



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월10일

(11) 등록번호 10-1567548

(24) 등록일자 2015년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 15/00 (2006.01) *C23C 16/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0121986
 (22) 출원일자 2013년10월14일
 심사청구일자 2013년10월14일
 (65) 공개번호 10-2015-0043039
 (43) 공개일자 2015년04월22일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2000281694 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 박보근
 강원 원주시 남원로527번길 23, 208동 101호 (명륜동, 단구2차아파트)
 정택모
 대전 유성구 배울2로 78, 610동 2101호 (관평동, 대덕테크노벨리아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 4 항

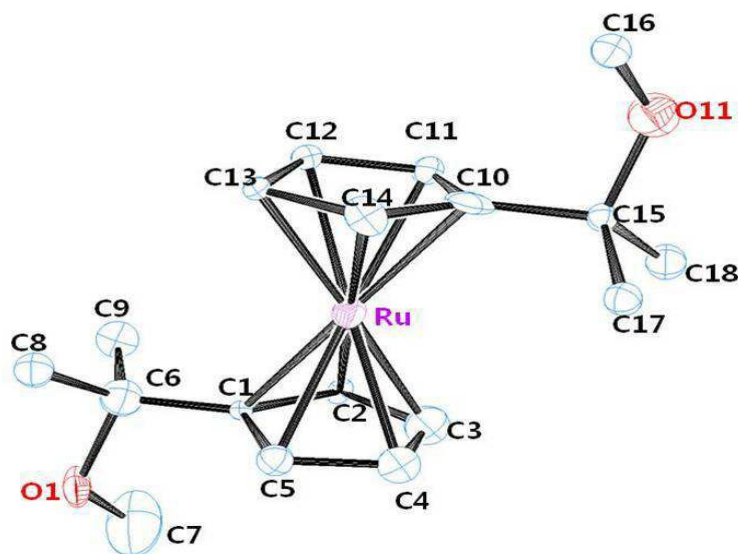
심사관 : 김종호

(54) 발명의 명칭 루테튬 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 이용하여 박막을 형성하는 방법

(57) 요약

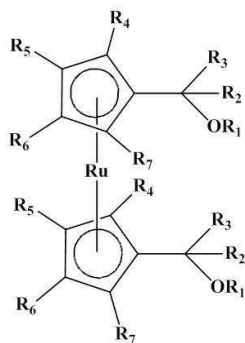
본 발명은 하기 화학식 1의 루테튬 화합물 및 이의 제조 방법, 박막을 형성하는 방법에 관한 것으로, 하기 화학 (뒷면에 계속)

대표도 - 도6



식 1의 루테늄 화합물은 열적 안정성이 우수하여 양질의 루테늄 박막을 형성할 수 있다.

[화학식 1]



(72) 발명자

김창균

대전 유성구 가정로 43, 109동 1603호 (신성동, 삼성한울아파트)

전동주

대전 유성구 신성로71번길 23, (신성동)

정은애

대구 북구 침산남로19길 9, 101동 803호 (침산동, 청구1차아파트)

정운장

서울특별시 강남구 압구정로 201 구현대아파트 74동 606호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012K001294

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 나노기반 정보·에너지 사업본부

연구사업명 미래기반기술개발사업

연구과제명 CVD/ALD 공정에 적합한 목적지향형 분자 전구체 설계 및 합성

기여율 50/100

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.07.01 ~ 2013.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1302-F0

부처명 산업기술연구회

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 정보전자 산업용 전구체 개발

기여율 50/100

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

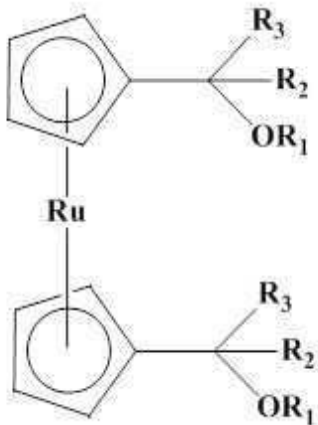
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내는 루테늄 화합물.

[화학식 1]

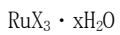


상기 R₁ 내지 R₃은 각각 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형의 알킬기이다.

청구항 2

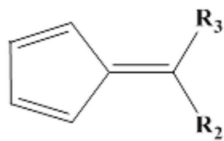
하기 화학식 2 및 화학식 3의 화합물을 화학식 4의 알코올 용매 하에서 금속 환원제를 사용하여 제조하는 것을 특징으로 하는 상기 화학식 1의 루테늄 화합물의 제조 방법.

[화학식 2]



상기 X는 Cl, Br, 또는 I 이다.

[화학식 3]



상기 R₂ 및 R₃은 각각 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형의 알킬기이다.

[화학식 4]



상기 R₁은 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형의 알킬기이다.

청구항 3

청구항 1의 화학식 1의 루테늄 화합물을 이용하여 루테늄 박막을 성장시키는 방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 박막 성장 공정은 화학기상증착법(CVD) 또는 원자층증착법(ALD)인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 성장시키는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 루테늄 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 이용하여 박막을 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 루테늄(Ruthenium) 금속은 열적, 화학적 안정성이 우수할 뿐만 아니라 낮은 비저항($r_{\text{bulk}} = 7.6 \text{ m}\Omega\text{cm}$) 및 비교적 큰 일함수($F_{\text{bulk}} = 4.71 \text{ eV}$)를 갖고 있다. 또한 루테늄 금속은 구리 금속과의 접착성이 우수하며, 루테늄 산화물(RuO_2) 또한 낮은 비전도도($r_{\text{bulk}} = 46 \text{ m}\Omega\text{cm}$)를 갖는 전도성 산화물일 뿐만 아니라 산소 확산방지막으로서의 특성이 뛰어나고 800 °C에서도 열적 안정성이 뛰어나 강유전메모리(FeRAM) 및 동적메모리(DRAM) 등 차세대 반도체의 재료 중 전극 커패시터 재료로 각광받고 있다. 이러한 루테늄은 고용점, 낮은 비저항, 높은 내산화성 및 적절한 작용 기능과 같은, 상보형금속산화물반도체(CMOS) 트랜지스터에 대한 잠재적인 게이트 전극 물질이 되게 하는 물리적 특성을 갖는다. 실제로, 루테늄의 비저항은 이리듐 및 백금의 비저항보다 낮아서, 건식 에칭 공정에 사용하기에 보다 용이하다. 추가적으로, 루테늄 산화물(RuO_2)은 높은 전도도를 가지며, 납-지르코네이트-티타네이트(PZT), 스트론튬 비스무스 탄탈레이트(SBT), 또는 비스무스 란타늄 티타네이트(BLT)와 같은 강유전성 필름으로부터 생성되는 산소의 확산을 통해 형성될 수 있어서, 절연성이 알려진 다른 금속산화물에 비하여 전기적으로 안정하게 사용할 수 있으며, 스트론튬 루테늄 옥사이드(SRO, SrRuO_3) 역시 차세대 반도체의 재료로 사용될 수 있다.

[0003] 종래에 알려진 루테늄 전구체로서 미국 공개특허 제2009-0028745호에는 질소 및 상이한 두 리간드를 함유하는 루테늄 전구체를 이용하는 것이 개시되어 있고, 한국 공개특허 제 2010-0060482호에는 벤젠고리와 고리형 또는 비고리형 알켄 화합물을 포함하는 루테늄 전구체가 기재되어 있다.

[0004] 그러나, 기존의 2 가의 루테늄 전구체는 원자층증착법(ALD) 공정에 적용하기 위하여 열적 안정성, 화학적 반응성, 휘발성 및 루테늄 금속의 증착 속도가 높은 루테늄 전구체의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 미국 공개특허 제2009-0028745호
(특허문헌 0002) 한국 공개특허 제2010-0060482호

발명의 내용

해결하려는 과제

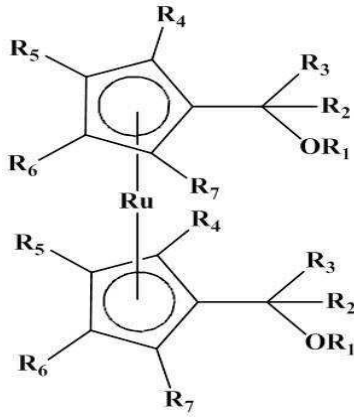
[0006] 본 발명은 열적으로 안정하고, 낮은 온도에서 양질의 루테늄 박막의 제조가 가능한 신규한 루테늄 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0008] 본 발명은 하기 화학식 1로 나타내는 루테늄 화합물을 제공한다.

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 상기 R₁ 내지 R₇은 각각 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형의 알킬기이다.

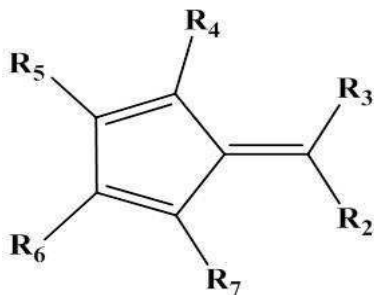
[0012] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2 및 화학식 3의 화합물을 화학식 4의 알코올 용매 하에서 금속 환원제를 사용하여 제조하는 것을 특징으로 하는 상기 화학식 1의 루테튬 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0013] [화학식 2]

[0014] $RuX_3 \cdot aH_2O$

[0015] 상기 X는 Cl, Br, 또는 I 이다.

[0016] [화학식 3]



[0017]

[0018] 상기 R₂ 내지 R₇은 각각 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형의 알킬기이다.

[0019] [화학식 4]

[0020] R₁-OH

[0021] 상기 R₁은 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형의 알킬기이다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 루테튬 화합물을 이용하여 루테튬 박막을 성장시키는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 루테튬 화합물은 구리배선 공정을 위한 씨드층에 적용할 수 있으며, 실리콘 기반의 반도체 소자 제작을 위한 커패시터 전극 및 게이트 등으로 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 실시예 1에서 제조한 루테튬 화합물의 NMR 스펙트럼이다.

도 2는 실시예 2에서 제조한 루테튬 화합물의 NMR 스펙트럼이다.

도 3은 실시예 3에서 제조한 루테늄 화합물의 NMR 스펙트럼이다.

도 4는 실시예 4에서 제조한 루테늄 화합물의 NMR 스펙트럼이다.

도 5는 실시예 1에서 제조한 루테늄 화합물의 열분석을 나타낸 TGA 그래프이다.

도 6은 실시예 1에서 제조한 루테늄 화합물의 X-ray 결정 구조이다.

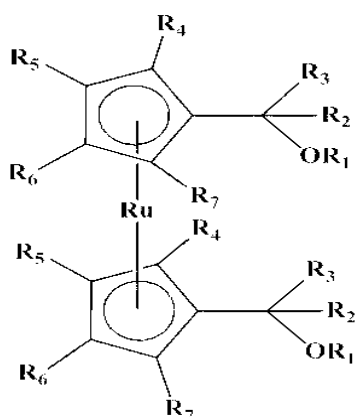
도 7은 실시예 2에서 제조한 루테늄 화합물의 X-ray 결정 구조이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.

[0026] 본 발명은 하기 화학식 1로 나타내는 루테늄 화합물에 관한 것이다.

[0027] [화학식 1]



[0028]

[0029] 상기 R₁ 내지 R₇은 각각 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형의 알킬기이다.

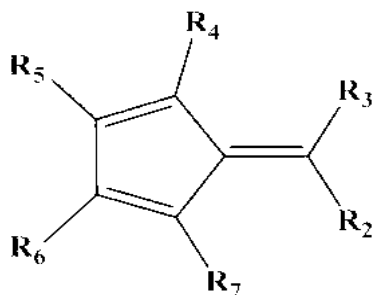
[0030] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2 및 화학식 3의 화합물을 화학식 4의 알코올 용매 하에서 금속 환원제를 사용하여 제조하는 것을 특징으로 하는 상기 화학식 1의 루테늄 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0031] [화학식 2]

[0032] RuX₃ · xH₂O

[0033] 상기 X는 Cl, Br, 또는 I 이다.

[0034] [화학식 3]



[0035]

[0036] 상기 R₂ 내지 R₇은 각각 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형의 알킬기이다.

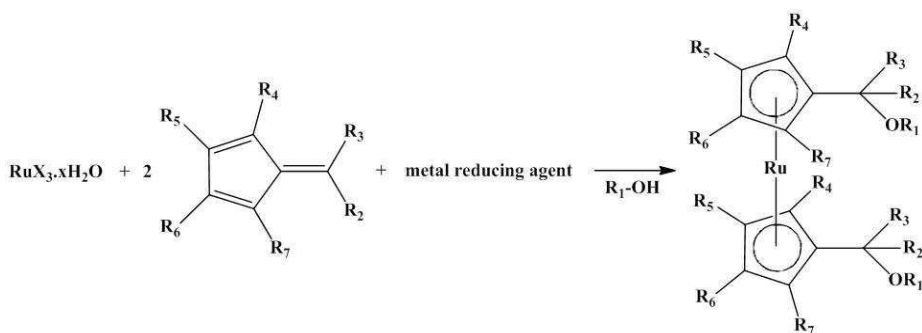
[0037] [화학식 4]

[0038] R₁-OH

[0039] 상기 R₁은 탄소수 1 내지 4의 선형 또는 분지형의 알킬기이다.

[0040] 상기 화학식 1의 루테늄 화합물을 제조하는 반응은 하기 반응식 1로 나타낼 수 있으며, 이때 화학식 4의 알코올의 R₁에 따라 상기 화학식 1의 루테늄 화합물의 R₁이 결정된다.

[0041] [반응식 1]



[0042]

[0043] 상기 반응에서 반응물은 화학양론적 당량비로 사용되며, 금속 환원제로는 바람직하게는 아연이 사용된다.

[0044] 본 발명의 신규한 상기 화학식 1의 루테늄 화합물은 박막을 형성할 수 있으며, 화학기상증착법(CVD) 또는 원자층증착법(ALD)을 사용하는 공정에 바람직하게 적용될 수 있다.

[0045] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.

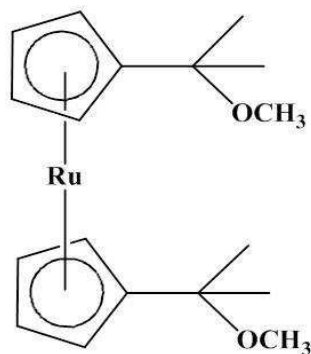
[0046] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0047] <루테늄 화합물의 제조>

[0048] 실시예 1.

[0049] 삼구 플라스크에 RuCl₃ · xH₂O 1.0 g, 5-(1-메틸에틸리덴)-1,3-사이클로펜타디엔(6,6-디메틸플렌) 1.02 g을 메탄올 75 mL에 용해시킨 후 금속 환원제를 넣고 12시간 동안 교반하였다. 반응물을 여과하여 얻은 용액을 감압 하에서 부산물을 제거하였고, 헥산으로 재결정을 하여 노란색 고체인 하기 화학식 5의 루테늄 화합물을 얻었다.

[0050] [화학식 5]



[0051]

[0052] ^1H NMR (C_6D_6 , 300MHz): δ 1.38(CH_3 , 6H), 3.04(OCH_3 , 3H), 4.30(C_5H_4 , 2H), 4.49(C_5H_4 , 2H)

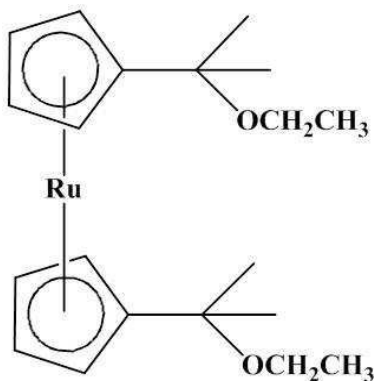
[0053] EA 이론값(실험값): C 57.27(58.68), H 7.48(7.46)

[0054]

[0055] **실시예 2.**

[0056] 용매로 에탄올을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 노란색 고체인 하기 화학식 6의 루테튬 화합물을 얻었다.

[0057] [화학식 6]



[0058]

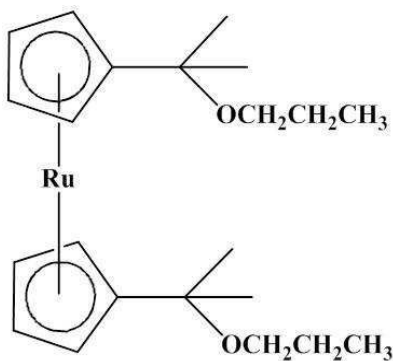
[0059] ^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz): δ 0.94(CH_2CH_3 , 2H), 1.43(CH_3 , 6H), 3.30(CH_2CH_3 , 3H), 4.31(C_5H_4 , 2H), 4.52(C_5H_4 , 2H)

[0060] EA 이론값(실험값): C 59.23(60.33), H 7.95(7.14)

[0061] **실시예 3.**

[0062] 용매로 프로판올을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 갈색 고체인 하기 화학식 7의 루테튬 화합물을 얻었다.

[0063] [화학식 7]



[0064]

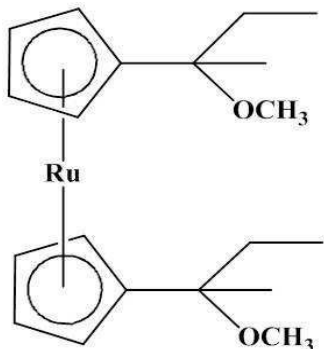
[0065] ^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz): δ 0.80($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 3H), 1.44(CH_3 , 6H), 1.54($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 2H), 3.66($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 2H), 4.31(C_5H_4 , 2H), 4.51(C_5H_4 , 2H)

[0066] **실시예 4.**

[0067] 펜타디엔 화합물로 5-(1-메틸프로필리텐)-1,3-사이클로펜타디엔(6-에틸-6-메틸플렌)을 사용한 것을 제외하고는

상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 노란색 고체인 하기 화학식 8의 루테늄 화합물을 얻었다.

[0068] [화학식 8]



[0069]

[0070] ^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz): δ 0.96(CH_2CH_3 , 3H), 1.32(CH_3 , 3H), 1.66(CH_2CH_3 , 1H), 1.74(CH_2CH_3 , 1H), 3.05(OCH_3 , 3H), 4.33(C_5H_4 , 2H), 4.38(C_5H_4 , 2H)

[0071] **실험예 1. 실시예 1의 루테늄 화합물의 열분석**

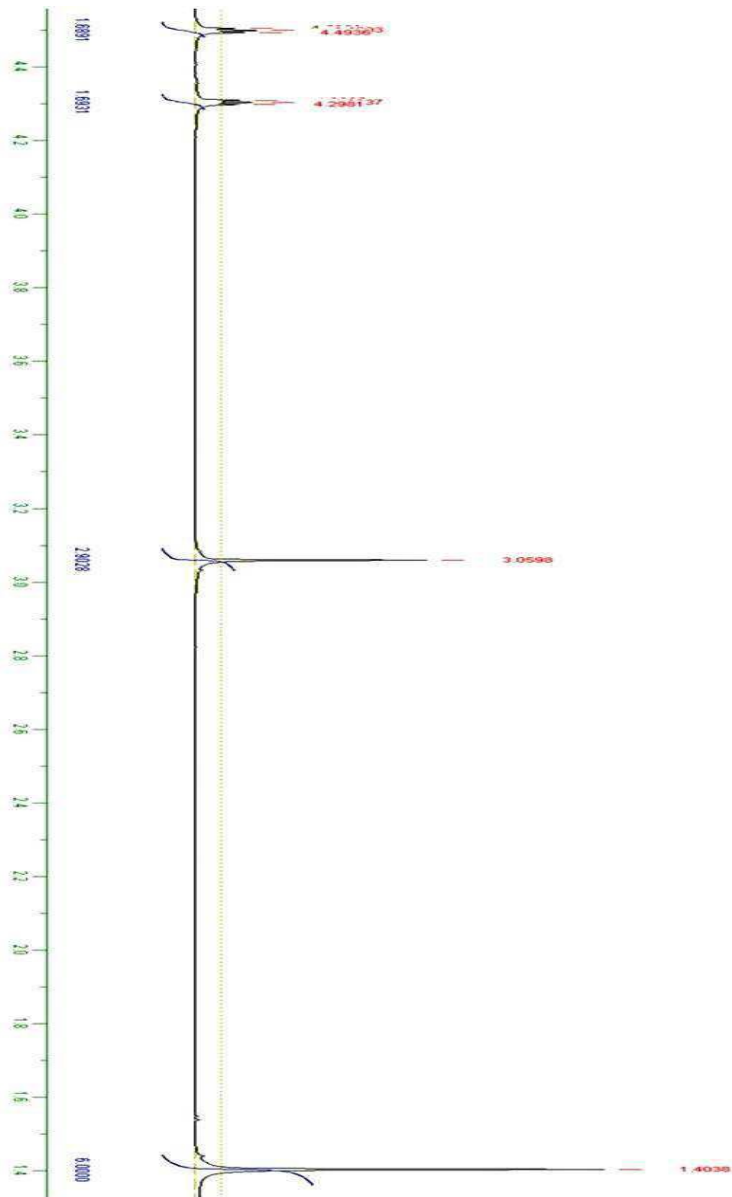
[0072] 루테늄 화합물의 열적 안정성 및 휘발성과 분해 온도를 측정하기 위하여 상기 실시예 1에서 제조한 화학식 5의 루테늄 화합물을 10°C/분의 속도로 900°C까지 가온시키면서, 1.5bar/분의 압력으로 아르곤 기체를 주입하였다. 134°C까지 질량 99%로 열분해가 일어나지 않았으나, 그 이상의 온도로 증가할 수록 질량의 감소가 일어나 276°C에서는 91%의 질량 감소를 보였다(도 5). 이를 통하여 $T_{1/2}$ 는 228°C임을 확인하였다.

[0073] **실험예 2. 실시예 1 및 실시예 2의 루테늄 화합물의 X-ray 분석**

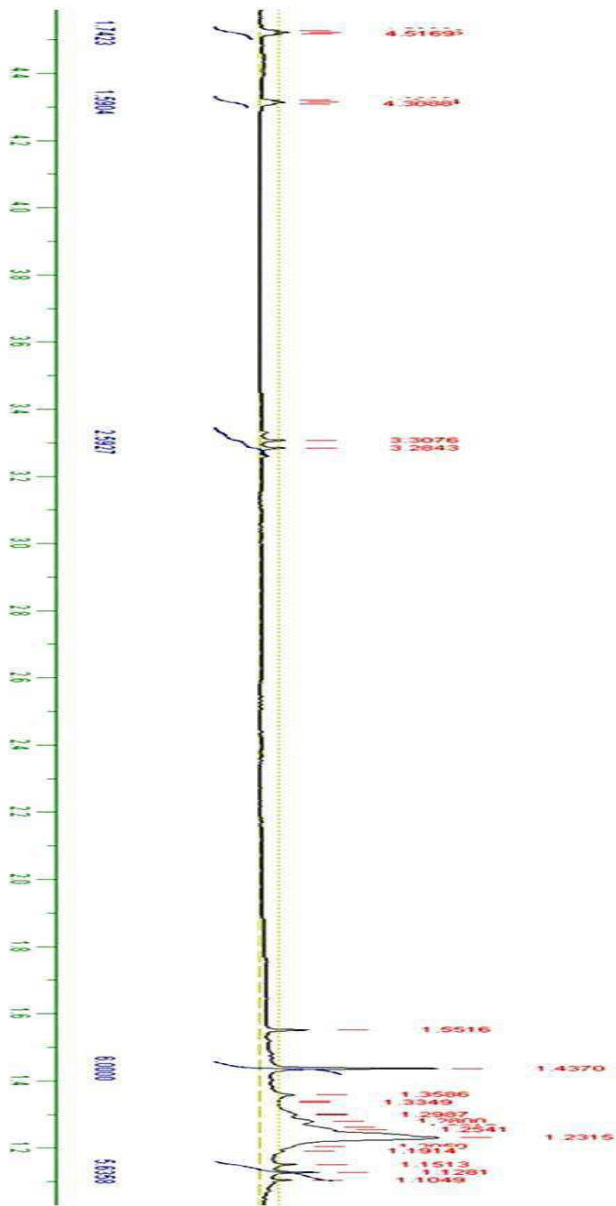
[0074] 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 화학식 5 및 화학식 6의 루테늄 화합물의 구체적인 구조를 확인하기 위하여 Bruker SMART APEX II X-ray Diffractometer를 이용하여 X-ray structure를 확인하여 각각 도 6 및 도 7에 나타내었다.

도면

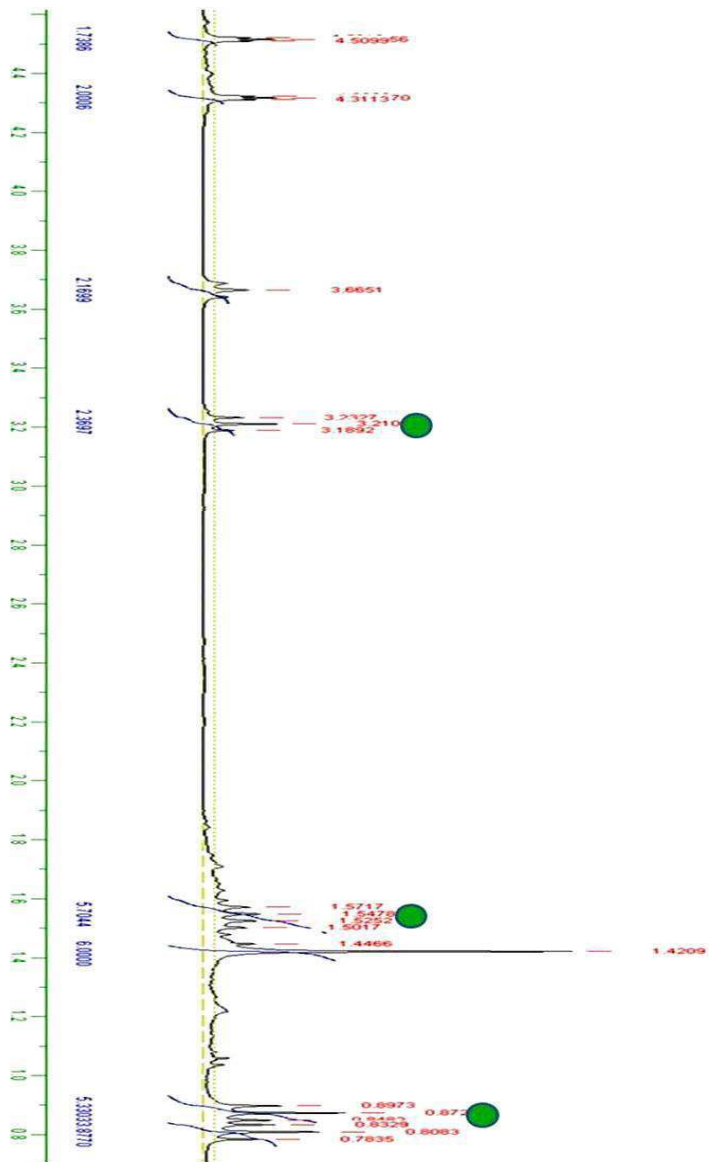
도면1



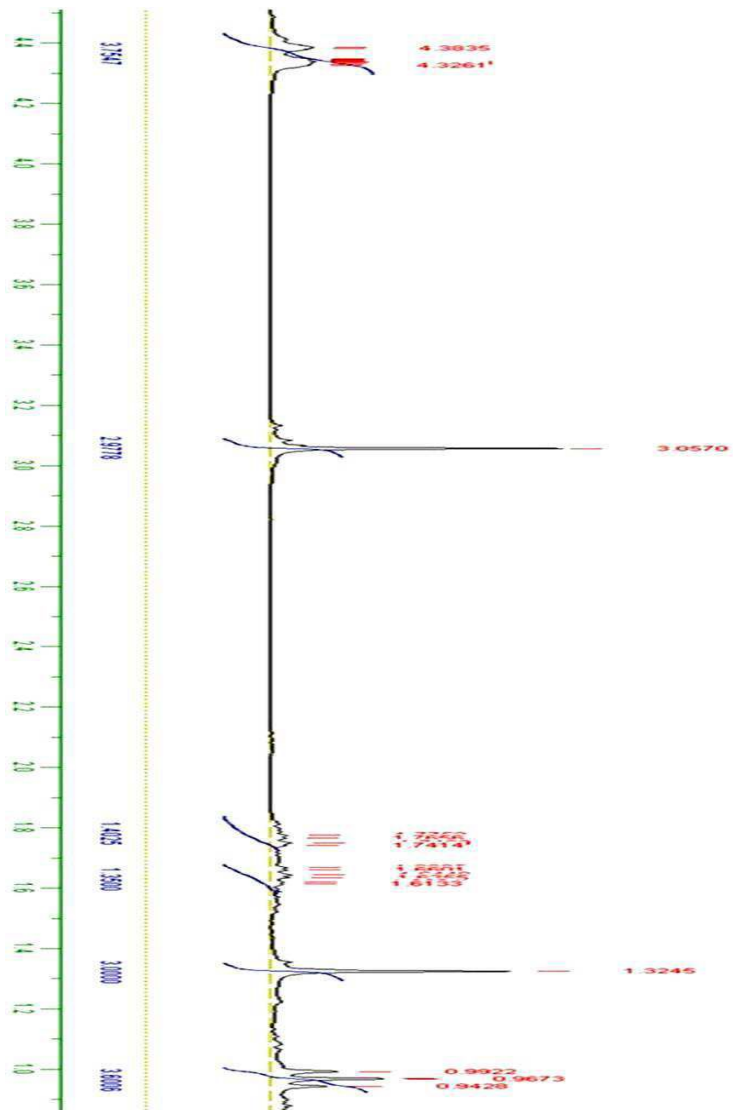
도면2



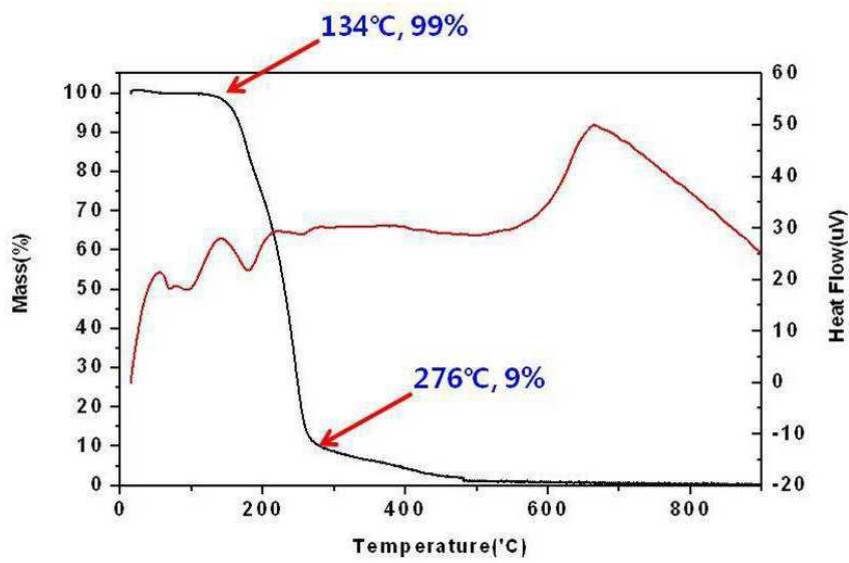
도면3



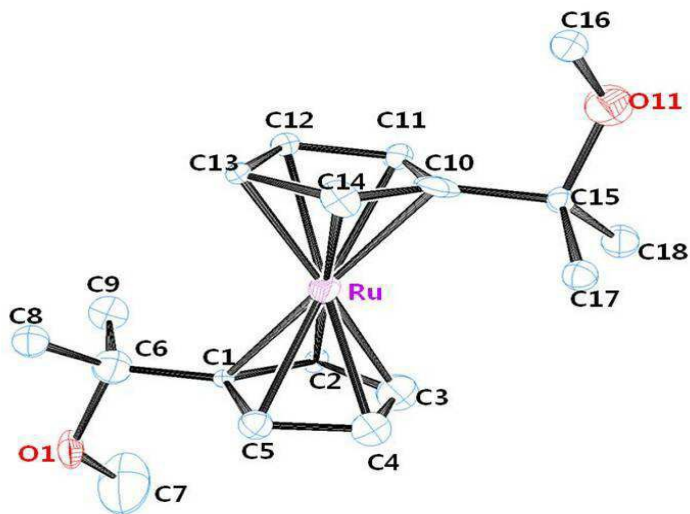
도면4



도면5



도면6



도면7

