



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월26일
 (11) 등록번호 10-1659725
 (24) 등록일자 2016년09월20일

- | | |
|--|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/30 (2006.01) C07D 241/12 (2006.01)
C23C 16/18 (2006.01) C23C 16/44 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0094992
(22) 출원일자 2014년07월25일
심사청구일자 2014년07월25일
(65) 공개번호 10-2015-0013082
(43) 공개일자 2015년02월04일
(30) 우선권주장
14/329,323 2014년07월11일 미국(US)
61/858,799 2013년07월26일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009504913 A
KR1020100129238 A
논문(1998.12) | (73) 특허권자
에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드
미합중국 펜실베이니아주 18195-1501 알렌타운시 해밀턴 블라바야드 7201
(72) 발명자
이바노브, 세르게이 블라디미로비치
미국 18078 펜실베이니아 슈넥스빌 호프만 드라이브 5215
레이, 신지안
미국 92081 캘리포니아 비스타 체리우드 1928
노르만, 존 안토니 토마스
미국 92024 캘리포니아 엔시니타스 웨스트 브러프 드라이브 709
(74) 대리인
특허법인 남앤드남 |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 12 항

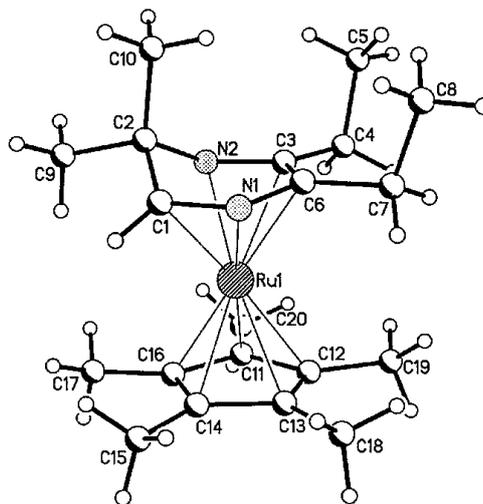
심사관 : 조상진

(54) 발명의 명칭 **휘발성 디하이드로피라지닐 및 디하이드로피라진 금속 착화합물**

(57) 요약

본 발명은 6개의 전자 리간드로서 광범위하게 다양한 금속과 배위되어 ALD 및 CVD 증착을 위한 휘발성 금속 착화합물을 얻을 수 있는 디하이드로피라지닐 음이온을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 또한, 안정화 중성 리간드로서 금속에 배위될 수 있는 탈양성자화되지 않은 디하이드로피라진에 관한 것이다. 일 구체예에서, 조성물은 예를 들어, 루테튬 또는 코발트 금속 필름과 같은 금속 함유 박막의 증착을 위해 ALD 또는 CVD 고정 챔버로의 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 전구체의 직접 액체 주입 전달을 위해 사용된다.

대표도 - 도1

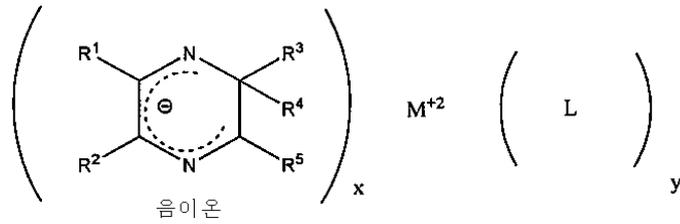


명세서

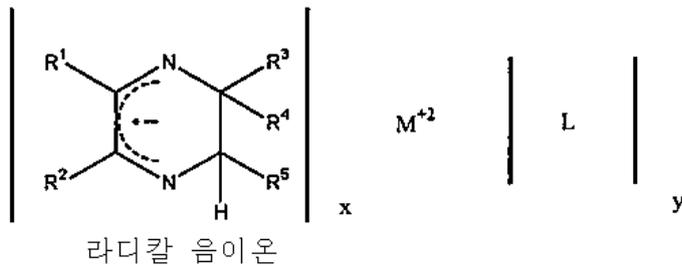
청구범위

청구항 1

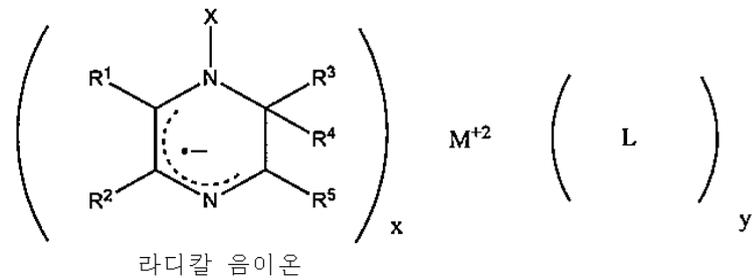
하기 화학식(3A) 내지 화학식(3H)을 지니는 디하이드로피라지닐 또는 디하이드로피라진의 금속 착화합물로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 조성물:



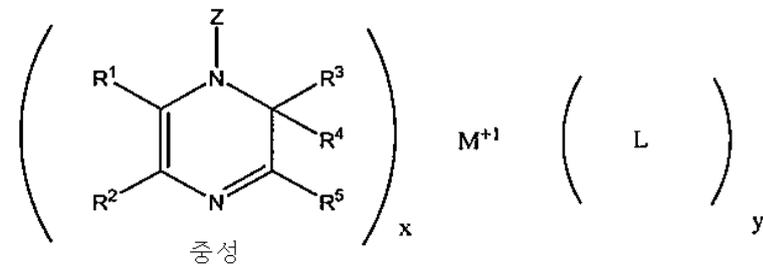
화학식(3A)



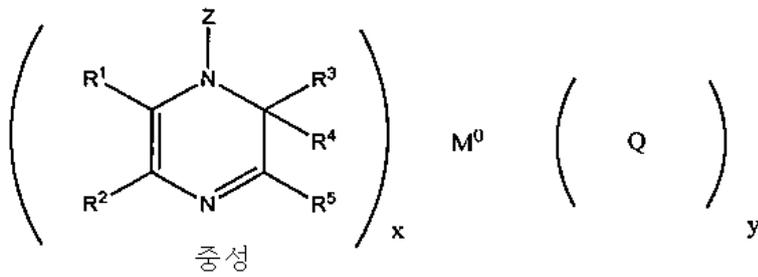
화학식(3B)



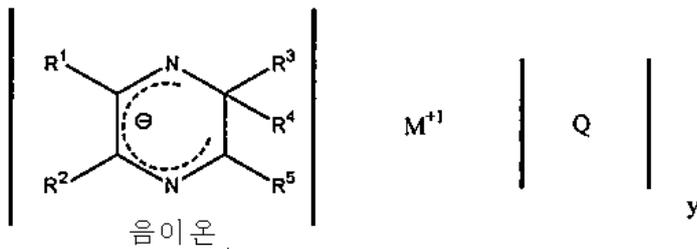
화학식(3C)



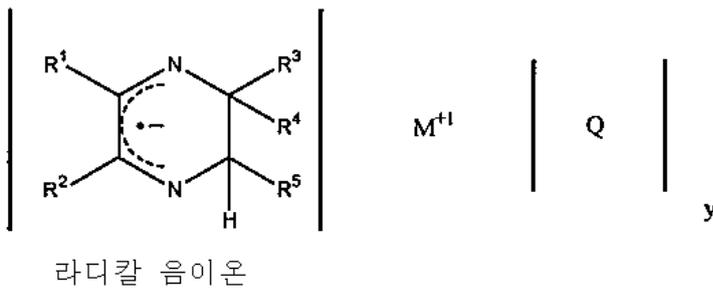
화학식(3D)



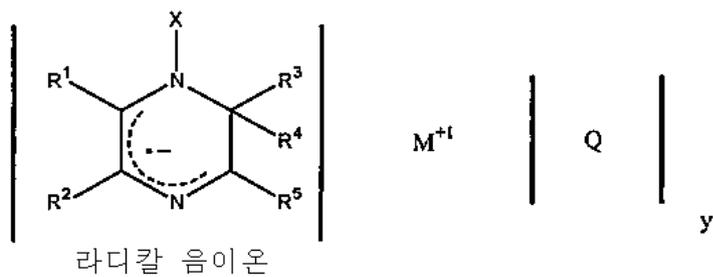
화학식(3E)



화학식(3F)



화학식(3G)



화학식(3H)

상기 화학식(3A) 내지 화학식(3C)에서, R¹, R², R³, R⁴는 각각 독립적으로 C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기로부터 선택되고; R⁵는 독립적으로 H 원자 및 선형, 분지형 또는 고리형 C₁-C₆ 알킬 기로부터 선택되고; (L)은 사이클로펜타디에닐, 펜타메틸펜타디에닐, 디메틸펜타디에닐, 트리메틸펜타디에닐, 메틸사이클로펜타디에닐, 에틸사이클로펜타디에닐, 이미다졸릴, 트리알킬이미다졸릴, 피롤릴, 및 알킬 피롤릴로부터 선택된 음이온이고; M은 이가 금속이고; x = 1 또는 2이고; x + y = 2이고; X는 H 원자, C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기 및 SiR⁶으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, R⁶은 C₁-C₃ 선형 또는 분지형 알킬 기로부터 독립적으로 선택되고,

상기 화학식(3D)에서, R¹, R², R³, R⁴는 각각 독립적으로 C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기로부터 선택되

고; R^5 는 독립적으로 H 원자 및 선형, 분지형 또는 고리형 C_1-C_6 알킬 기로부터 선택되고; (L)은 사이클로펜타디에닐, 펜타메틸펜타디에닐, 디메틸펜타디에닐, 트리메틸펜타디에닐, 메틸사이클로펜타디에닐, 에틸사이클로펜타디에닐, 이미다졸릴, 트리알킬이미다졸릴, 피롤릴, 및 알킬 피롤릴로부터 선택된 음이온이고; M은 일가 금속이고; $x = 1$ 또는 2이고; $y = 1$ 이고; Z는 H 원자, C_1-C_6 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기 및 SiR^6 으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, R^6 은 선형 또는 분지형 C_1-C_6 알킬 기로부터 독립적으로 선택되고,

상기 화학식(3E)에서, R^1, R^2, R^3, R^4 는 각각 독립적으로 C_1-C_6 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기로부터 선택되고; R^5 는 독립적으로 H 원자 및 선형, 분지형 또는 고리형 C_1-C_6 알킬 기로부터 선택되고; (Q)는 벤젠 및 알킬화 벤젠으로부터 선택되고; M은 금속이고; $x = 1$ 또는 2이고; $y = 1$ 이고; Z는 H 원자, C_1-C_6 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기 및 SiR^6 으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, R^6 은 C_1-C_3 선형 또는 분지형 알킬 기로부터 독립적으로 선택되고,

상기 화학식(3F) 내지 화학식(3H)에서, R^1, R^2, R^3, R^4 는 각각 독립적으로 C_1-C_6 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기로부터 선택되고; R^5 는 독립적으로 H 원자 및 선형, 분지형 또는 고리형 C_1-C_6 알킬 기로부터 선택되고; (Q)는 중성 리간드이고; M은 일가 금속이고; $y = 1$ 이고; X는 H 원자, C_1-C_6 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기 및 SiR^6 으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, R^6 은 C_1-C_3 선형 또는 분지형 알킬 기로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 금속 착화합물이 산소 원자를 함유하지 않는 조성물.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 디하이드로피라진 리간드가 2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸피라진이거나 디하이드로피라지닐 리간드가 2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸피라지닐일 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속이 루테튬 또는 코발트인 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, L이 펜타메틸사이클로펜타디에닐(Cp^*)인 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 착화합물이 루테튬(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸피라지닐), 코발트(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸피라진), 루테튬(2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸피라진)(벤젠), 및 이들의 조합물로부터 선택된 하나 이상의 착화합물을 포함하는 조성물.

청구항 7

기관상에 일정한 두께를 지니는 금속 함유 필름을 형성시키는 방법으로서,

- a. 제1항의 하나 이상의 금속 착화합물을 포함하는 조성물을 도입하는 단계;
- b. 금속 착화합물을 기관상에 화학 흡수시키는 단계; 및
- c. 퍼지 가스(purge gas)를 사용하여 금속 착화합물을 퍼징해 내는 단계를 포함하는, 기관상에 금속 함유 필름을 형성시키는 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

- d. 금속 착화합물에 대한 산소 공급원을 가열된 기관상으로 제공하여 흡수된 금속 착화합물 함유 조성물과 반응시키는 단계; 및
- e. 임의로 어떠한 미반응된 산소 공급원을 퍼징해 내는 단계를 추가로 포함하는, 기관상에 금속 옥사이드 필름을 형성시키는 방법.

청구항 9

제 7항에 있어서,

- d. 금속 착화합물에 대한 환원제를 가열된 기관상으로 제공하여 흡수된 금속 착화합물과 반응시키는 단계; 및
- e. 임의로 어떠한 미반응된 환원제를 퍼징해 내는 단계를 추가로 포함하는, 기관상에 금속 필름을 형성시키는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 환원제가 수소, 수소 플라즈마, 암모니아, 암모니아 플라즈마, 수소 및 질소를 포함하는 플라즈마, 알킬실란, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 필름의 두께가 확립될 때까지 단계 a 내지 단계 d 및 임의 단계 e가 반복되는 방법.

청구항 12

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 방법이 원자층 증착 공정인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 참조

[0002] 본 출원은 2013년 7월 26일자 출원된 미국 가출원 제61/858,799호의 우선권을 주장한다. 이러한 가출원의 개시 내용은 본원에서 그 전체가 참조로 포함된다.

배경 기술

[0003] 발명의 배경

[0004] 본원에서는 금속 착화합물, 예컨대, 이로 한정되는 것은 아니지만, ALD 또는 CVD 전구체로서 사용하기 위한 루테튬 및 코발트 착화합물을 합성하기 위해서 사용될 수 있는 디하이드로피라진 리간드가 기재되고 있다. 본원에서는 또한 디하이드로피라진 리간드를 포함하는 착화합물 및 이를 제조하고 사용하는 방법이 기재되고 있다.

[0005] 전자 산업은, 휘발성 금속 함유 전구체를 사용하여, 기관상에 컨포멀 금속 함유 필름, 예컨대, 실리콘, 금속 니트라이드, 금속 옥사이드 및 그 밖의 금속-함유 층을 제조하기 위해서, 화학적 기상 증착(chemical vapor deposition: CVD) 및 원자층 증착(atomic layer deposition: ALD)을 포함한 기상 증착 공정을 위한 그러한 휘발성 금속 함유 전구체의 공급원을 계속 찾고 있다. 이들 기술에서, 휘발성 금속 착화합물의 증기가 공정 챔버에 도입되고, 그러한 챔버에서, 상기 착화합물은 실리콘 웨이퍼의 표면과 접촉되며, 그 결과 순수한 금속 또는 금속 화합물의 얇은 막을 증착시키는 화학 반응이 발생한다. 전구체가 웨이퍼 표면에서 열적으로 또는 공정 챔버내로 동시에 첨가된 시약과 반응하는 경우에 CVD가 발생하며, 지속적 상태의 증착으로 필름 성장이 발생한다. CVD는 연속적인 방식 또는 펄스 방식으로 적용되어 요망되는 필름 두께를 달성할 수 있다. ALD에서, 전구체는 자기-포화 단층(monolayer)으로서 웨이퍼 상에 화학 흡수되고, 과량의 미반응된 전구체는 불활성 가스, 예컨대, 아르곤에 의해서 퍼징되고, 이어서, 과량의 시약이 첨가되고 화학 흡수된 전구체의 단층과 반응하여 금속 또는

금속 화합물을 형성한다. 이어서, 과량의 시약은 불활성 가스로 퍼진다. 이어서, 이러한 사이클은 다수회 반복되어 원자적인 정밀도로 요망되는 두께의 금속 또는 금속 화합물을 형성시키는데, 그 이유는 전구체의 화학 흡수 및 시약이 자기-제한되기 때문이다. ALD는 초박막이면서도 연속적인 금속 함유 필름을 증착시키는데 있어서 정밀한 필름 두께의 조절, 필름 두께의 우수한 균일성 및 깊게 에칭되고 고도로 복잡한 구조, 예컨대, 상호 연결 비아 및 트렌치(interconnect vias and trenches)를 고르게 코팅하기 위한 현저한 컨포멀 필름 성장을 제공한다. ALD에 적합한 금속 전구체는 화학 흡수 단계동안 어떠한 열적 분해 발생을 방지하도록 열적으로 안정하지만 여전히 첨가되는 시약에 대해서 화학적으로 반응성인 전구체를 포함한다. 추가로, 금속 전구체는 최대 휘발성 및 단지 미량의 비휘발성 잔류물을 남기는 완전 증기화(clean evaporation)을 위해서 모노머성인 것이 중요하다. 또한, 전구체가 직접적인 액체 주입(Direct Liquid Injection: DLI)에 사용되어 전구체 증기를 CVD 또는 ALD 반응기에 전달할 수 있는 용액을 형성하도록 탄화수소 용매에 높은 용해도를 지니는 것이 바람직하다. 탄화수소 용매, 예컨대, 사이클로옥탄 및 메틸렌이 특히 주목을 끄는데, 그 이유는 이들이 비교적 높은 비등점 액체이고 낮은 수분 수준으로 용이하게 건조될 수 있기 때문이다.

[0006] 루테튬 및 코발트는 반도체 소자의 제조에서 CVD 및 ALD 공정을 위한 특히 주목을 끄는 금속이다. 루테튬의 초박막의 증착은 DRAM 커패시터 셀(DRAM capacitor cell)내의 전극을 생성시키거나 구리 확산 배리어 물질, 예컨대, 티타늄 니트라이드 또는 탄탈 니트라이드 상에 구리 부착 촉진 박막을 성장시키기 위해서 사용될 수 있다. 초박막의 연속 루테튬 필름은 또한 구리 금속이 위에 직접적으로 전착될 수 있는 씨드 층(seed layer)으로서 사용될 수 있다. 유사하게, 박막 코발트 층이 또한 티타늄 니트라이드 또는 탄탈 니트라이드를 위한 부착 촉진 필름으로서 적용될 수 있다. 대안적으로, 코발트는 구리 상호연결 라인상에 "캡핑 필름('capping film)"으로서 증착될 수 있다. 금속을 티타늄 니트라이드, 탄탈 니트라이드 또는 원소 산소에 대해서 반응성일 수 있는 다른 기판상에 증착시키는 경우에, 루테튬과 코발트 착화합물은 원소 산소를 함유하지 않는 것이 특히 바람직한다. 그 이유는 이는 금속 옥사이드를 형성시키는 경향이 있을 것이고, 그러한 금속 옥사이드는 제작되는 소자내에 전기적 지장(electrical failure)을 초래할 수 있기 때문이다.

[0007] 화학문헌에서 보고된 다양한 루테튬 전구체가 존재하지만, ALD에서 이들을 사용하는 때에 직면하는 공통된 공정 문제는 연속적인 금속 필름을 형성시키는데 대한 이들의 긴 인큐베이션 시간(incubation time) 및 시약으로서 산소 또는 오존을 사용할 필요성이다. 긴 인큐베이션 시간은 첫 번째 ALD 사이클에서의 낮은 금속 원자 증착(핵화) 밀도의 결과이며, 그러한 밀도는 추가의 사이클에 의해서 서서히 증가하는데, 그 이유는 핵이 추가의 금속 증착을 위한 부위로서 작용하는 경향이 있기 때문이다. 충분한 핵화 밀도가 확립되면, ALD 필름 두께와 ALD 사이클의 수 사이의 선형 상호관계가 확립된다. 이러한 방식으로 500회 만큼 많은 초기 ALD 사이클이 루테튬 필름의 지속적인 성장 속도를 확립시키기 위해서 필요할 수 있다[문헌: S. Yim et al, Journal of Applied Physics, 103, 113509, 2008]. 핵화 밀도는 ALD 공정 동안 플라즈마의 적용에 의해서 향상될 수 있지만, 플라즈마의 강한 직접적인 유도는, 특히, 플라즈마로부터 가려질 수 있는 깊게 에칭된 구조물의 수직 측벽 상에서, 열적 ALD에 비해서 증착의 균일성을 저하시키는 경향이 있다. 다른 한편으로, 산소 및 오존 시약의 사용은 배리어 필름, 예컨대, 티타늄 니트라이드 및 탄탈 니트라이드를 산화적으로 손상시키고 루테튬 금속의 러프닝(roughening) 및 에칭을 또한 유도하는 이들의 능력면에서 문제일 수 있다. 이와 관련하여, 화학적 환원 공정에 의해서 루테튬 금속을 증착시켜서 산화적인 손상을 피할 수 있는 루테튬 전구체를 개발하는 것에 대한 강한 요구가 있다. 환원에 적합한 시약은, 이로 한정되는 것은 아니지만, 수소, 암모니아, 아민, 하이드라진, 실란, 알란, 및 보란을 포함한다. 대부분의 매우 바람직한 공정들은 원소 산소를 전혀 함유하지 않는 환원제와의 루테튬 전구체의 조합물을 포함할 것이다. 유사하게, 환원 조건하에 산소 비함유 코발트 전구체로부터의 코발트 금속 필름의 환원적 성장에 대한 요구가 있다. 그래서, 요약하면, 환원에 의해서 금속 루테튬과 코발트를 증착시킬 수 있는 산소 비함유 루테튬 및 코발트 전구체에 대한 요구가 있다.

[0008] 종래 기술에서 기재된 다른 금속 전구체는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 하기 사이클로펜타디에닐 (Cp), 피롤, 이미다졸, 디엔, CO, 알킬 치환된 페닐, 아미디네이트, 구아니디네이트 또는 이들의 조합물 중 하나 이상을 포함한다. 그러나, 본원에 기재된 리간드 및 착화합물은 종래 기술에서의 것들과는 상이한데, 그 이유는 이들은 ALD 및 CVD에 의해서 금속 필름을 성장시키기 위한 높은 반응성을 허용하고 산소를 함유하지 않는 비-방향족 디하이드로피라진 리간드(들)를 기반으로 하기 때문이다.

발명의 내용

[0009] 발명의 간단한 요약

[0010] 본원에서는 본원에 기재된 화학식(3A) 내지 화학식(3E)을 지니는 금속 하이드로피라진 함유 착화합물이 기재된

다. 특정의 구체예에서, 금속 M은 Ru 또는 Co로부터 선택된다. 특정의 구체예에서, 착화합물은, 예를 들어, ALD 및 CVD 공정을 위한 직접적인 액체 주입(direct liquid injection: DLI)을 위해서 사용될 수 있다. 이들 착화합물은 추가로 하나 이상의 용매, 예컨대, 탄화수소 또는 다른 용매를 포함할 수 있으며, 스테인리스 스틸 용기 내에 패키징되거나 하우징될 수 있다.

[0011] 용어 "금속 디하이드로피라지닐 착화합물"은 전형적으로 디하이드로피라지닐 음이온을 함유하는 착화합물을 나타내기 위해서 사용되며, 용어 "금속 디하이드로피라진 착화합물"은 전형적으로 중성 디하이드로피라진 리간드를 함유하는 착화합물을 나타내기 위해서 사용된다. 그러나, 이들 두 용어 중 하나가 일반적으로 본원에서 본 발명의 착화합물을 나타내기 위해서 사용된다.

[0012] 본원에서는 또한 N-알킬디하이드로피라진 및 N-트리알킬실릴디하이드로피라진이 기재된다.

[0013] 본원에서는 또한 금속 하이드로피라진 함유 착화합물, 더욱 특히, 루테튬 및 코발트 함유 착화합물을 수소, 암모니아, 하이드라진, 실란, 보란과 함께 증착 공정에서 사용하는 ALD 및 CVD 증착 공정이 기재된다.

[0014] 본원에서는 또한 금속 하이드로피라진 함유 착화합물, 더욱 특히, 루테튬 및 코발트 함유 착화합물을 산화제, 예컨대, 오존 또는 산소와 함께 사용하는 ALD 및 CVD 증착 공정이 기재된다.

[0015] 금속 디하이드로피라지닐 착화합물을 포함하는 조성물이 본원에서 기재되며, 이러한 착화합물은 금속 함유 필름의 증기 증착 공정, 예컨대, 원자층 증착(ALD) 및 화학적 기상 증착(CVD) 성장을 위한 이들 전구체의 DLI 전달에 유용하다. 이들 전구체가 DLI를 통해서 전달되게 하기 위해서, 이들 전구체는 또한 DLI 전달에 적합한 조성물을 형성시키기 위해 매우 충분한 농도로 용이하게 용해되어야 한다. 본원에서 기재된 금속 디하이드로피라지닐 착화합물의 조성물은 바람직하게는 기화 조건하에 휘발성 및 열적 안정성 둘 모두를 나타낸다. 또한, 이들은 바람직하게는 금속 필름 성장 및 금속 전구체의 휘발성 공급원을 필요로 하는 어떠한 다른 적용에 전구체로서 매우 효과적이다.

[0016] 또 다른 추가의 양태로, 기판상에 일정한 두께를 지니는 금속 옥사이드 필름을 형성시키는 방법으로서,

[0017] a. 화학식(3A), (3B), (3C), (3D), (3E), (3F), (3G), 및 (3H) 착화합물 또는 이들의 조합물로부터 선택된 금속 디하이드로피라지닐 착화합물을 도입하는 단계;

[0018] b. 금속 디하이드로피라지닐 착화합물을 기판상에 화학 흡수시키는 단계;

[0019] c. 퍼지 가스(purge gas)를 사용하여 금속 디하이드로피라지닐 착화합물을 퍼징해 내는 단계;

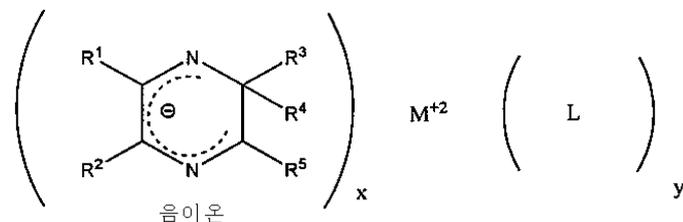
[0020] d. 금속 디하이드로피라지닐 착화합물에 대한 산소 공급원을 가열된 기판상으로 제공하여 흡수된 금속 디하이드로피라지닐 착화합물과 반응시키는 단계; 및

[0021] e. 임의로 어떠한 미반응된 산소 공급원을 퍼징해 내는 단계를 포함하고,

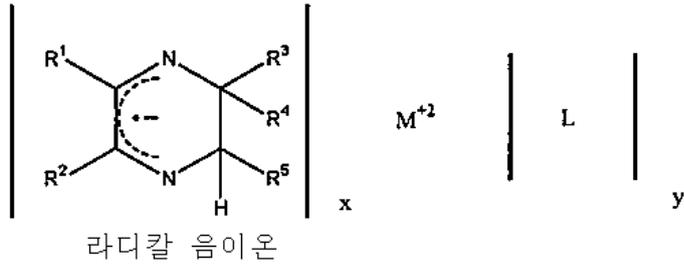
[0022] 요망되는 필름 두께가 얻어질 때까지 단계 a 내지 단계 d가 반복되는 방법이 제공된다.

또한, 본 발명은 다음의 추가의 양태를 포함한다:

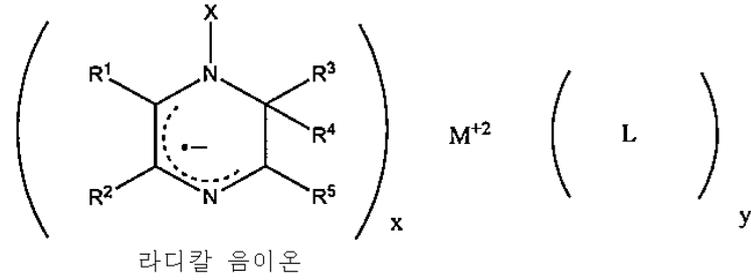
하기 화학식(3A) 내지 화학식(3H)을 지니는 디하이드로피라지닐 또는 디하이드로피라진의 금속 착화합물로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 조성물:



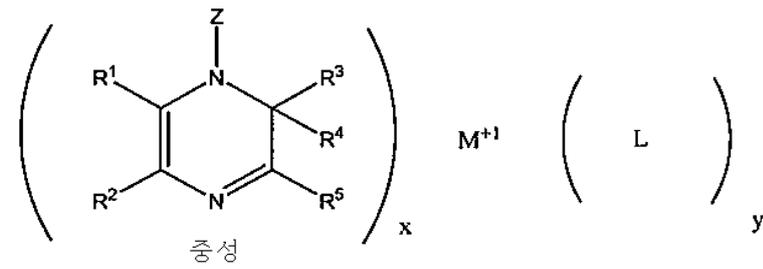
화학식(3A)



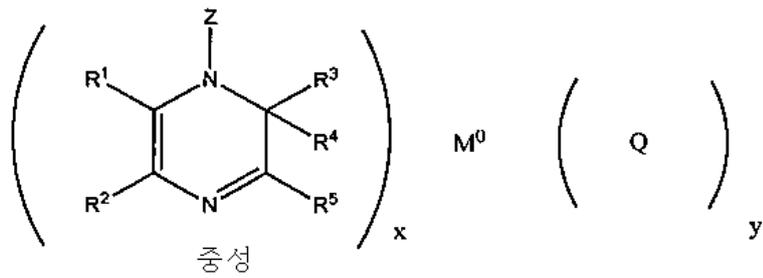
화학식(3B)



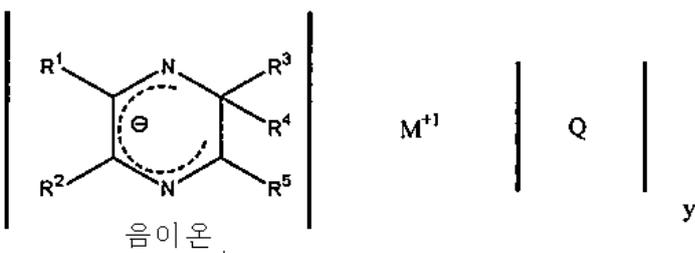
화학식(3C)



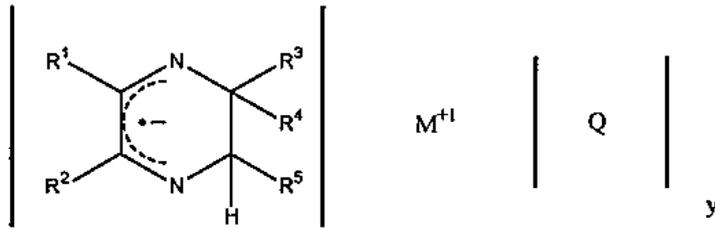
화학식(3D)



화학식(3E)

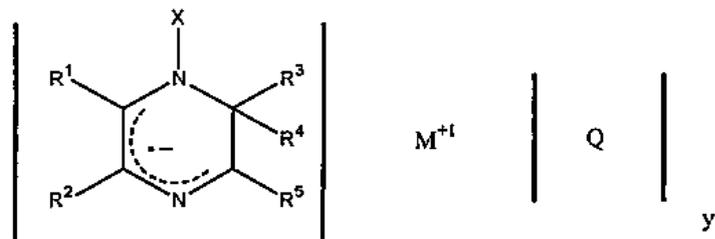


화학식(3F)



라디칼 음이온

화학식(3G)



라디칼 음이온

화학식(3H)

상기 화학식(3A) 내지 화학식(3C)에서, R¹, R², R³, R⁴는 각각 독립적으로 C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기로부터 선택되고; R⁵는 독립적으로 H 원자 및 선형, 분지형 또는 고리형 C₁-C₆ 알킬 기로부터 선택되고; (L)은 사이클로펜타디에닐, 펜타메틸펜타디에닐, 디메틸펜타디에닐, 트리메틸펜타디에닐, 메틸사이클로펜타디에닐, 에틸사이클로펜타디에닐, 이미다졸릴, 트리알킬이미다졸릴, 피롤릴, 및 알킬 피롤릴로부터 선택된 음이온이고; M은 이가 금속이고; x = 1 또는 2이고; x + y = 2이고; X는 H 원자, C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기 및 SiR⁶으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, R⁶은 C₁-C₃ 선형 또는 분지형 알킬 기로부터 독립적으로 선택되고,

상기 화학식(3D)에서, R¹, R², R³, R⁴는 각각 독립적으로 C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기로부터 선택되고; R⁵는 독립적으로 H 원자 및 선형, 분지형 또는 고리형 C₁-C₆ 알킬 기로부터 선택되고; (L)은 사이클로펜타디에닐, 펜타메틸펜타디에닐, 디메틸펜타디에닐, 트리메틸펜타디에닐, 메틸사이클로펜타디에닐, 에틸사이클로펜타디에닐, 이미다졸릴, 트리알킬이미다졸릴, 피롤릴, 및 알킬 피롤릴로부터 선택된 음이온이고; M은 일가 금속이고; x = 1 또는 2이고; y = 1이고; Z는 H 원자, C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기 및 SiR⁶으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, R⁶은 선형 또는 분지형 C₁-C₆ 알킬 기로부터 독립적으로 선택되고,

상기 화학식(3E)에서, R¹, R², R³, R⁴는 각각 독립적으로 C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기로부터 선택되고; R⁵는 독립적으로 H 원자 및 선형, 분지형 또는 고리형 C₁-C₆ 알킬 기로부터 선택되고; (Q)는 벤젠 및 알킬화 벤젠으로부터 선택되고; M은 금속이고; x = 1 또는 2이고; y = 1이고; Z는 H 원자, C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기 및 SiR⁶으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, R⁶은 C₁-C₃ 선형 또는 분지형 알킬 기로부터 독립적으로 선택되고,

상기 화학식(3F) 내지 화학식(3H)에서, R¹, R², R³, R⁴는 각각 독립적으로 C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기로부터 선택되고; R⁵는 독립적으로 H 원자 및 선형, 분지형 또는 고리형 C₁-C₆ 알킬 기로부터 선택되고; (Q)는

중성 리간드이고; M은 일가 금속이고; y = 1이고; X는 H 원자, C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기 및 SiR⁶으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, R⁶은 C₁-C₃ 선형 또는 분지형 알킬 기로부터 독립적으로 선택된다.

본 발명의 한 가지 양태와 관련하여 기재된 특징이 본 발명의 어떠한 다른 양태와 관련하여 사용될 수 있다.

[0023] 삭제

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 루테늄 (펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸피라지닐)의 구조를 예시하고 있다.

도 2는 루테늄 (펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸피라지닐) (Cp^{*}RuDMDEP)의 열중량분석(thermogravimetric analysis: TGA)/시차주사열량계(differential scanning calorimetry: DSC) 결과를 제공한다.

도 3은 코발트 (펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸피라진)의 구조를 예시하고 있다.

도 4는 코발트 (펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸피라진)의 TGA/DSC 결과를 제공한다.

도 5는 포타슘 (2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸피라지닐)(테트라하이드로푸란)의 구조를 예시하고 있다.

도 6은 300°C에서의 Cp^{*}RuDMDEP/산소를 사용한 TiO₂ 상의 ALD 루테늄 필름의 X-레이 광전자 분광분석(X-ray Photo Electron Spectroscopy: XPS) 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

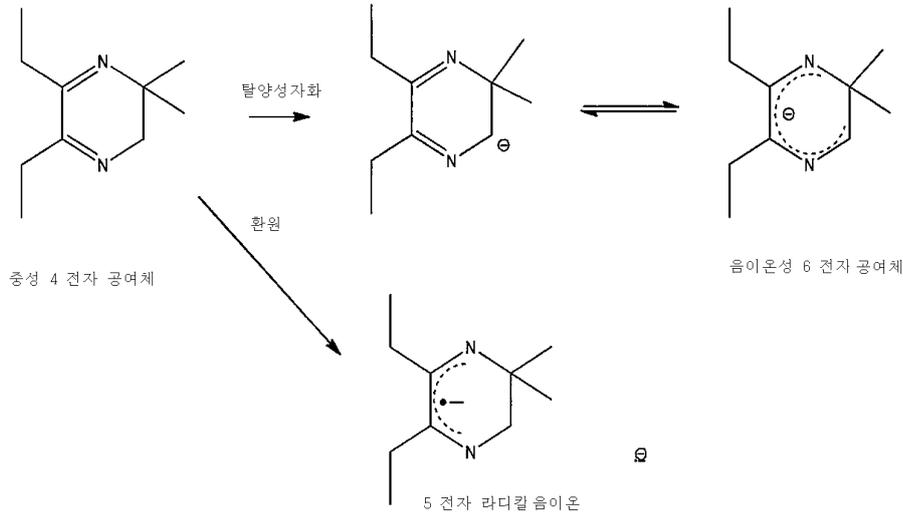
[0025] 발명의 상세한 설명

[0026] 본원에서는 ALD 및 CVD를 위한 휘발성 착화합물을 생성시키기 위한 광범위한 범위의 상이한 금속에 대한 6 전자 리간드로서 배위될 수 있는 디하이드로피라지닐 음이온을 포함하는 조성물이 기재된다. 특정의 구체예에서, 고도로 입체적으로 치환된 디하이드로피라지닐 음이온이 알칼리 토금속을 포함하는 착화합물에 적합하다. 다른 구체예에서, 덜 입체적으로 치환된 디하이드로피라지닐이 전이금속 및 란타나이드 금속을 추가로 포함하는 착화합물에 적합하다. 또 다른 추가의 구체예에서, 중성의 비탈양성자화된 디하이드로피라진이, 예를 들어, 4 전자 공여 리간드로서 사용될 수 있다. 이러한 후자의 구체예와 관련하여, 영가 루테늄 착화합물(zero valent ruthenium complex)은 18 전자 착화합물을 위한 디하이드로피라진(4 전자), 루테늄(0)(8 전자) 및 톨루엔(6 전자)로부터 제조될 수 있다. 본원에 기재된 디하이드로피라진 리간드의 이점은 이것이 고리 질소에 대한 수소 결합으로 인해서 물 또는 하이드록실(OH) 기와 반응성일 수 있고, 이는 고리를 가수분해/파괴하여 개방시키고 후속하여 금속 또는 금속 옥사이드 필름 증착을 유도한다는 것이다. 이론으로 한정하고자 하는 것은 아니지만, 본 발명의 발명자들은 반응성이 이와 관련하여 가수분해에 불안정하지 않은 사이클로헥사디엔 리간드를 지니는 유사한 착화합물에 비해서 더 커야 한다고 믿고 있다. 또 다른 추가의 구체예에서, 중성 및 탈양성자화된 디하이드로피라진이 다른 리간드, 예컨대, 사이클로펜타디엔(cyclopentadiene: Cp), 피롤, 이미다졸, 아미디네이트, 구아니디네이트, 디이민, 케토이민, 또는 디케톤 등과 함께 사용되어 혼합된 리간드 착화합물을 형성시킬 수 있다. 본원에서 개시된 디하이드로피라진 리간드를 포함하는 생성 조성물 또는 착화합물은 이들이 증착 공정, 더욱 특히 원자층 증착 공정을 위해서 둘 모두 휘발성이며, 여전히 기화 조건하에 열적으로 안정하게 한다. 상기 설명에 추가로, 동일한 리간드를 포함하는 화합물 또는 착화합물 및 조성물은 금속 필름 성장, 예컨대, 이로 한정되는 것은 아니지만, 루테늄 또는 코발트 금속 필름을 위한 전구체로서 유용하며, 금속 전구체의 휘발성 공급원을 필요로 하는 어떠한 다른 적용에 유용하다.

[0027] 본원에서 기재된 금속 디하이드로피라지닐 착화합물은 2족 내지 16족 또는 4족 내지 16족으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 함유한다. 본원에 기재된 화학식의 특정의 구체예에서, M은, 이로 한정되는 것은 아니지만, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Zn, In, Ge, Sn, Sb, Te, Bi, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo,

W, Al, In, Sn, Sb, Bi; La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 이들의 조합물을 포함한 4족 내지 16족으로부터 선택된 금속이다. 한 가지 특정의 구체예에서, M은 Ru이다. 또 다른 특정의 구체예에서, M은 Co이다.

[0028] 본원에서는 금속 디하이드로피라지닐, 예컨대, 이로 한정되는 것은 아니지만, 디하이드로피라진을 기반으로 하는 산소 비함유 루테늄 및 코발트 전구체의 합성법이 기재된다. 이들 새로운 화합물은 모노머성의 완전 휘발성이고 탄화수소 용매에 매우 가용성이다. 디하이드로피라진 리간드는 이들의 탈양성자화된 형태로 디하이드로피라지닐 음이온으로서, 디하이드로피라지닐 라디칼 음이온으로서, 또는 중성의 (비-탈양성자화된) 리간드로서 이들 새로운 착화합물 내로 혼입될 수 있다. 이들 상이한 리간드 형태가 도식(1)에 도시되어 있다.



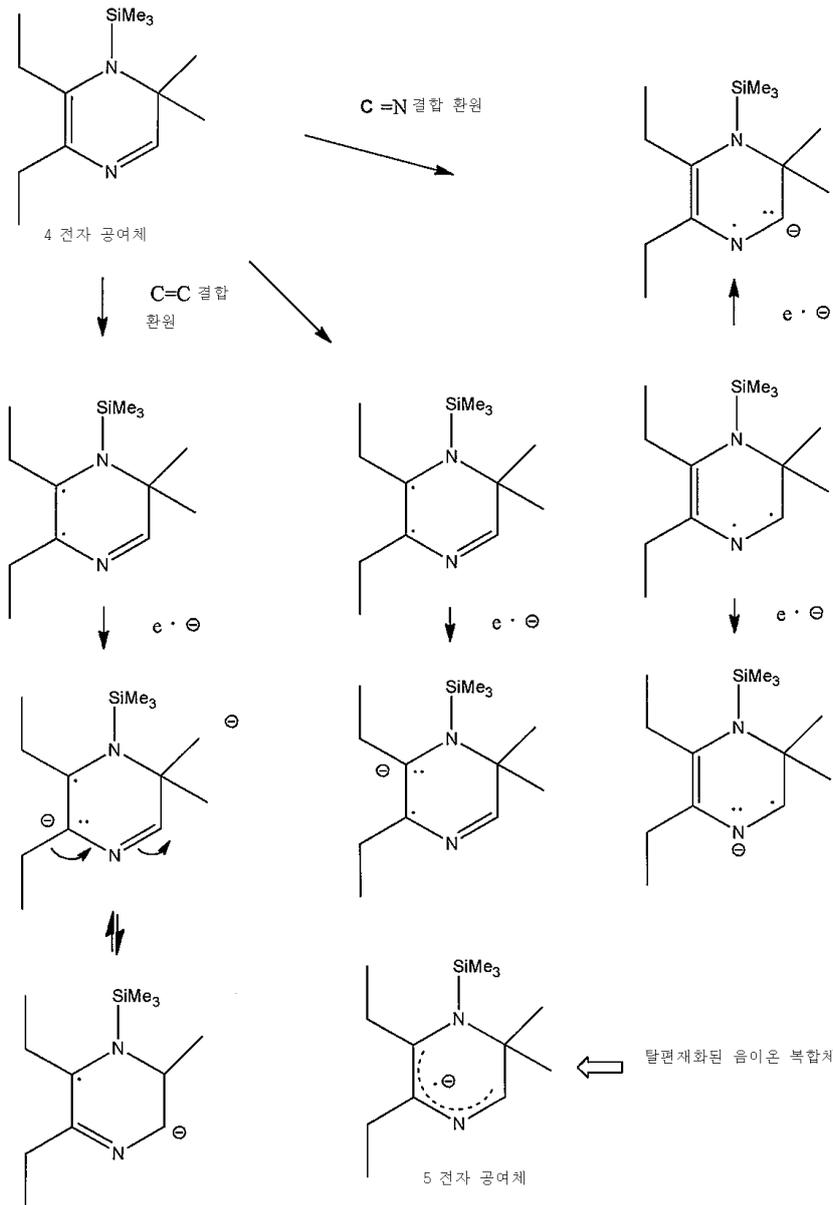
[0029]

[0030]

[0031]

도식(1)

추가적으로, N-알킬디하이드로피라진 또는 N-트리알킬실릴디하이드로피라진이 또한 중성 분자로서 또는 N-알킬 디하이드로피라지닐 또는 N-트리알킬실릴디하이드로피라지닐 라디칼 음이온으로서 이들 새로운 착화합물내로 혼입될 수 있다. 이들 리간드 형태가 N-트리알킬실릴디하이드로피라진에 대해서 도식(2)에 도시되어 있다.



[0032]

[0033]

도식(2)

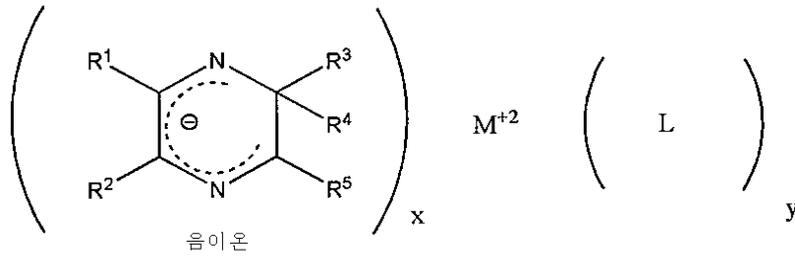
[0034]

하나 이상의 디하이드로피라지닐 음이온, 또는 하나 이상의 디하이드로피라지닐 라디칼 음이온, 또는 하나 이상의 N-알킬디하이드로피라지닐 라디칼 음이온 또는 하나 이상의 N-트리알킬실릴디하이드로피라지닐 라디칼 음이온을 함유하는 금속 디하이드로피라지닐 착화합물이 형성될 수 있다.

[0035]

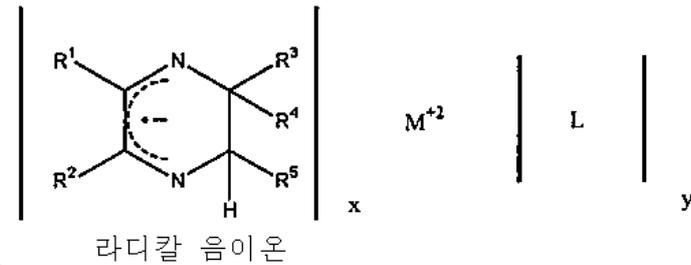
또 다른 구체예에서, 단지 하나의 디하이드로피라지닐 음이온, 또는 단지 하나의 디하이드로피라지닐 라디칼 음이온 또는 단지 하나의 N-알킬디하이드로피라지닐 라디칼 음이온 또는 단지 하나의 트리알킬실릴디하이드로피라지닐 라디칼 음이온을 다른 상이한 음이온, 예컨대, 펜타메틸사이클로펜타디에닐과 함께 함유하는 착화합물이 형성될 수 있다. 이들 착화합물은 하기 화학식(3A), (3B) 및 (3C)에 도시되어 있으며, 여기서, R¹, R², R³, R⁴는 각각 독립적으로 C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기로부터 선택되고; R⁵는 독립적으로 H 원자 또는 선형, 분지형 또는 고리형 C₁-C₆ 알킬 기로부터 선택되고; R⁶은 독립적으로 C₁-C₃ 선형 또는 분지형 알킬 기로부터 선택되고; (L)은 사이클로펜타디에닐, 펜타메틸펜타디에닐, 디메틸펜타디에닐, 트리메틸펜타디에닐, 메틸사이클로펜타디에닐, 에틸사이클로펜타디에닐, 이미다졸릴, 트리알킬이미다졸릴, 피롤릴, 알킬 피롤릴로부터 선택된 음이온이고; M은 이가 금속이고; x = 1 또는 2이고; x + y = 2이고; 화학식(3C)에서의 X는 H 원자, C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기 및 SiR⁶으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, R⁶은 C₁-C₃ 선형 또는 분지형 알킬

기로부터 독립적으로 선택된다:



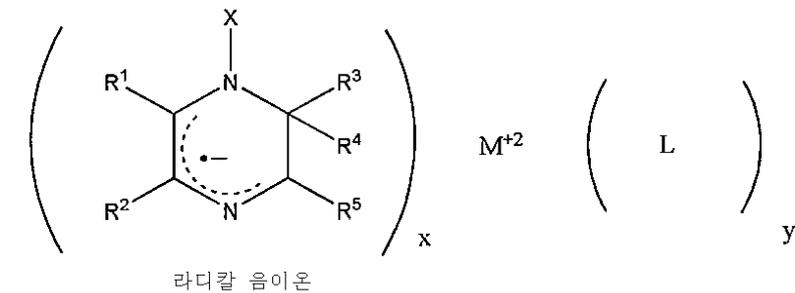
[0036]

화학식(3A)



[0038]

화학식(3B)



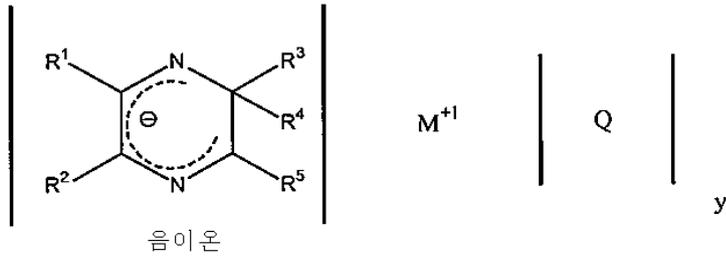
[0040]

화학식(3C)

바람직하게는, R¹ 및/또는 R²는 에틸이다. 바람직하게는, R³ 및/또는 R⁴는 메틸이다. 바람직하게는 R⁵는 수소이다.

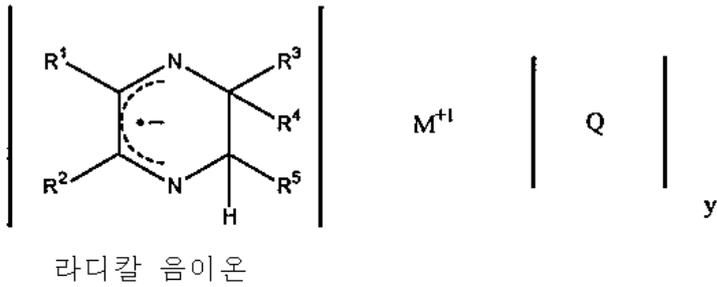
[0043]

화학식(3D) 내지 화학식(3H)의 또 다른 추가의 구체예에서, 이들 화학식은 "+1" 산화 상태를 지닐 수 있는 M 또는 일가 금속을 포함할 수 있다. 이들 구체예에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶은 본원에 기재된 바와 같으며, (Q)는 중성 리간드, 예컨대, 이로 한정되는 것은 아니지만, 본원에 기재된 바와 같은 벤젠 또는 알킬화된 벤젠이다. 그러나, x가 1인 경우에; y는 0(예, L은 존재하지 않음)이고; 새로운 변수 "z"는 1이다. M이 일가인 화학식의 일반적인 예는 다음 식: (음이온)_xM^{tn}(L)_y(Q)_z일 것이다. 이들 화합물의 더욱 특이적 예는 하기 화학식(3F), (3G), 및 (3H)로 표현된다. 화학식(3F) 내지 화학식(3H)의 구체예에서, y=1이고; X는 H 원자, C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬기 및 SiR⁶으로부터 독립적으로 선택되며; 여기서, R⁶은 C₁-C₃ 선형 또는 분지형 알킬기로부터 독립적으로 선택된다:



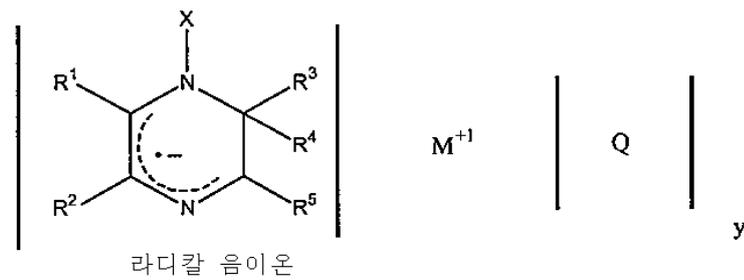
[0044]

[0045] 화학식(3F)



[0046]

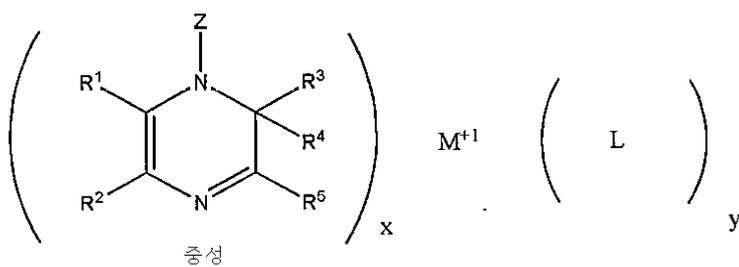
[0047] 화학식(3G)



[0048]

[0049] 화학식(3H)

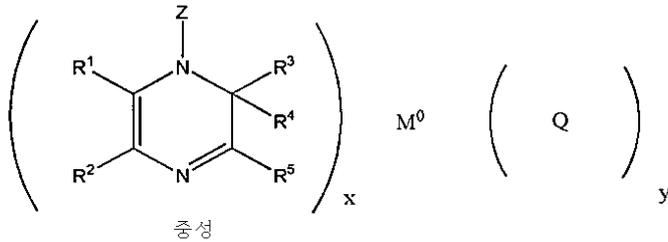
[0050] 화학식(3D)에 도시된 바와 같은 중성의 (비탈양성자화된) 디하이드로피라진을 함유하는 착화합물이 또한 형성될 수 있으며, 상기 화학식(3D)에서, R¹, R², R³, R⁴는 각각 C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기로부터 독립적으로 선택되고; R⁵는 H 원자 또는 C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기로부터 독립적으로 선택되고; (L)은 사이클로펜타디에닐, 펜타알킬사이클로펜타디에닐, 펜타메틸펜타디에닐, 디메틸펜타디에닐, 트리메틸펜타디에닐, 메틸사이클로펜타디에닐, 에틸사이클로펜타디에닐, 이미다졸릴, 트리알킬이미다졸릴, 피롤릴, 및 알킬 피롤릴로부터 선택된 음이온이고; M은 일가 금속이고; x = 1 또는 2이고; y = 1이고, Z는 H 원자, C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기 및 SiR⁶으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, R⁶은 선형, 분지형 또는 고리형 C₁-C₃ 알킬기로부터 독립적으로 선택되거나, 선형 또는 분지형 C₁-C₆ 알킬기로부터 독립적으로 선택된다.



[0051]

[0052] 화학식(3D)

[0053] 화학식(3E)에 도시된 바와 같은 중성의 (비탈양성자화된) 디하이드로피라진을 함유하는 착화합물이 또한 형성될 수 있으며, 상기 화학식(3E)에서, R¹, R², R³, R⁴는 각각 C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기로부터 독립적으로 선택되고; R⁵는 H 원자 또는 C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기이고; (Q)는 벤젠 또는 알킬화된 벤젠 이고; M은 0 산화 상태의 금속이고, x = 1 또는 2이고; y = 1이고, Z는 H 원자, C₁-C₆ 선형, 분지형 또는 고리형 알킬 기 또는 SiR⁶으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, R⁶은 선형, 분지형 또는 고리형 C₁-C₃ 알킬 기이다.



[0054] .

[0055] 화학식(3E)

[0056] 바람직하게는, Z는 수소이다.

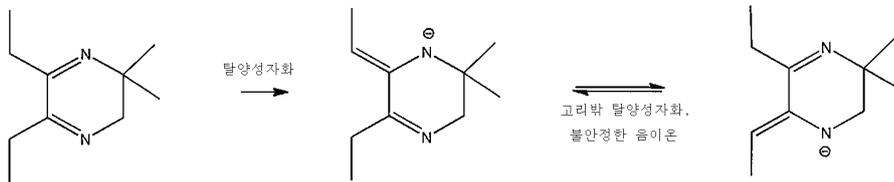
[0057] 상기 화학식(3A), (3B), (3C) 및 (3D)에서, (L)은 또한 디하이드로피라진 음이온, 디하이드로피라진 라디칼 음이온, N-알킬디하이드로피라진 라디칼 음이온, (디하이드로피라진)_x와는 상이한 N-트리알킬실릴디하이드로피라진 라디칼 음이온일 수 있다.

[0058] 본 개시내용의 디하이드로피라진 음이온은, 루테튬 (펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸 피라지닐)에 대해서 도 1에서 예시된 바와 같이, 에타-5 모드(eta-5 mode)로 루테튬에 배위되도록 도시되어 있으며, 그러한 도면에서, Ru1은 DMDEP 리간드의 C1, N1, C6, C3 및 N2에 결합된다. 이러한 방식으로, DMDEP 음이온은 6 전자 공여체로서 작용하며, 여기서, 형식적인 2개의 전자는 음이온 음전하에 의해서 제공되고 추가의 2개의 전자는 리간드의 두 이중 결합의 각각으로부터 제공된다. 이러한 방식으로, 디하이드로피라진 음이온은 전이금속 둘레의 18개 전자 배위권(18 electron coordination sphere)을 제공하여 안정한 착화합물을 제공하는데 있어서 보조할 수 있다. 따라서, 루테튬 (펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸 피라지닐)의 예에서, 6개의 (d) 전자는 Ru⁺²에 의해서 제공되고, 6개의 전자는 디하이드로피라진 음이온으로부터 제공되며, 6개의 전자는 펜타메틸사이클로펜타디에닐 음이온으로부터 제공되어 전체 18개의 전자가 부여된다. 중성의 (비탈양성자화된) 디하이드로피라진 리간드, N-알킬디하이드로피라진 또는 트리알킬실릴디하이드로피라진은 4개의 전자 공여체로서 유사하게 비스듬한 에타-4 모드로 금속에 배위될 수 있으며, 2개의 전자는 리간드 각각의 두 개의 이중결합으로부터 제공된다. 이제, 도 3 또는 코발트(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸피라진)의 구조를 참조하여 보면, 8개의 (d) 전자는 Co⁺¹에 의해서 제공되고, 6개의 전자는 펜타메틸사이클로펜타디에닐 음이온으로부터 제공되며, 4 개의 전자는 디하이드로피라진 리간드로부터 제공되어 전체 18개의 전자를 부여한다. N-알킬디하이드로피라진 및 N-트리실릴알킬디하이드로피라진은 하나의 전자에 의해서 환원되어 각각 N-알킬디하이드로피라진 및 N-트리실릴알킬디하이드로피라진 라디칼 음이온을 형성시킬 수 있고, 이들은 디하이드로피라진 고리의 4개의 원자를 가로질러 비편재화된 이들의 음전하를 지니며, 형식 음전하로부터의 2개의 전자, 이중 결합으로부터의 2개의 전자 및 환원 추가된 전자로부터의 1개의 전자를 공여하여 총 5개의 전자를 부여한다. 이들 라디칼 음이온 형태가 또한 N-트리실릴알킬디하이드로피라진에 대해서 도식(2)에 상기 도시되어 있다.

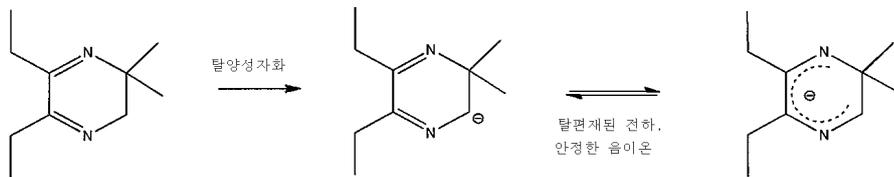
[0059] 이론으로 한정하고자 하는 것은 아니지만, 본 발명의 발명자들은 디하이드로피라진 리간드 및 이들의 음이온이 비-방향족이기 때문에, 이들의 상응하는 아민으로의 수소에 의한 이들의 환원은 방향족 안정화의 상실에 의해서 방해되지 않으며, 환원은 루테튬 또는 다른 금속에 배위됨에 의해서 촉진된다고 믿고 있다. 디하이드로피라진 리간드가 환원되면, 이는 금속에 대한 안정화를 더 이상 제공할 수 없으며, 이어서, 그러한 금속은 결국 이의 금속 상태로 환원될 수 있다.

[0060] 본 발명의 착화합물의 놀라운 양태는, 화학 문헌[D. Gopal et.al *Tetrahedron Letters*, 39, 1877-

1880,1998)("Gopal et. al.")에 따르면, 본원에 기재된 유형의 디하이드로피라진, 또는 3 위치에서 디알킬 치환된 사차 탄소로 치환된 알킬이 고리밖의 탈양성자화를 진행하여, 하기 도식(4)에 예시된 바와 같이, 디하이드로피라지닐 고리 둘레에 음전하가 탈편재화되지 않은 열적으로 불안정한 음이온을 생성시킨다는 것이다. 그 반면에, 본 발명의 출원인들은 본원에서 알킬 치환된 디하이드로피라진의 고리내 리간드 탈편재화가 용이하게 달성되어, 도식(5)에서 예시된 바와 같이, 디하이드로피라지닐 고리의 5개의 원자를 가로질러 전하가 탈편재화된 음이온을 생성시킬 수 있음을 밝혔으며, 추가로, 생성되는 음이온은 열적으로 안정함을 밝혔다. 상기 고팔(Gopal) 등의 참조문헌은 또한 디하이드로피라진의 이량체화가 -15°C에서 저장시에 발생한다는 것을 보고하고 있다. 그러나, 본 발명의 출원인들은 2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸피라진이 실온에서 안정함을 발견하였다. 추가로, 본원에 기재된 디하이드로피라진을 기반으로 하는 루테튬 및 코발트 착화합물이 또한 안정하다. 본 발명의 출원인들은 또한 포타슘 (2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸 피라지닐) (테트라하이드로푸란)이 이를 실온에서 결정질 고형물로서 분리시키고 이를, 도 5에 도시된 바와 같이, X-선 결정학에 의해서 포타슘(+1)에 에타-5 배위되는 것으로 검증함으로써 열적으로 안정함을 발견하였다. 요약하면, 본원에 기재된 디하이드로피라진의 열적 안정성 및 이의 고리내 탈편재화는 안정하고 완전히 탈편재된 음이온을 제공하며, 그러한 음이온으로부터 안정하고 휘발가능한 금속 착화합물이 제조될 수 있다. 또한, 본원에서는 안정하면서도 휘발성인 금속 착화합물을 제공할 수 있는 것으로 본 발명의 발명자들이 믿고 있는 N-알킬디하이드로피라진 및 N-트리알킬실릴디하이드로피라진이 기재된다.



도식(4)



도식(5)

본원에서 기재된 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 또는 조성물은 반도체 유형 마이크로전자 소자, 예컨대, 메모리 적용, 예컨대, DRAM 소자를 위한 마이크로커패시터 셀(microcapacitor cell)의 제조를 위한 ALD, CVD, 펄스식 CVD, 플라즈마 강화 ALD(PEALD) 또는 플라즈마 강화 CVD(PECVD)에 휘발성 전구체로서 사용하기에 매우 적합하다. 그러한 착화합물은 또한 바람직하게는 열감지기(pyrodetector) 소자의 제조에 매우 유용하다. 금속 함유 필름 또는 코팅을 형성시키기 위해서 이용되는 방법은 바람직하게는 증착 공정이다. 본원에서 개시된 방법에 적합한 증착 공정의 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 사이클릭 CVD(CCVD), MOCVD(Metal Organic CVD), 열적 화학적 기상증착, 플라즈마 강화 화학적 기상 증착("PECVD"), 고밀도 PECVD, 광자 보조 CVD, 플라즈마-광자 보조 CVD("PPACVD"), 극저온 화학적 기상 증착, 화학 보조 기상 증착(chemical assisted vapor deposition), 고온-필라멘트 화학적 기상 증착(hot-filament chemical vapor deposition), 액체 폴리머 전구체의 CVD, 초임계 유체로부터의 증착, 및 저에너지 CVD(LECVD)를 포함한다. 특정의 구체예에서, 금속 함유 필름은 원자층 증착(ALD), 플라즈마 강화 ALD(PEALD) 또는 플라즈마 강화 사이클릭 CVD(PECCVD) 공정을 통해서 증착된다. 본원에서 사용되는 용어 "화학적 기상 증착 공정"은 기판이 하나 이상의 휘발성 전구체에 노출되고, 그러한 전구체가 기판 표면상에서 반응되고/거나 분해되어 요망되는 증착을 생성시키는 어떠한 공정을 나타낸다. 본원에서 사용되는 용어 "원자층 증착 공정"은 조성을 달리하여 기판상에 물질들의 필름을 증착시키는 자기-제한적(예, 각각의 반응 사이클에서 증착되는 필름 물질의 양이 일정하다), 순차적 표면 화학을 나타낸다. 비록 본원에서 사용되는 전구체, 시약 및 공급원이 때로는 "가스성"으로 기재될 수 있지만, 전구체는 액체 또는 고체일 수 있으며, 이는 불활성 가스와 함께 또는 불활성 가스 없이 직접적인 증발, 버블링 또는 승화를 통해서 반응기 내로 전달됨을 이해해야 한다. 일부의 경우에, 증발된 전구체는 플라즈마 발생장치를 통해서 전달될 수 있다. 한 가지 구체예에서, 금속-함유 필름은 ALD 공정을 이용하여 증착된다. 또 다른 구체예에서, 금속-함유 필름은 CVD 공정을 이용하여 증착된다. 추가의 구체예에서, 금속-함유 필름은 열적 CVD 공정을 이용하여 증착

된다. 본원에서 사용되는 용어 "반응기"는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 반응 챔버 또는 증착 챔버를 포함한다.

- [0066] 특정의 구체예에서, 본원에 기재된 방법은 반응기에 도입전에 및/또는 도입하는 동안에 금속 전구체들을 구분하는 ALD 또는 CCVD 방법을 이용함으로써 전구체들의 사전 반응을 피하고 있다. 이와 관련하여, ALD 또는 CCVD 공정과 같은 증착 기술은 유전 필름을 증착시키기 위해서 이용된다. 한 가지 구체예에서, 필름은 기관 표면을 하나 이상의 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 조성물, 산소 공급원, 환원제, 및/또는 다른 전구체 또는 시약에 교대로 노출시킴으로써 ALD 공정을 통해서 증착된다. 필름 성장은 표면 반응, 각각의 전구체 또는 시약의 펄스 길이, 및 증착 온도의 자기-제한적 조절에 의해서 진행된다. 그러나, 기관의 표면이 포화되면, 필름 성장은 중단된다.
- [0067] 증착 방법에 따라서, 특정의 구체예에서, 하나 이상의 금속 디하이드로피라지닐 착화합물은 사전결정된 몰 용적으로 또는 약 0.1 내지 약 1000마이크로몰로 반응기에 도입될 수 있다. 이러한 구체예 또는 다른 구체예에서, 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 전구체는 사전결정된 시간 동안 반응기내로 도입될 수 있다. 특정의 구체예에서, 도입 시간은 약 0.001 내지 약 500초 범위이다.
- [0068] 특정의 구체예에서, 본원에 기재된 방법을 이용하여 증착된 필름은 산소 공급원, 시약 또는 산소 포함 전구체를 사용함으로써 산소의 존재하에 형성된다. 산소 공급원은 하나 이상의 산소 공급원의 형태로 반응기 내로 도입될 수 있고/거나 증착 공정에서 사용되는 다른 전구체 중에 부수적으로 존재할 수 있다. 적합한 산소 공급원 가스는, 예를 들어, 물(H₂O)(예, 탈이온수, 정제수, 및/또는 증류수), 산소(O₂), 산소 플라즈마, 오존(O₃), NO, NO₂, 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂) 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 특정의 구체예에서, 산소 공급원은 약 1 내지 2000의 분당 표준 입방 센티미터(ccm) 또는 약 1 내지 약 1000 sccm 범위의 유량으로 반응기 내로 도입되는 산소 공급원 가스를 포함한다. 산소 공급원은 약 0.1 내지 약 100초 범위의 시간 동안 도입될 수 있다. 한 가지 특정의 구체예에서, 산소 공급원은 10°C 또는 그 초과 온도에서 지니는 물을 포함한다. 필름이 ALD 또는 사이클릭 CVD 공정에 의해서 증착되는 구체예에서, 전구체 펄스는 0.01초 초과 펄스 시간을 지닐 수 있으며, 산소 공급원 0.01초 초과 펄스 기간을 지닐 수 있으면서, 물 펄스 기간이 0.01초 초과 펄스 기간을 지닐 수 있다. 또 다른 구체예에서, 펄스들 사이의 퍼지 기간은 0초 만큼 짧을 수 있거나, 사이에 퍼지 없이 연속적으로 펄싱이 이용될 수 있다.
- [0069] 특정의 구체예에서, 공정은 환원제를 사용한다. 환원제는 전형적으로는 가스 형태로 도입된다. 적합한 환원제의 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 수소 가스, 수소 플라즈마, 원격 수소 플라즈마, 실란(즉, 디에틸실란, 에틸실란, 디메틸실란, 페닐실란, 실란, 디실란, 아미노실란, 클로로실란), 보란들(즉, 보란, 디보란), 알란, 게르만, 하이드라진, 암모니아 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0070] 본원에 개시된 증착 방법은 하나 이상의 퍼지 가스와 연루될 수 있다. 비소모된 반응물 및/또는 반응 부산물을 퍼지해내기 위해서 사용되는 퍼지 가스는 전구체와 반응하지 않는 불활성 가스이다. 예시적인 퍼지 가스는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He), 네온, 수소(H₂) 및 이들의 혼합물을 포함한다. 특정의 구체예에서, 퍼지 가스, 예컨대, Ar은 약 10 내지 약 2000 sccm 범위의 유량으로 약 0.1 내지 1000초 동안 반응기 내로 공급되어서, 반응기에 잔류하는 미반응된 물질 및 어떠한 부산물을 퍼지한다.
- [0071] 전구체, 산소 공급원, 및/또는 다른 전구체, 공급원 가스 및/또는 시약을 공급하는 각각의 단계는 이들을 공급하기 위한 시간을 변화시켜서 생성되는 필름의 화학양론적 조성을 변화시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0072] 에너지가 전구체, 산소-함유 공급원, 환원제, 다른 전구체 또는 이들의 조합물 중 하나 이상에 가해져서 반응을 유도하고 기관상에 금속-함유 필름 또는 코팅을 형성시킨다. 그러한 에너지는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 열, 플라즈마, 펄스식 플라즈마, 헬리콘 플라즈마(helicon plasma), 고밀도 플라즈마, 유도결합 플라즈마, X-레이, e-빔, 광자, 원격 플라즈마 방법, 및 이들의 조합에 의해서 제공될 수 있다. 특정의 구체예에서, 이차 RF 주파수 공급원이 사용되어 기관 표면에서의 플라즈마 특성을 변화시킬 수 있다. 증착이 플라즈마와 연루되는 구체예에서, 플라즈마-생성된 공정은 플라즈마가 반응기에서 직접적으로 생성되는 직접 플라즈마-생성된 공정을 포함할 수 있거나, 대안적으로, 플라즈마가 반응기의 외부에서 생성되고 반응기 내로 공급되는 원격 플라즈마-생성된 공정을 포함할 수 있다.
- [0073] 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 전구체는 다양한 방법으로 반응 챔버, 예컨대, CVD 또는 ALD 반응기에 전달될 수 있다. 한 가지 구체예에서, 액체 전달 시스템이 이용될 수 있다. 대안적인 구체예에서, 조합된 액체 전달 및 플래시 증발 공정 유닛(combined liquid delivery and flash vaporization process unit), 예컨대, 미국

미네소타 쇼어뷰 소재의 MSP Corporation에 의해서 제작된 터보 기화기(turbo vaporizer)가 사용되어 저휘발성 물질이 용적형으로(volumetrically) 전달되게 할 수 있고, 이는 전구체의 열적 분해 없이 재현 가능한 전달 및 증착을 유도한다. 본원에서 기재된 전구체 조성물은 DLI 모드로 공급된 시약으로서 효과적으로 사용되어 이들 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 전구체의 증기 스트림을 ALD 또는 CVD 반응기 내로 제공할 수 있다.

- [0074] 특정의 구체예에서, 이들 조성물은 ppm 미만 수준(sub-ppm level)의 물로 건조되는 이들의 능력으로 인해서 특히 바람직한 탄화수소 용매를 사용하는 것들을 포함한다. 본 발명에서 사용될 수 있는 예시적인 탄화수소 용매는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 톨루엔, 메시틸렌, 큐멘(이소프로필벤젠), p-시멘(4-이소프로필 톨루엔), 1,3-디이소프로필벤젠, 옥탄, 도데칸, 1,2,4-트리메틸사이클로헥산, n-부틸사이클로헥산 및 테카하이드로나프탈렌(데칼린)을 포함한다. 본원의 전구체 조성물은 또한 스테인리스 스틸 용기에 저장되고 사용될 수 있다. 특정의 구체예에서, 조성물 중의 탄화수소 용매는 고비점 용매이거나, 100℃ 또는 그 초과를 넘지 않는다. 본원의 그룹 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 전구체 조성물은 또한 다른 적합한 금속 전구체, 및 이원 금속 옥사이드 또는 니트라이드 필름의 성장을 위해서 두 금속 모두를 동시에 전달하기 위해 사용되는 혼합물과 혼합될 수 있다.
- [0075] 특정의 구체예에서, 전구체 조성물의 순도 수준은 신뢰할 만한 반도체 제조에 허용되기에 충분하게 매우 충분하다. 특정의 구체예에서, 본원에 기재된 금속-함유 전구체 및 이를 포함하는 조성물은 2 중량% 미만, 1 중량% 미만, 또는 0.5 중량% 미만의 하기 불순물 중 하나 이상을 포함한다: 유리 야민, 유리 할라이드 또는 할로겐 이온, 및 더 높은 분자량의 화학종. 본원에 기재된 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 전구체의 더 높은 순도 수준은 다음 공정: 정제, 흡착 및/또는 증류 중 하나 이상을 통해서 얻어질 수 있다.
- [0076] 특정의 구체예에서, 전구체 캐니스터(precursor canister)로부터 반응 챔버로 연결되는 가스 라인은 공정 요건에 따라서 하나 이상의 온도로 가열되고, 조성물을 포함하는 용기는 버블링(bubbling)을 위한 하나 이상의 온도에서 유지된다. 다른 구체예에서, 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 전구체를 포함하는 조성물은 직접적인 액체 주입을 위한 하나 이상의 온도에서 유지된 기화기 내로 주입된다.
- [0077] 아르곤 및/또는 다른 가스의 흐름이 캐리어 가스로서 사용되어 전구체 펄싱(pulsing) 동안 하나 이상의 그룹 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 전구체의 증기를 반응 챔버에 전달하는 것을 도울 수 있다. 특정의 구체예에서, 반응 챔버 공정 압력은 약 1 Torr(130 Pa)이다.
- [0078] 전형적인 ALD 또는 CCVD 공정에서, 기관, 예컨대, 실리콘 옥사이드 기관은 반응 챔버내의 가열기 스테이지(heater stage) 상에서 가열되고, 이는 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 전구체에 먼저 노출되어 착화합물이 기관의 표면에 화학적으로 흡착되게 한다.
- [0079] 퍼지 가스, 예컨대, 아르곤은 미흡수된 과량의 착화합물을 공정 챔버로부터 퍼징해 낸다. 충분한 퍼징 후에, 질소-함유 공급원이 반응 챔버에 도입되어 흡수된 표면과 반응한 다음, 챔버로부터 반응 부산물을 제거하기 위해서 또 다른 가스 퍼지가 수행된다. 공정 사이클은 요망되는 필름 두께를 달성하기 위해서 반복될 수 있다.
- [0080] 이러한 구체예 또는 다른 구체예에서, 본원에 기재된 방법의 단계들은 다양한 순서로 수행될 수 있고, 순차적으로 또는 동시에(예, 다른 단계의 적어도 일부 동안) 수행될 수 있고, 이들의 조합으로 수행될 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 전구체 및 질소-함유 공급원 가스를 공급하기 위한 각각의 단계는 생성되는 유전 필름의 화학양론적 조성을 변화시키기 위해서 이들을 공급하는 기간을 변화시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0081] 본원에 개시된 방법의 또 다른 구체예에서, 금속 또는 금속 옥사이드 필름이,
- [0082] 기관을 반응기에 제공하는 단계;
- [0083] 반응기에 화학식(3A), 화학식(3B), 화학식(3C), 화학식(3D), 화학식(3E) 화합물 또는 이들의 조합물로부터 선택된 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 함유 전구체를 포함하는 함유 조성물을 도입하는 단계;
- [0084] 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 함유 전구체를 기관상에 화학흡수시키는 단계;
- [0085] 퍼지 가스를 사용하여 미반응된 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 금속 함유 전구체를 퍼징해내는 단계;
- [0086] 산소 공급원을 가열된 기관상의 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 금속 함유 전구체에 제공하여 흡수된 하나 이상의 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 함유 전구체와 반응시키는 단계; 및
- [0087] 임의로 미반응된 산소 공급원을 퍼징해내는 단계를 포함하는 ALD 증착 방법을 이용하여 형성된다.

- [0088] 본원에 개시된 방법의 또 다른 구체예에서, 일정한 두께를 지니는 금속 필름이,
- [0089] a. 화학식(3A), 화학식(3B), 화학식(3C), 화학식(3D), 화학식(3E) 화합물 또는 이들의 조합물로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 금속 디하이드로피라지닐 착화합물을 도입하는 단계;
- [0090] b. 금속 디하이드로피라지닐 착화합물을 기관상에 화학흡수시키는 단계;
- [0091] c. 퍼지 가스를 사용하여 금속 디하이드로피라지닐 착화합물을 퍼징해내는 단계;
- [0092] d. 임의로 가열된 기관 상에 금속 디하이드로피라지닐에 대한 환원제를 제공하여 흡수된 금속 디하이드로피라지닐 착화합물과 반응시키는 단계; 및
- [0093] e. 임의로 어떠한 미반응된 환원제를 퍼징해내는 단계를 포함하고,
- [0094] 환원제가 수소, 수소 플라즈마, 암모니아, 암모니아 플라즈마, 수소/질소 플라즈마, 알킬실란 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있고, 금속 필름의 요망되는 두께가 얻어질 때까지 단계 a 내지 단계 e가 반복되는, ALD 증착 방법을 이용함으로써 기관상에 형성된다.
- [0095] 상기 단계들은 본원에 기재된 방법을 위한 하나의 사이클을 나타내며, 그러한 사이클은 필름의 요망되는 두께가 얻어질 때까지 반복될 수 있다. 이러한 구체예 또는 다른 구체예에서, 본원에 기재된 방법의 단계들은 다양한 순서로 수행될 수 있고, 순차적으로 또는 동시에(예, 다른 단계의 적어도 일부 동안) 수행될 수 있고, 이들의 조합으로 수행될 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 비록 이용 가능한 실리콘에 대한 화학양론적 양 미만으로 산소를 항상 사용하기는 하지만, 전구체 및 산소 공급원을 공급하기 위한 각각의 단계는 생성되는 유전 필름의 화학양론적 조성을 변화시키기 위해서 이들을 공급하는 기간을 변화시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0096] 다중-성분 필름의 경우에, 다른 전구체, 예컨대, 실리콘-함유 전구체, 질소-함유 전구체, 환원제, 또는 다른 시약이 반응기 챔버내로 교대로 도입될 수 있다.
- [0097] 본원에 기재된 추가의 구체예에서, 유전 필름이 열적 CVD 공정을 이용함으로써 증착된다. 이러한 구체예에서, 방법은,
- [0098] 하나 이상의 기관을 주위 온도로부터 약 700°C의 범위의 온도로 가열되고 1 Torr(130 Pa) 또는 그 미만의 압력으로 유지되는 반응기 내에 넣는 단계;
- [0099] 화학식(3A), 화학식(3B), 화학식(3C), 화학식(3D), 화학식(3E) 화합물 또는 이들의 조합물로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 금속 디하이드로피라지닐 착화합물을 포함하는 조성물을 도입하는 단계; 및
- [0100] 산소 공급원을 반응기 내로 제공하여 금속 디하이드로피라지닐 착화합물과 부분적으로 또는 전체적으로 반응시키고 금속 필름을 하나 이상의 기관 상에 증착시키는 단계를 포함한다.
- [0101] CVD 방법의 특정의 구체예에서, 반응기는 도입 단계 동안 100 mTorr 내지 600 mTorr(13 내지 80 Pa) 범위의 압력에서 유지된다.
- [0102] 상기 단계들은 본원에 기재된 방법을 위한 하나의 사이클을 나타내며, 그러한 사이클은 필름의 요망되는 두께가 얻어질 때까지 반복될 수 있다. 이러한 구체예 또는 다른 구체예에서, 본원에 기재된 방법의 단계들은 다양한 순서로 수행될 수 있고, 순차적으로 또는 동시에(예, 다른 단계의 적어도 일부 동안) 수행될 수 있고, 이들의 조합으로 수행될 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 전구체 및 산소 공급원을 공급하기 위한 각각의 단계는 생성되는 필름의 화학양론적 조성을 변화시키기 위해서 이들을 공급하는 기간을 변화시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0103] 다중-성분 필름의 경우에, 다른 전구체, 예컨대, 실리콘-함유 전구체, 질소-함유 전구체, 산소 공급원, 환원제, 및/또는 다른 시약이 반응기 챔버내로 교대로 도입될 수 있다.
- [0104] 본원에서는 상기 기재된 본 발명의 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 전구체를 포함하는 조성물의 사용을 포함하여 ALD 또는 CVD에 의해서 금속 함유 필름을 증착시키는 방법이 기재된다. 한 가지 특정의 구체예로, DLI 전 달에 의해서 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 전구체 및 상용성 용매를 포함하는 조성물을 반응기 챔버에 전달하고, 이어서, 이를 0.001 내지 1000 Torr(0.13 내지 130 kPa)의 반응기 압력 및 0 내지 1000°C 범위의 온도를 이용하여 물, 알코올, 산소, 오존, 아산화질소, 이산화질소, 과산화수소 또는 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 산소 공급원과 반응시켜서 금속 함유 필름을 형성시킴으로써, 금속 함유 필름을 증착시키는 방법이 제공된다. 금속의 정체에 따라서, 이러한 방법은 사이클당 약 1 옹스트롬(Å) 또는 그 초과인 금속 옥사이드의 증착을 유도한다.

- [0105] 본 발명은 또한 동적 랜덤 액세스 메모리(dynamic random access memory: DRAM) 메모리 셀 및 고온 측정 소자(pyrometric device)로 이루어진 균으로부터 선택된 마이크로전자 장치를 형성시키기 위한 본원에 기재된 금속 디하이드로피라지닐 착화합물 전구체 중 하나 이상을 이용하는 유전 필름 또는 금속 필름을 성장시키는 방법을 제공하고 있다.
- [0106] 대안적으로, 본 발명은 본 발명의 이미다졸레이트 구조를 사용하여 비-휘발성 강유전 마이크로전자 메모리 소자, 전계 발광 디스플레이용 디스플레이 인광체, 높은 Tc 초전도 소자로 이루어진 균으로부터 선택된 마이크로전자 소자를 제조하는 방법을 제공하고 있다.
- [0107] 또 다른 구체예에서, 본 발명은 에테르, 아미노에테르, 아미드, 에스테르, 방향족 또는 탄화수소 용매로 이루어진 균으로부터 선택된 용매에 용해된 금속 디하이드로피라지닐 착화합물을 제공하고, 생성되는 조성물을 DLI 시스템에 의해서 전달하여 ALD 또는 CVD에 의해서 금속 옥사이드 또는 니트라이드 필름을 성장시키기 위해서 생성되는 조성물의 증기 스트림을 제공함을 포함하여, ALD 또는 CVD에 의해서 금속 옥사이드 또는 니트라이드 필름을 성장시키는 방법을 제공한다.
- [0108] 실시예
- [0109] 실시예 1: 2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸피라진 (HDMDEP)의 합성
- [0110] 50.0g (0.438 moles) 3,4-헥산디온을 250 밀리리터 (ml)의 테트라하이드로푸란 (THF)에 용해시키고, 38.6g (0.438 moles)의 $H_2NC(Me)_2CH_2NH_2$ 을 아이스 배쓰 냉각에 의해 20-25°C를 유지하면서 30분에 걸쳐 교반하에 첨가하였다. 그 후, 혼합물을 밤새 교반하였다. 이어서, 혼합물을 20 그램(g)의 무수성 마그네슘 설페이트와 밤새 교반시키고, 여과하고, 진공에 의해 THF를 제거하여 황금색 액체 (58g)를 얻었다. 그 후, 이를 2일 동안 20g의 건조 물 체 (dried mole sieve) 상에 놓았다. 그 후, 물 체를 제거하고, 미정제 물질을 65°C/100 mTorr에서 벌브 대 벌브 (bulb to bulb) 이동시켜 매우 열은 황녹색 액체로서의 최종 생성물을 수집하였다. 생성물 수득량은 47g (65%)이었다. 기체 크로마토그래피-질량 분석법 (GCMS)에 의해 166mu에서 모 이온이 확인되었다.
- [0111] 실시예 2: 루테튬(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸 피라지닐) ($Cp^*RuDMDEP$)의 합성
- [0112] 통기되는 아르곤 대기하에, 20 ml의 테트라하이드로푸란중에 용해된 9.3g (0.056 moles)의 HDMDEP(실시예 1)를 10분에 걸쳐 -78°C로 냉각된 200ml의 테트라하이드로푸란중에 용해된 10.66g (0.053 moles)의 포타슘 헥사메틸 디실라잔에 첨가하였다. 생성 혼합물을 -78°C에서 30분 동안 교반한 후, 2시간에 걸쳐 실온으로 서서히 가온되게 하였다. 그 후, KDMDEP의 생성 용액을 300 ml의 테트라하이드로푸란중에 교반되는 14.25g의 클로로(펜타메틸사이클로펜타디에닐)루테튬 (+2) 테트라머 ($RuCp^*Cl$) (0.052 moles의 루테튬)에 캐놀라를 통해 20분에 걸쳐 실온에서 첨가하였다. 그 후, 혼합물을 2일 동안 환류시켰다. 이어서, 용매를 진공에 의해 제거하고, 300 ml의 헥산을 아르곤하에 첨가하였다. 생성 혼합물을 20분 동안 진탕시킨 후, 여과하여 암갈색 여과물을 얻었다. 진공에 의해 헥산을 제거하여 암갈색 타르를 수득하였다. 그 후, 타르를 140°C/100mTorr(13 Pa) 압력에서 벌브-대-벌브 증류시켜 황금색 액체를 얻고, 이를 2일 기간에 걸쳐 응고시켜 결정상 덩어리를 수득하였다. 상청액을 -20°C의 냉동기에 3일 동안 이동시켜 제 2의 결정 수득물을 얻었다. 그 후, 2개 배치의 결정을 합치고, 다시 140°C에서 진공 증류시켜, 미량의 과다 디하이드로피라진인 제 1 분획물을 제거하고, 이어서, 주요 분획물을 황갈색 오일로서 수집하고, 이를 2일 기간에 걸쳐 황갈색 결정으로 응고시켰다. 수득량 = 11.0g (52%). 도 2에 도시된 바와 같이, 융점은 54°C며, TGA 결과 잔류물은 2.08 wt%이었다. X-선 크리스탈로그래피(X-ray crystallography)에 의해 구조체는 모노머 $Cp^*Ru(DMDEP)$ 인 것으로 확인되었다.
- [0113] 1H NMR : (500 MHz, D8 톨루엔): δ = 0.42(s, 3H), δ = 1.14(t, 3H), δ = 1.44(s, 3H), δ = 1.45(t, 3H), δ = 1.67(s, 15H), δ = 2.4-2.5, 2.7-2.8(m, 4H), δ = 3.67(s, 1H). GCMS에 의해 401 mu에서 모 이온이 확인되었다.
- [0114] 실시예 3: 코발트(펜타메틸사이클로펜타디에닐)(2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸피라진) ($Cp^*CoHDMDEP$)의 합성
- [0115] 질소 대기하에, 0.68g (0.005 moles)의 펜타메틸사이클로펜타디엔을 20 ml THF중의 0.2g (0.005 moles)의 포타슘 하이드라이드에 첨가하고, 혼합물을 질소하에 45°C로 2hr 동안 가온시켜 담황색 현탁액을 얻었다. 그 후,

0.65g (0.005 moles)의 코발트 디클로라이드를 첨가하고, 혼합물을 실온에서 밤새 교반하여 암갈색 혼합물을 수득하였다. 5 ml THF중에 용해된 1.02 g (0.005 moles)의 KDMDEP (THF) 고형물(실시예 4)을 첨가하고, 혼합물을 밤새 교반하였다. 그 후, THF를 진공에 의해 제거하고, 30 ml 헥산으로 검은 오일 덩어리를 추출하고 여과하였다. 진공에 의해 헥산을 제거하고, 암갈색 오일을 120°C/100mTorr(13 Pa)에서 벌브 대 벌브 증류하여 먼저 적갈색 오일을 얻고, 그 후 짙은 암적색의 결정상 생성물을 얻었다. 수득량 = 0.4g (22%), MPt 126.5°C, TGA 잔류물 8.12wt% (도 4에 도시된 바와 같음). GCMS에 의해 360 mu에서 모 이온이 확인되었다. ¹H NMR : (500 MHz, D8 툴루엔): δ = 0.95(s, 3H), δ = 0.97(s, 3H), δ = 1.01(t, 3H), δ = 1.42(t, 3H), δ = 1.45(m, 1H), δ = 1.71(s, 15H), δ = 1.73(m, 1H), δ = 2.20(m, 1H), δ = 2.4(m, 1H), δ = 3.29(s, 1H).

[0116] X-선 크리스탈로그래피에 의해 구조체가 모노머 CoCp^{*}(HDMDEP)인 것으로 확인되었으며, 여기서, Co1는 HDMDEP의 C12, N2, C13, 및 C14에 결합한다. 즉, eta-4 배위이다.

[0117] 실시예 4: 포타슘(2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸피라지닐)(테트라하이드로푸란) (THF중의 KDMDEP)의 합성

[0118] 아르곤 대기하에, 5 ml THF중의 1.7g (0.01 moles) HDMDEP(실시예 1)을 드라이 아이스상의 30 ml THF중의 1.8g (0.0090 moles) KHMDZ에 2분에 걸쳐 첨가하고, 드라이 아이스 상에서 90분 동안 교반한 후, 90분 동안 실온으로 가온시켰다. 용매, 헥사메틸디실라잔 및 비탈양성자화된 HDMDEP를 진공하에 제거하여 미정제 고형물을 얻었다. 그 후, 소량의 샘플을 끓는 헥산중에 현탁시키고, 현탁물이 용해될 때까지 THF를 적가하였다. 실온으로 냉각시, 작은 결정이 형성되었으며, 이는 X-선 크리스탈로그래피 (도 5)에 의해 포타슘에 eta-5 배위되는 요망되는 2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸피라질 음이온인 것으로 확인되었으며, 여기서, K1은 C9, N1, C12, C11 및 N2에 결합된다. 1 분자의 THF가 또한, 각 포타슘 이온에 배위된다. NMR 샘플에 있어서, 모든 THF는 제거되었으며, 샘플은 듀테리오테트라하이드로푸란중에 준비되었다. ¹H NMR : (500 MHz, D8 THF): δ = 0.78(s, 6H), δ = 0.94(t, 3H), δ = 1.04(t, 3H), δ = 2.03(q, 2H), δ = 2.31(q, 2H), δ = 4.85(s, 1H).

[0119] 실시예 5: 루테튬(2,2-디하이드로-3,3-디메틸-5,6-디에틸피라진)(벤젠)의 합성(화학식(3E))

[0120] 5 ml THF중의 1.33g (0.006 moles) HDMDEP(실시예 1)를 50 ml THF중의 1.6g (0.0054 moles)의 포타슘 헥사메틸 디실라잔에 -78°C에서 첨가한 후, 2 시간 (hr)에 걸쳐 실온으로 가온되게 하였다. 그 후, 이 용액을 50 ml의 THF중의 1.0g (0.004 moles Ru)의 RuCl₂.벤젠에 첨가하였다. 혼합물을 8hr 동안 환류시킨 후, 용매를 진공하에 제거하고, 생성된 덩어리를 100ml의 헥산으로 추출하고 여과하였다. 헥산을 진공하에 제거하고, 생성된 갈색 오일을 150°C/100mTorr(13 Pa)에서 벌브-대-벌브 증류시켜 황갈색 오일 증류물을 얻었다. GCMS에 의해 346 mu에서 Ru(HDMDEP)(벤젠) 모 이온이 확인되었다.

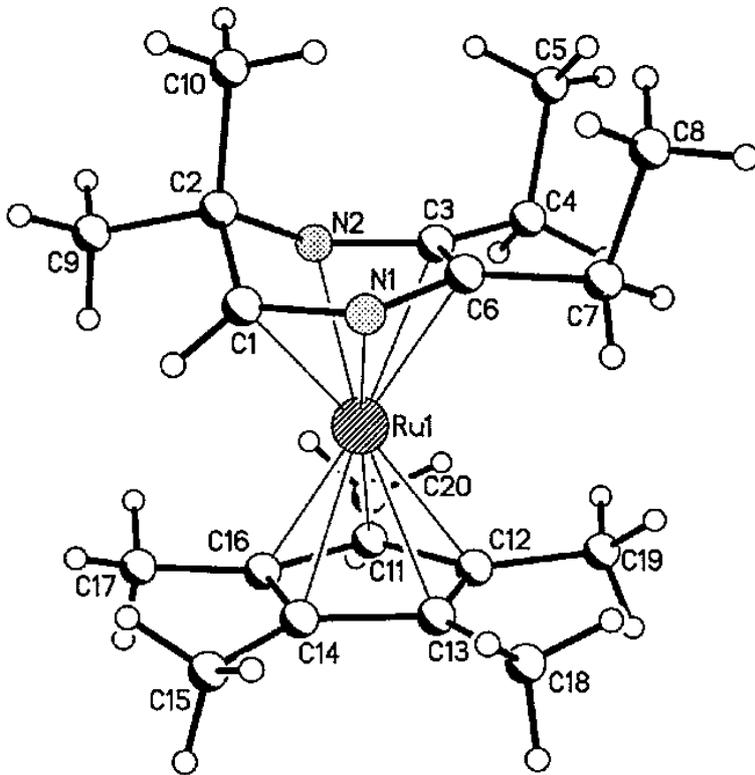
[0121] 실시예 6: 전구체로서 RuCp^{*}DMDEP 및 반응제로서 산소를 사용한 ALD 조건하에서의 루테튬 금속의 증착

[0122] 루테튬 필름을 ALD 조건하에서 CN-1 샤워헤드 스타일 ALD 반응기를 사용하여 티타늄 옥사이드 및 티타늄 니트라이드 코팅된 실리콘 웨이퍼상에서 성장시켰다. 이용된 처리 사이클은 각각 5/20/5/20 초의 사이클 시간을 이용하여 138°C에서 Cp^{*}RuDMDEP(실시예 2)을 통해 50 sccm 아르곤/600sccm 아르곤 퍼지/100 sccm 산소/600 sccm 아르곤 퍼지로 버블링시키는 것이다. 600 sccm 아르곤 퍼지는 전구체 라인의 300 sccm 퍼지 및 반응체 라인의 300 sccm 퍼지로 이루어진다. 웨이퍼 온도는 300°C이며, ALD 챔버압은 3 Torr(400 Pa)이다. 이러한 사이클을 450회 반복하여 약 15nm Ru 필름을 수득하였으며, 이의 XPS 분석은 도 6에 도시되어 있다. 이차이온질량분석(SIMS)의 분석에 의해 300회 처리 사이클 동안 동일한 조건하에서 성장한 루테튬 필름의 탄소 및 산소 수준이 <1.0 원자%인 것으로 확인되었다.

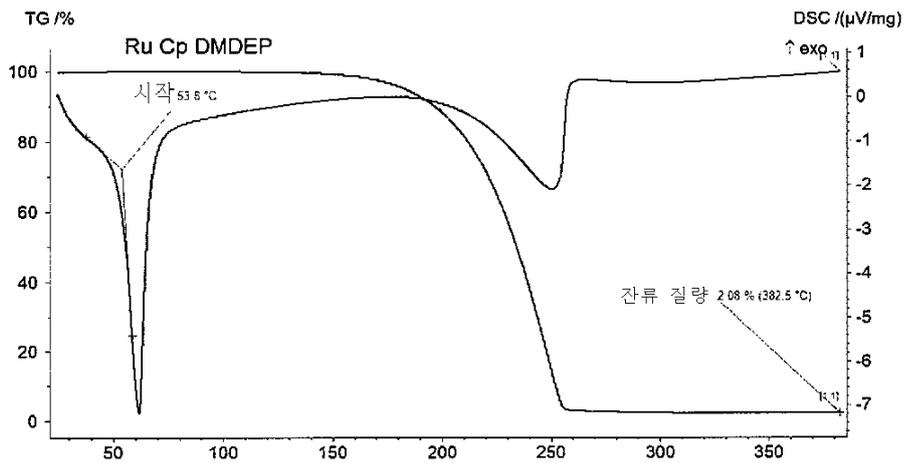
[0123] 또한, 9.3 나노미터 (nm) 루테튬 필름을 본원의 실시예 6에 기술된 것과 동일한 처리 조건을 이용하여 TiN 기판 상에 성장시키고 (예를 들어, 300°C에서의 RuCp^{*}DMDEP/산소 이용), 원자력현미경 (AFM)으로 분석하였다. 1.00 μm x 1.00μm x 6.32nm 면적에 걸친 루테튬 필름이 AFM에 의해 측정된 결과 0.31의 RMS 또는 낮은 표면 거칠기를 갖는 것으로 밝혀졌다.

도면

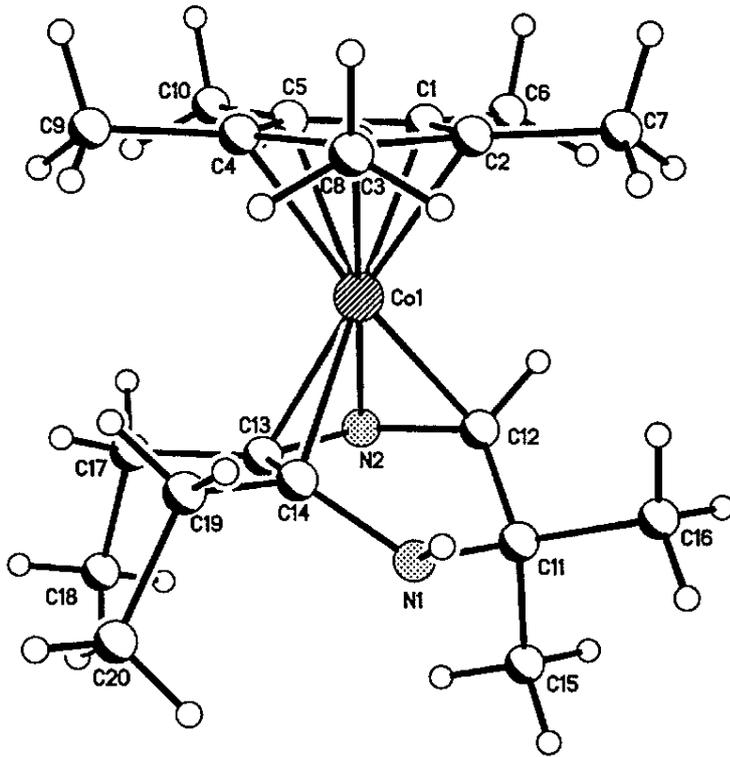
도면1



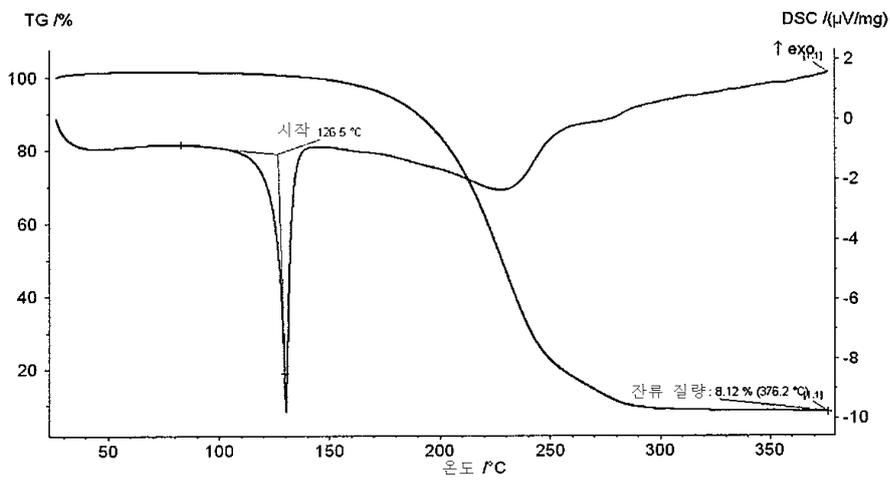
도면2



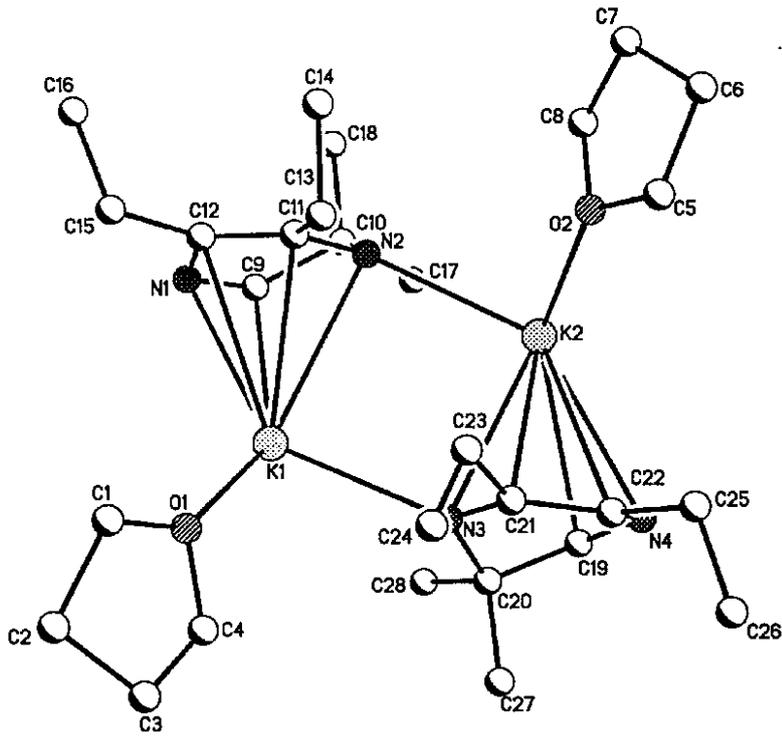
도면3



도면4



도면5



도면6

