공급하는 전달 방식은 버블링 방식, 기체상(vapor phase) 엠에프씨(MFC: mass flow controller), 직접 액체 주입(DLI : Direct Liquid Injection) 이나 전구체 화합물을 유기 용매에 녹여 이송하는 액체 이송방법을 포함하여 다양한 공급방식이 적용될 수 있다.

<64> 상기 전구체를 공정에 공급하기 위한 운송가스 또는 희석 가스로 아르곤(Ar), 질소( $\text{N}_2$ ), 헬륨(He) 또는 수소( $\text{H}_2$ ) 중에서 하나 또는 그 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 아울러 원자층 증착법(ALD: Atomic Layer Deposition) 및 화학 기상 증착법(CVD : Chemical Vapor Deposition)으로 코발트 산화물 박막을 증착하기 위해서 반응가스로 수증기( $\text{H}_2\text{O}$ ), 산소( $\text{O}_2$ ) 및 오존( $\text{O}_3$ )을 사용할 수 있으며, 원자층 증착법(ALD: Atomic Layer Deposition) 및 화학 기상 증착법(CVD : Chemical Vapor Deposition)으로 코발트 질화물 박막을 증착하기 위해서 반응가스로 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 또는 하이드라진( $\text{N}_2\text{H}_4$ )을 사용할 수 있다. 또한 원자층 증착법(ALD: Atomic Layer Deposition) 및 화학 기상 증착법(CVD : Chemical Vapor Deposition)으로 금속 코발트 박막을 증착하기 위하여 반응가스로 수소( $\text{H}_2$ ) 또는 실란(Silane)류의 화합물을 사용할 수 있으며, 원자층 증착법(ALD: Atomic Layer Deposition) 및 화

학 기상 증착법(CVD : Chemical Vapor Deposition)으로 코발트 실리사이드(CoSi 또는 CoSi<sub>2</sub>)박막을 증착하기 위해서 반응가스로 수소(H<sub>2</sub>) 또는 실란(Silane)류의 화합물을 사용할 수 있다.

- <65> 이하 본 발명의 상기 화학식 1 로 정의 되는 화합물의 제조 방법에 대하여 하기 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명하기로 하되, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시되는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- <66> <실시예 1> <sup>Me</sup>CpCo(CO)<sub>2</sub> 의 제조(여기서 <sup>Me</sup>Cp 는 싸이클로펜타다이에닐기에 있어서 수소하나가 메틸기로 치환된 메틸싸이클로펜타다이에닐기임, CH<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)
- <67> 다이코발트옥타카보닐(Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>) 10 g(0.029 mol)을 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 150 mL 에 희석시킨 후, 이 용액에 메틸싸이클로펜타다이엔 4.7 g(0.059 mol)을 0 °C에서 적가한 후 혼합 용액을 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤 환류 콘덴서를 이용하여 8시간 동안 환류 반응을 시킨다. 반응 종료 후 용매 및 휘발성 부반응물은 상압에서 분별 증류하여 제거 하면 진한 적색의 액체 화합물을 얻는다. 이 액체 화합물을 감압 증류하여 적색의 액체 화합물인 <sup>Me</sup>CpCo(CO)<sub>2</sub> 10.56 g(수율 : 93 %)을 얻었다.
- <68> b.p : 20°C at 0.27torr.
- <69> <sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : d 1.464 ([CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]-Co), s, 3H),
- <70> d 4.321 and 4.522 ([CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]-Co), br, 4H)
- <71> <sup>13</sup>C-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : d 13.41 ([CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]-Co),
- <72> d 82.88, 86.14, 101.62 ([CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]-Co),
- <73> d 206.37 ([OC]-Co), br)
- <74> <실시예 2> <sup>Et</sup>CpCo(CO)<sub>2</sub> 의 제조(여기서 <sup>Et</sup>Cp는 싸이클로펜타다이에닐기에 있어서 수소하나가 에틸기로 치환된 에틸싸이클로펜타다이에닐기임, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)
- <75> 다이코발트옥타카보닐 (Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>) 10 g(0.029 mol)을 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 150 mL에 희석시킨 후, 이 용액에 에틸싸이클로펜타다이엔 5.51 g(0.058 mol)을 0 °C에서 적가한 후 혼합 용액을 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤 환류 콘덴서를 이용하여 8시간 동안 환류 반응을 시킨다. 반응 종료 후 용매 및 휘발성 부반응물은 상압에서 분별 증류하여 제거 하면 진한 적색의 액체 화합물을 얻는다. 이 액체 화합물을 감압 증류하여 적색의 액체 화합물인 <sup>Et</sup>CpCo(CO)<sub>2</sub> 15.56g (수율 : 95%)을 얻었다.
- <76> b.p : 20°C at 0.24torr.
- <77> <sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : d 0.873 ([CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]-Co), t, 3H),
- <78> d 1.828, 1.853 ([CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]-Co), q, 2H),
- <79> d 4.357 and 4.510 ([CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]-Co), br, 4H)
- <80> <sup>13</sup>C-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : d 14.52 ([CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]-Co), d 21.14 ([CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]-Co),
- <81> d 82.68, 84.44, 109.48 ([CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>]-Co), br,)
- <82> d 205.81 ([OC]-Co), br)
- <83> <실시예 3> <sup>DMAE</sup>CpCo(CO)<sub>2</sub> 의 제조(여기서 <sup>DMAE</sup>Cp는 싸이클로펜타다이에닐기에 있어서 수소하나가 다이메틸아미노에틸기로 치환된 다이메틸아미노에틸싸이클로펜타다이에닐기임, ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)

- <84> 다이코발트옥타카보닐 ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) 5.6 g(0.016 mol)을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  150 mL에 희석시킨 후, 이 용액에 다이메틸아미노 에틸싸이클로펜타다이엔 4.5 g(0.033 mol)을 0 °C에서 적가한 후 혼합 용액을 교반하면서 실온까지 서서히 올린 뒤 환류 콘덴서를 이용하여 8시간 동안 환류 반응을 시킨다. 반응 종료 후 용매 및 휘발성 부반응물은 상압에서 분별 증류하여 제거 하면 진한 적색의 액체 화합물을 얻는다. 이 액체 화합물을 감압 증류하여 적색의 액체 화합물인  $^{\text{DMAE}}\text{CpCo}(\text{CO})_2$  3.76g (수율 : 91%)을 얻었다.
- <85> b.p : 25~30 °C at 0.28torr.
- <86>  $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$  : d 2.04 ( $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4]\text{-Co}$ ), s, 6H),
- <87> d 2.16 and 2.26 ( $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4]\text{-Co}$ ), t, t , 2H, 2H),
- <88> d 4.44 and 4.67 ( $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4]\text{-Co}$ ), br, 4H)
- <89>  $^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$  : d 45.41 ( $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4]\text{-Co}$ ), s),
- <90> d 60.60 ( $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4]\text{-Co}$ ), s),
- <91> d 82.84, 85.09, 105.40 ( $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4]\text{-Co}$ ), s),
- <92> d 205.60 ( $[\text{OC}]\text{-Co}$ ), br)
- <93> <실험예 1>
- <94> 상기한 실시예 1( $^{\text{Me}}\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ) 및 실시예 2( $^{\text{Et}}\text{CpCo}(\text{CO})_2$ )에서 제조한 코발트 전구체 화합물들과 이들과 비교하기 위한  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{t-butylacetylene})$ 의 TG 그래프를 도 1 나타내었다.
- <95> 도 1에서 확인 할 수 있듯이 기존의 코발트 전구체 화합물인  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{t-butylacetylene})$ 보다 본 발명의 신규 코발트 전구체 화합물인  $^{\text{Me}}\text{CpCo}(\text{CO})_2$ 와  $^{\text{Et}}\text{CpCo}(\text{CO})_2$ 가 휘발성이 더 뛰어난 것을 확인 할 수 있고 잔류량(residue)이 10% 정도 되는  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{t-butylacetylene})$ 에 비해  $^{\text{Me}}\text{CpCo}(\text{CO})_2$  및  $^{\text{Et}}\text{CpCo}(\text{CO})_2$  전구체 화합물의 TG 잔류량은 5% 미만으로 기화과정에서의 분해가 훨씬 적은 것으로 판단할 수 있다.
- <96> <실험예 2>
- <97> 상기한 실시예 1( $^{\text{Me}}\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ) 및 실시예 2( $^{\text{Et}}\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ) 제조한 코발트 전구체 화합물들의 열적안정성을 평가하기 위하여 시차열량분석(DSC)를 시행하였고 그 결과를 도 2 나타내었다.
- <98> 도 2에서 확인 할 수 있듯이 본 발명에서 제조된 코발트 전구체 화합물의 분해 온도는 모두 250°C 이상으로 기존의 전구체들 보다 열적 안정성이 크게 향상된 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 본 발명의 코발트 유기 금속 전구체 화합물은 기존에 알려진 코발트 전구체들 중에서 가장 물성이 뛰어난  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{t-butylacetylene})$  보다 휘발성 및 열적 안정성이 개선된 전구체 화합물들으로써 유기 금속 화학 증착 및 원자층 증착에 유용한 전구체로 사용 될 수 있을 것으로 기대된다.
- <99> <실험예 3>
- <100> 실시예 2의 방법에 의해 제조된 에틸싸이클로펜타디에닐코발트다이카보닐( $^{\text{Et}}\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ) 화합물을 사용하여 화학 기상 증착법을 통하여 박막 증착을 수행 하였다. 우선, 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 과 과산화수소수( $\text{H}_2\text{O}_2$ )를 4:1로 혼합한 피라나(piranha) 용액에 실리콘 웨이퍼를 10 분 동안 담갔다가 꺼낸 후 묽은 HF 수용액에 2 분 동안 담가 순수한 실리콘 표면을 형성한 뒤에 전구체 10g을 스테인레스 스틸 버블러(bubbler) 용기에 담아 70±5°C의 온도로 용기를 가열하면서  $1 \times 10^{-2}$  torr의 진공압력과 100sccm의 유속을 갖는 아르곤(Ar) 가스를 전구체화합물의 운반가스로 사용하여 용기를 버블링하여 전구체화합물을 기화시켰다. 버블링을 통하여 용기로부터 기화된 전구체 화합물은 운반가스에 희석되어 110±10 °C로 가열된 스테인레스 스틸판을 통하여 박막증착을 위한 기판이 놓여 있는 반응기

안으로 유입된다. 이때 실리콘 기판은 200~700 °C 사이에서 가열하였고 증착시간은 60분으로 하였다. 전자주사 현미경(SEM)을 이용한 300 °C, 400 °C, 500 °C 및 600 °C에서 증착된 박막의 단면 사진을 각각 도 3, 도 4, 도 5 및 도 6에 나타내었으며, 각각의 엑스선 회절 분석(XRD) 결과를 도 7에 나타내었다.

<101> 단면사진과 XRD 분석결과를 통하여 확인 할 수 있듯이 300 °C와 400 °C에서는 무정형(amorphous) 코발트 박막이, 500 °C와 600 °C에서는 금속 코발트와 코발트 실리사이드상의 결정상이 존재하는 박막이 형성되었음을 확인 할 수 있다.

**발명의 효과**

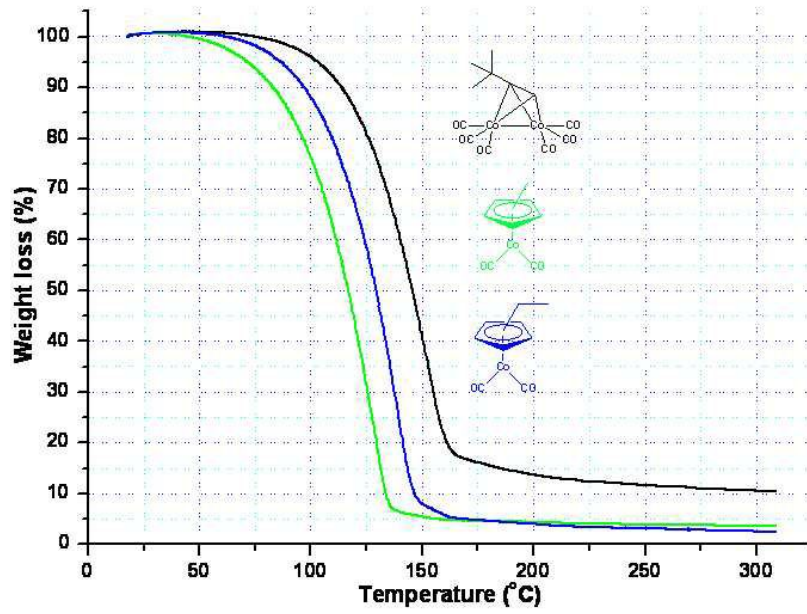
<102> 상기에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 유기금속전구체 화합물들은 코발트 금속, 코발트 실리사이드 등의 코발트가 함유된 금속 박막 및 코발트 산화물, 코발트 질화물 등의 코발트가 함유된 세라믹 박막을 증착하는데 적합함을 확인 할 수 있으며, 특히 본 발명에서 개발된 전구체 화합물들이 지속적인 가온에도 특성이 열화 되지 않는 높은 열적 안정성과 함께 높은 증기압을 가짐으로써 유기 금속 화학 증착(MOCVD) 및 원자층 증착법(ALD)을 이용한 금속 코발트, 코발트 실리사이드 등의 코발트를 함유한 금속 박막 및 코발트 산화물, 코발트 질화물등의 코발트를 함유한 세라믹 박막을 증착하는 반도체 제조공정에 유용하게 적용될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

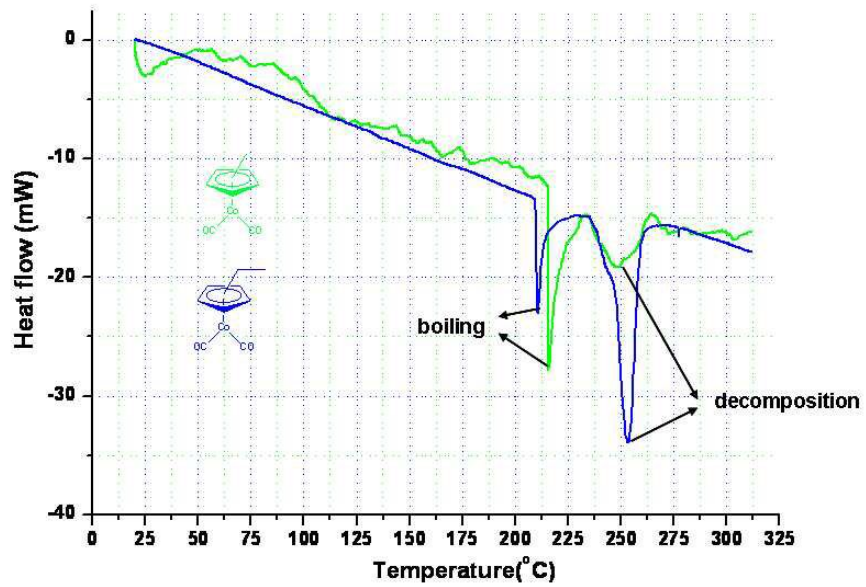
- <1> 도 1은 본 발명의 실시예 1(<sup>Me</sup>CpCo(CO)<sub>2</sub>) 및 실시예 2(<sup>Et</sup>CpCo(CO)<sub>2</sub>)에서 제조한 코발트 전구체 화합물들과 이들과 비교하기 위한 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>(t-butylacetylene) 화합물의 TG 그래프.
- <2> 도2는 본 발명의 실시예 1 (<sup>Me</sup>CpCo(CO)<sub>2</sub>) 및 실시예 2 (<sup>Et</sup>CpCo(CO)<sub>2</sub>) 에서 제조한 코발트 전구체 화합물들의 DSC 그래프를 나타낸다.
- <3> 도3는 실험예 1에 의해 실시된 300 °C에서 증착된 박막의 박막 전자주사 현미경 (SEM) 분석이다.
- <4> 도4는 실험예 1에 의해 실시된 400 °C에서 증착된 박막의 전자주사 현미경 (SEM) 분석이다.
- <5> 도5는 실험예 1에 의해 실시된 500 °C에서 증착된 박막의 전자주사 현미경 (SEM) 분석이다.
- <6> 도6는 실험예 1에 의해 실시된 600 °C에서 증착된 박막의 전자주사 현미경 (SEM) 분석이다.
- <7> 도7은 실험예 1에 의해 실시된 300 °C, 400 °C, 500 °C 및 600 °C에서 증착된 박막의 엑스선 회절 분석(XRD) 그래프이다.

도면

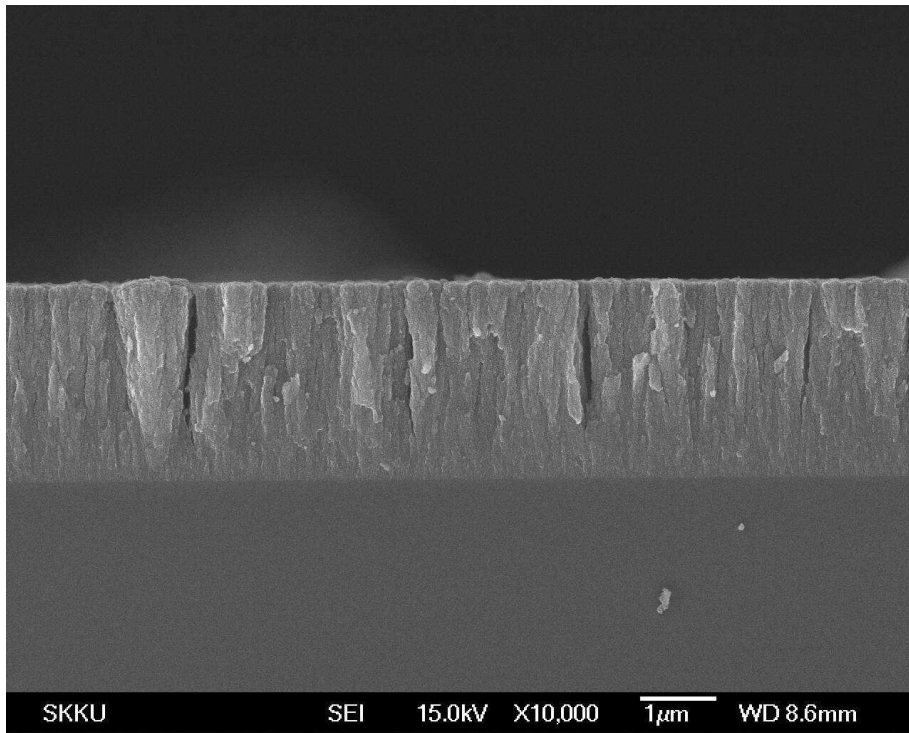
도면1



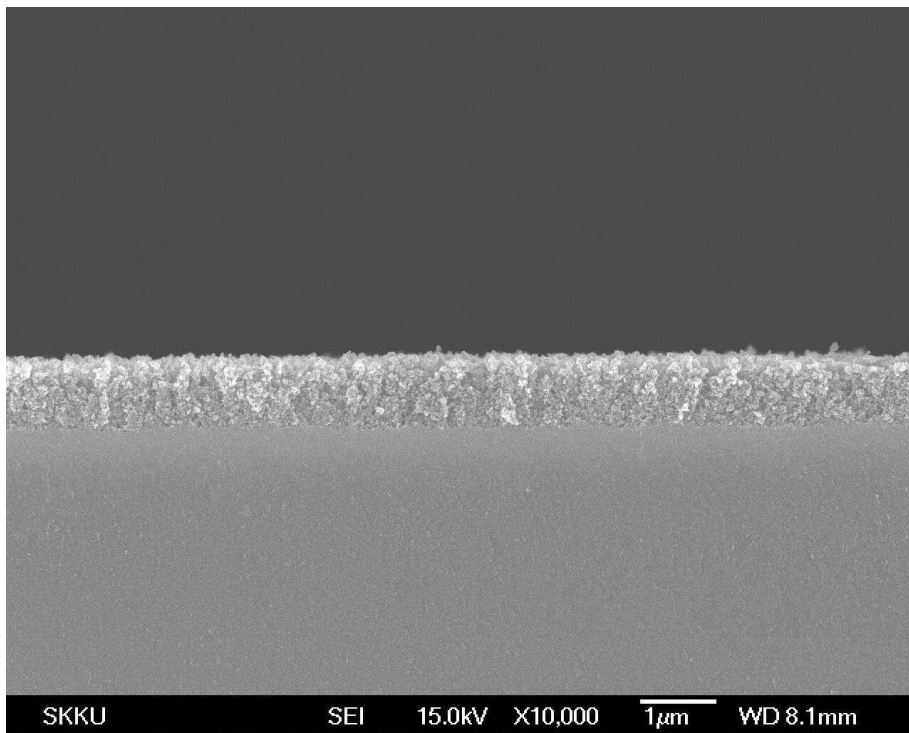
도면2



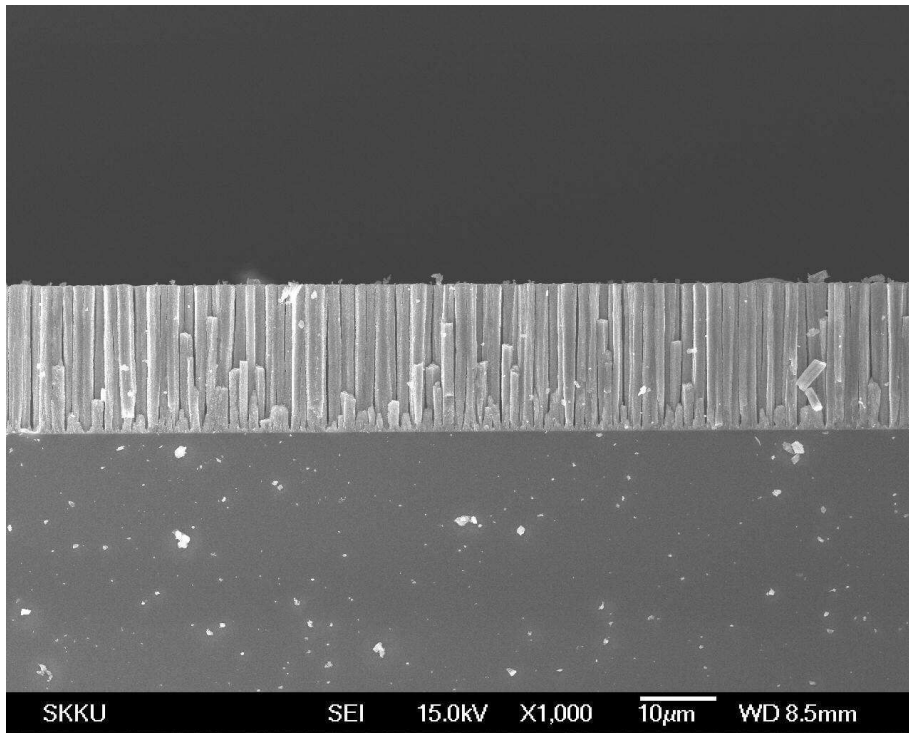
도면3



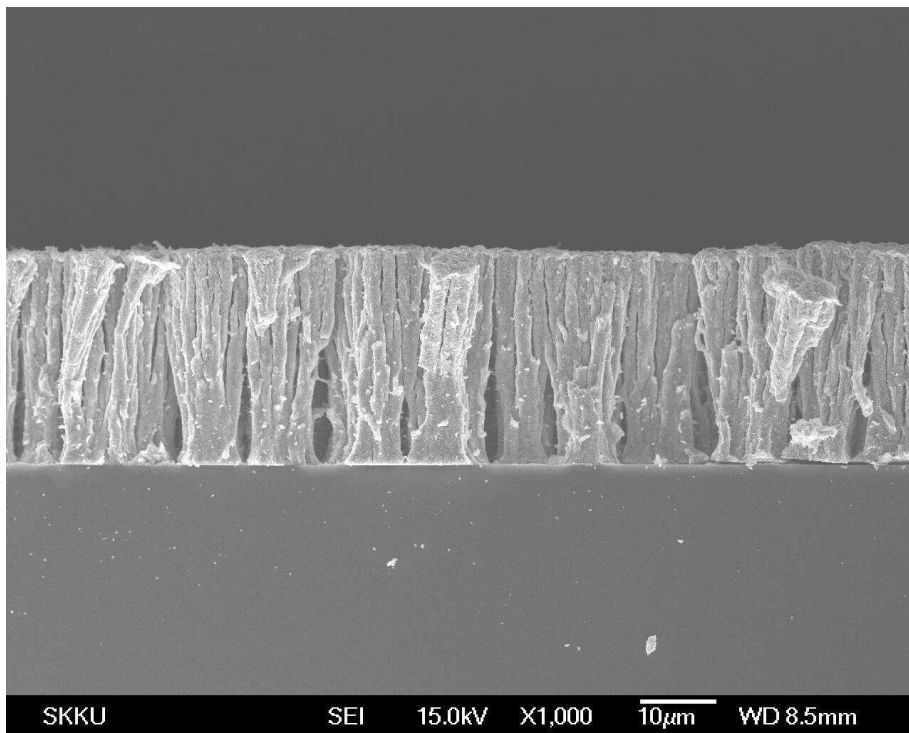
도면4



도면5



도면6



도면7

