



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월10일  
(11) 등록번호 10-1306811  
(24) 등록일자 2013년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07F 11/00 (2006.01) C23C 16/18 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-0049229  
(22) 출원일자 2012년05월09일  
심사청구일자 2012년05월09일  
(56) 선행기술조사문헌  
US20030059980 A1  
US20030127043 A1  
US20020090796 A1

(73) 특허권자  
한국화학연구원  
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
(72) 발명자  
박보근  
강원도 원주시 명륜동 480 단구아파트 208-101  
김창균  
대전광역시 유성구 신성동 한올아파트 109-1603  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 4 항

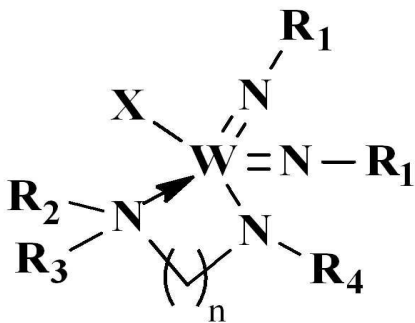
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 신규의 텅스텐 아미노아미드 할로겐 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 박막을 형성하는 방법

**(57) 요약**

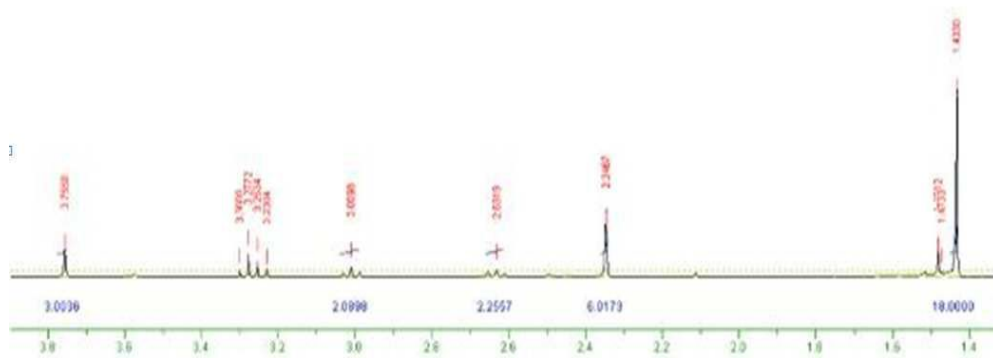
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 화합물에 관한 것으로, 상기 텅스텐 화합물은 열적으로 안정하고 높은 휘발성을 가지고 있어 양질의 텅스텐을 포함하는 박막을 형성할 수 있다.

[화학식 1]



(상기 식에서, R<sub>1</sub>은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬기이며, X는 할로겐 원자이고, n은 1 내지 4이다.)

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**정택모**

대전광역시 유성구 관평동 672 대덕테크노밸리아파트 610동 2101호

**전동주**

대전광역시 유성구 신성동 140-6번지

**안기석**

대전광역시 유성구 관평동 테크노밸리 909동 902호

**이선숙**

대전광역시 중구 태평2동 버드네2단지 206-2002

**여소정**

대전광역시 유성구 봉명동 566-24번지 금호빌라 102호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011K000604  
 부처명 교육과학기술부  
 연구사업명 미래기반기술개발사업  
 연구과제명 CVD/ALD 공정에 적합한 목적지향형 분자 전구체 설계 및 합성  
 주관기관 한국화학연구원  
 연구기간 2011.07.01 ~ 2012.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

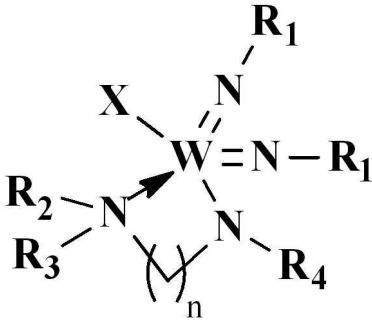
과제고유번호 KK-1202-D0  
 부처명 산업기술연구회  
 연구사업명 기관고유사업  
 연구과제명 정보전자 산업용 전구체 개발  
 주관기관 한국화학연구원  
 연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 화합물:

[화학식 1]

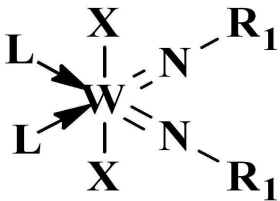


(상기 식에서, R<sub>1</sub>은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬기이며, X는 할로겐 원자이고, n은 1 내지 4이다.)

**청구항 2**

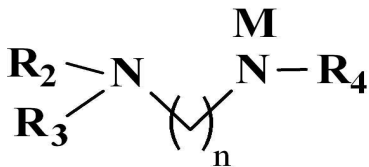
하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 것을 포함하는, 청구항 1에 따른 화학식 1로 표시되는 텅스텐 화합물의 제조방법:

[화학식 2]



(상기 식에서, R<sub>1</sub>은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, X는 할로겐 원자이고, L은 아민 또는 포스핀이다.)

[화학식 3]



(상기 식에서, M은 Li, Na 또는 K이고, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬기이며, n은 1 내지 4이다.)

**청구항 3**

청구항 1의 텅스텐 화합물을 이용하여 텅스텐을 포함하는 박막을 성장시키는 방법.

#### 청구항 4

청구항 3에 있어서,

박막 성장 공정이 화학기상증착법(CVD) 또는 원자층증착법(ALD)에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 신규의 텅스텐 화합물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 열적으로 안정하고 휘발성이 높은 텅스텐 화합물 및 이의 제조방법, 그리고 이를 이용하여 텅스텐을 포함하는 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 텅스텐 박막은 반도체 소자의 제조 공정에 있어서 다양하게 사용되고 있다. 구체적으로, 텅스텐, 특히 텅스텐 질화물(W-N)은 저항성이 비교적 낮고, 우수한 접착성을 가질 뿐만 아니라, 우수한 확산 방지막 성질을 갖고 있기 때문에, 기존의 Ti/TiN을 대체할 수 있는 소재로 떠오르고 있다.

[0003] 이러한 텅스텐 질화물의 박막을 형성하기 위한 기존의 화학기상증착(CVD) 또는 원자층증착(ALD) 등의 증착 공정은 전형적으로 불화텅스텐 ( $WF_6$ )을 사용하였다. 특히 CVD 공정은 텅스텐 전구체로 불화텅스텐을, 그리고 질소 함유 기체 (예컨대,  $N_2$ )를 포함한 기체상 반응물을 가열된 웨이퍼 표면 근처에 동시에 도입하는 공정을 포함한다. 예를 들어, US 공개특허 제20050031786호의 경우,  $WF_6-H_2$  등을 이용하여, 텅스텐 박막을 형성하는 것을 개시하고 있다. 그러나 이러한 텅스텐 전구체를 사용하는 경우, 텅스텐 금속층을 형성한 후, 별도로 이러한 금속성 텅스텐 층을 질화시키는 단계를 포함하기 때문에, 공정이 복잡할 뿐만 아니라, 실리콘 위의 Ti/TiN를 W-N로 대체하는 경우, 통상적으로 사용되는  $WF_6$  전구체가 실리콘을 훼손시킬 뿐만 아니라, 불산(HF)이 생성되는 결함이 있다는 문제점이 있다.

[0004] 이러한 점을 방지하기 위하여, 박막의 CVD 또는 ALD에 이용될 수 있는 전구체는 좋은 휘발성을 가지고 낮은 온도에서 박막 증착이 일어나야 하기 때문에 유기 금속 화합물이 이에 적합하다.

[0005] 따라서, 열적 안정성, 화학적 반응성, 휘발성 및 텅스텐 금속의 증착 속도가 개선된 텅스텐 유기 화합물 전구체의 개발이 절실히 요구되고 있다.

#### 선행기술문헌

##### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) US 20050031786 A

#### 발명의 내용

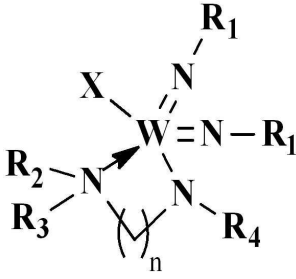
##### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 열적으로 안정하고 휘발성이 높으며 텅스텐을 포함하는 박막의 제조가 가능한 신규의 텅스텐 화합물을 제공하기 위한 것이다.

##### 과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식1로 표시되는 텅스텐 화합물을 제공한다.

[0009] [화학식 1]

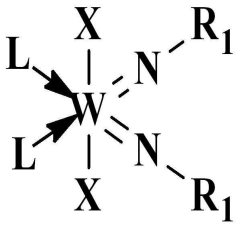


[0010]

[0011] (상기 식에서, R<sub>1</sub>은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬기이며, X는 할로젠 원자이고, n은 1 내지 4이다.)

[0012] 또한 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 것을 포함하는, 상기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 화합물의 제조방법을 제공한다.

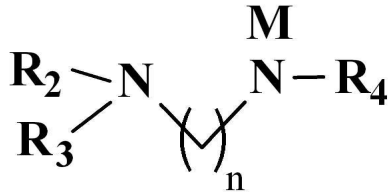
[0013] [화학식 2]



[0014]

[0015] (상기 식에서, R<sub>1</sub>은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, X는 할로젠 원자이고, L은 아민 또는 포스핀이다.)

[0016] [화학식 3]



[0017]

[0018] (상기 식에서, M은 Li, Na 또는 K이며, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬기이며, n은 1 내지 4이다.)

[0019] 또한 본 발명은 상기 화학식 1의 텅스텐 화합물을 이용하여 텅스텐을 포함하는 박막을 성장시키는 방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0020] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 텅스텐 화합물은 열적으로 안정하고 휘발성이 높기 때문에 이를 이용하여 쉽게 양질의 텅스텐을 포함하는 박막을 제조할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

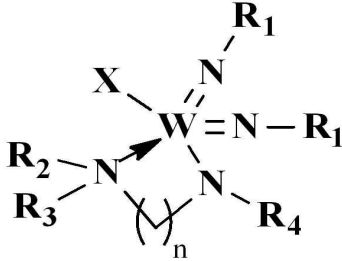
[0021] 도 1은  $W(N^tBu)_2Cl(dmaema)$ 에 대한  $^1H$  NMR 스펙트럼이다.

도 2는  $W(N^tBu)_2Cl(dmaema)$ 에 대한 TG data이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0022] 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 화합물에 관한 것이다:

[0023] [화학식 1]

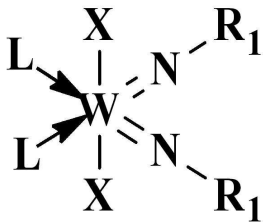


[0024]

[0025] (상기 식에서,  $R_1$ 은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬기이며, X는 할로젠 원자이고, n은 1 내지 4이다.)

[0026] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 텅스텐 화합물은 출발물질로서 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 유기 용매에서 반응시켜 치환 반응을 유도하여 제조될 수 있다.

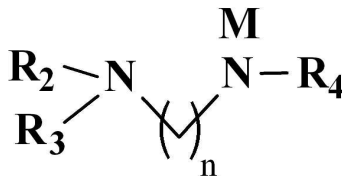
[0027] [화학식 2]



[0028]

[0029] (상기 식에서,  $R_1$ 은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, X는 할로젠 원자이고, L은 아민 또는 포스핀이다.)

[0030] [화학식 3]



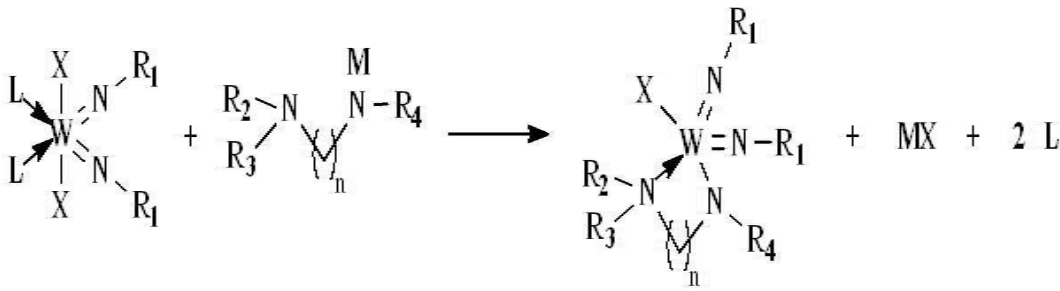
[0031]

[0032] (상기 식에서, M은 Li, Na, K 등이고,  $R_2$ ,  $R_3$  및  $R_4$ 는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬기이며, n은 1 내지 4이다.)

[0033] 상기 반응 용매로는 톨루엔, 테트라하이드로퓨란 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 톨루엔을 사용할 수 있다.

[0034] 본 발명의 텅스텐 화합물을 제조하기 위한 구체적인 반응 공정은 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다.

[0035] [반응식 1]



[0036]

[0037] (상기 식에서, R<sub>1</sub>은 C1-C4의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 C1-C10의 선형 또는 분지형의 알킬기이며, X는 할로젠 원자이고, M은 Li, Na 또는 K이며, n은 1 내지 4이고, L은 아민 또는 포스핀이다.)

[0038] 상기 반응식 1에 따르면, 톨루엔, 테트라하이드로푸란과 같은 용매에서 실온에서 12시간 내지 24시간 동안 치환 반응을 진행한 뒤 감압 하에서 여과하고, 생성된 여과액으로부터 용매를 감압 제거하여 화합물을 수득한다. 또한, 상기 반응식 1의 반응 중에 부산물이 생성될 수 있으며, 이들을 증류법을 이용하여 제거함에 따라 고순도의 신규의 텅스텐 화합물을 얻을 수 있다.

[0039] 상기 반응들에서 반응물들은 화학양론적 당량비로 사용된다.

[0040] 상기 화학식 1로 표시되는 신규의 텅스텐 화합물은 상온에서 안정한 노란색 액체로서, 열적으로 안정하고 좋은 휘발성을 가진다.

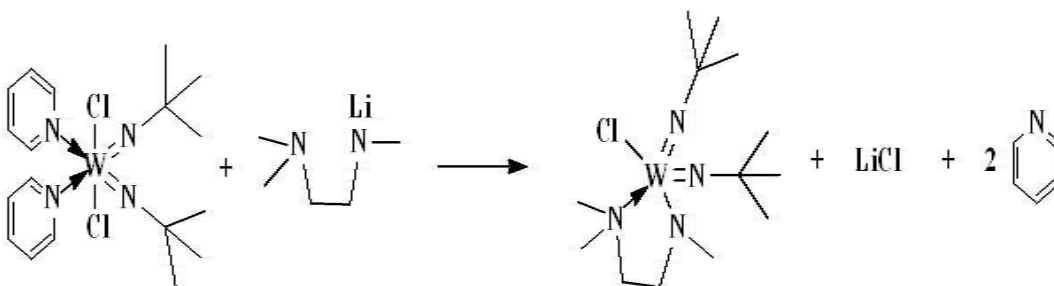
[0041] 본 발명의 신규의 텅스텐 화합물은 텅스텐을 포함하는 박막 제조용 화합물로서, 일반적인 박막제조 공정에 널리 사용되고 있는 화학기상증착법(CVD) 또는 원자층증착법(ALD)을 사용하는 공정에 바람직하게 적용될 수 있다.

[0042] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0043] 실시예

[0044] 텅스텐 화합물 물질의 합성

[0045] 실시예 1: W(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>Cl(dmaema)의 제조



[0046]

[0047] 125 mL 슐랭크 플라스크에 W(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Py<sub>2</sub> (4.0 g, 7.2 mmol, 1eq)와 lithium (2-(dimethylamino)ethyl)(methyl)amide (0.78 g, 7.2 mmol, 1eq)을 넣은 후 톨루엔 (50 mL)을 첨가한 후 24시간 교반하였다. 얻어진 용액을 여과한 후 감압 하에서 용매를 제거하여 노란 액체 화합물을 얻고 불순물을 제거하

기 위해 감압 하에서 130 °C에서 증류하였다. (2.4 g, 수율: 72%)

[0048] 상기 얻은 화합물 W(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>Cl(dmaema)에 대한 <sup>1</sup>H NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)를 도 1에 나타내었다.

[0049] <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz): δ 2.47 (s, 4H), 2.40 (s, 12H), 1.50 (s, 18H), 1.41(s, 12H).

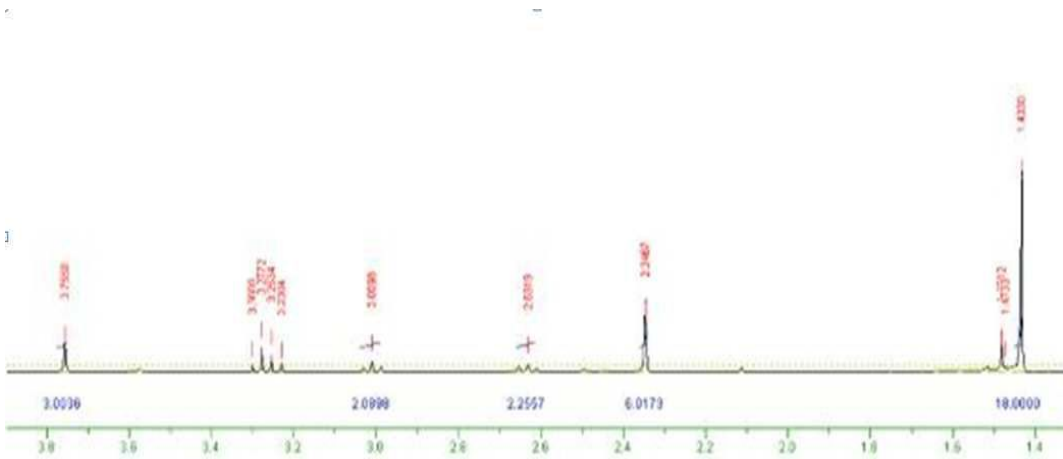
[0050] EA (calcd/found) - C(33.74/32.44), H(6.75/7.06), N(12.11/10.96).

[0051] 텅스텐 화합물 물질의 분석

[0052] 상기 실시예 1의 W(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>Cl(dmaema)의 열적 안정성 및 휘발성과 분해 온도를 측정하기 위해, 열무게 분석 (thermogravimetric analysis, TGA)법을 이용하였다. 상기 TGA 방법은 생성물을 10°C/분의 속도로 900 °C까지 가온시키면서, 1.5bar/분의 압력으로 아르곤 기체를 주입하였다. 실시예 1에서 합성한 텅스텐 화합물의 TGA 그래프를 도 2에 도시하였다. 도 2에서와 같이, 실시예 1에서 수득된 텅스텐 화합물은 168 °C 부근에서 질량 감소가 일어났으며 274°C에서 50% 이상의 질량 감소가 관찰되었다.

**도면**

**도면1**





도면2

