



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118946570 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 12

(21) 申请号 202380030291.6

(22) 申请日 2023.03.27

(30) 优先权数据

2022-054385 2022.03.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/012290 2023.03.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190386 JA 2023.10.05

(71) 申请人 住友精化株式会社

地址 日本

(72) 发明人 平元辉 上野惠英 岛田新大

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 吕琳 朴秀玉

(51) Int. Cl.

C07F 7/08 (2006.01)

C07F 7/21 (2006.01)

C23C 16/42 (2006.01)

C23C 16/455 (2006.01)

H01L 21/316 (2006.01)

H01L 21/318 (2006.01)

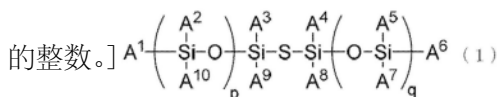
权利要求书4页 说明书17页 附图2页

(54) 发明名称

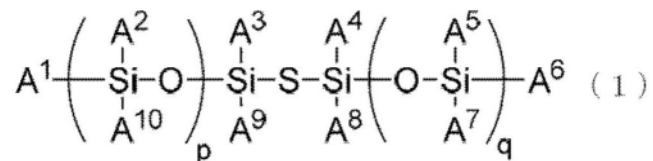
含硫的硅氧烷、包含所述含硫的硅氧烷的含硅膜形成用的组合物、含硫的硅氧烷的制造方法、含硅膜以及含硅膜的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种含硫的硅氧烷,其由下式(1)表示。[式(1)中, $A^{1\sim 10}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子、有机基团、卤素、 $OSiR^aR^bR^c$ 所示的硅烷氧基或 NR^dR^e 所示的氨基,其中, A^1 与 A^3 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷, A^4 与 A^6 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷; $R^a\sim e$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或有机基团, R^d 与 R^e 任选地相互键合而形成环; p 和 q 分别独立地为1~5的整数。]



1. 一种含硫的硅氧烷,其由下式(1)表示,



式(1)中,

$A^{1 \sim 10}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子、有机基团、卤素、 $\text{OSiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ 所示的硅烷氧基或 NR^dR^e 所示的氨基,其中, A^1 与 A^3 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷, A^4 与 A^6 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷;

$R^a \sim e$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或有机基团, R^d 与 R^e 任选地相互键合而形成环;

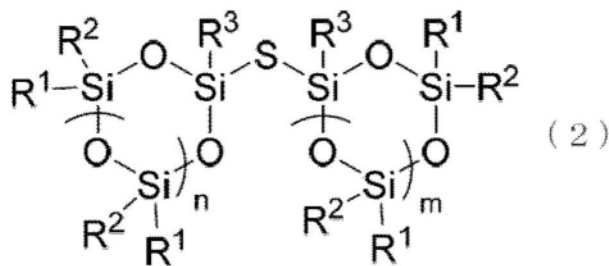
p 和 q 分别独立地为1~5的整数。

2. 根据权利要求1所述的含硫的硅氧烷,其中,

A^1 与 A^3 一体为氧原子而形成环状硅氧烷,并且 A^4 与 A^6 一体为氧原子而形成环状硅氧烷。

3. 根据权利要求1或2所述的含硫的硅氧烷,其中,

所述含硫的硅氧烷由下式(2)表示,



式(2)中,

$R^{1 \sim 3}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或碳原子数1~10的一价脂肪族烷基;

n 和 m 分别独立地为1~4的整数。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的含硫的硅氧烷,其中,

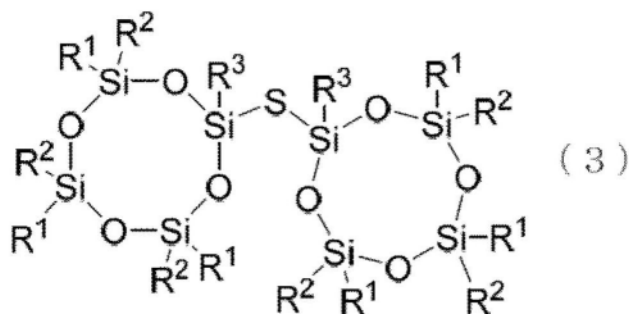
所述含硫的硅氧烷的分子量为1000以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的含硫的硅氧烷,其中,

所述含硫的硅氧烷的碳原子数为50以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的含硫的硅氧烷,其中,

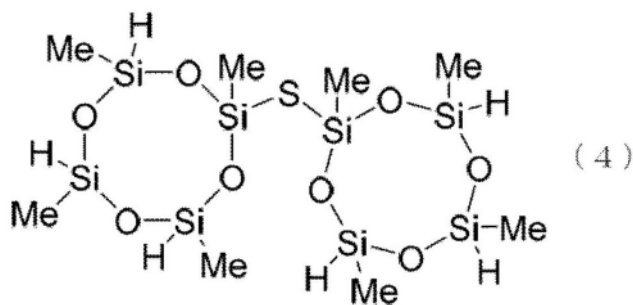
所述含硫的硅氧烷由下式(3)表示,



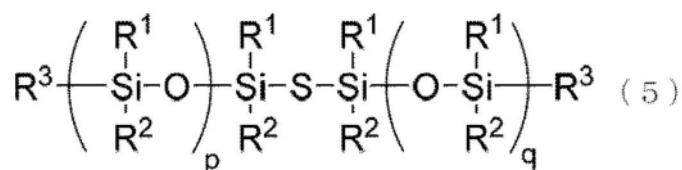
式(3)中,

$R^{1 \sim 3}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或碳原子数1~10的一价脂肪族烷基。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的含硫的硅氧烷, 其中,
所述含硫的硅氧烷为下式(4)所示的双(2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷基)硫醚,



8. 根据权利要求1~7中任一项所述的含硫的硅氧烷, 其中,
所述含硫的硅氧烷由下式(5)表示,

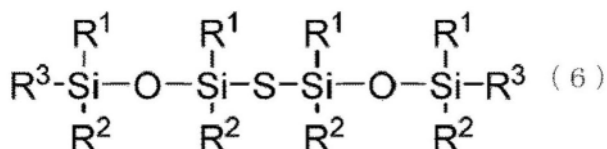


式(5)中,

$R^{1\sim3}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或碳原子数1~10的一价脂肪族烷基;

p和q分别独立地为1~5的整数。

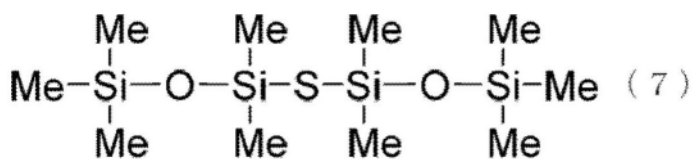
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的含硫的硅氧烷, 其中,
所述含硫的硅氧烷由下式(6)表示,



式(6)中,

$R^{1\sim3}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或碳原子数1~10的一价脂肪族烷基。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的含硫的硅氧烷, 其中,
所述含硫的硅氧烷为下式(7)所示的双(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷-3-基)硫醚,



11. 一种含硅膜的前体, 其包含如权利要求1~10中任一项所述的含硫的硅氧烷。

12. 根据权利要求11所述的前体, 其中,
所述含硅膜通过化学气相沉积来形成。

13. 根据权利要求11或12所述的前体, 其中,
所述含硅膜通过原子层沉积法来形成。

14. 一种含硅膜形成用的组合物, 其包含如权利要求1~10中任一项所述的含硫的硅氧烷。

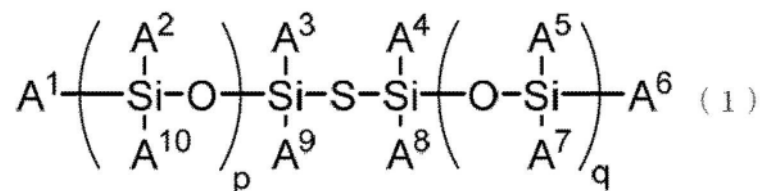
15. 根据权利要求14所述的组合物, 其中,

所述含硅膜通过化学气相沉积来形成。

16. 根据权利要求14或15所述的组合物, 其中,

所述含硅膜通过原子层沉积法来形成。

17. 一种含硫的硅氧烷的制造方法, 所述含硫的硅氧烷由下式(1)表示,



式(1)中,

$A^{1 \sim 10}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子、有机基团、卤素、 $\text{OSi}^a\text{R}^b\text{R}^c$ 所示的硅烷氧基或 NR^dR^e 所示的氨基, 其中, A^1 与 A^3 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷, A^4 与 A^6 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷;

$R^a \sim e$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或有机基团, R^d 与 R^e 任选地相互键合而形成环;

p 和 q 分别独立地为1~5的整数,

所述含硫的硅氧烷的制造方法包括:

a由原料硅氧烷合成所述含硫的硅氧烷的工序; 以及

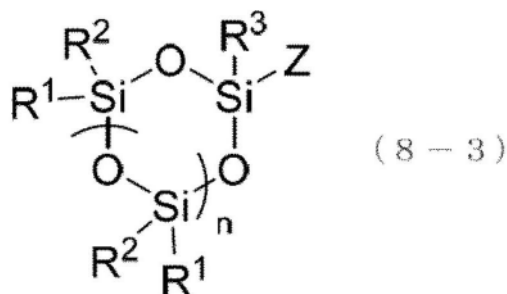
b通过蒸馏, 将所述含硫的硅氧烷离析的蒸馏工序。

18. 根据权利要求17所述的含硫的硅氧烷的制造方法, 其中,

在工序a中, 使所述原料硅氧烷与硫化剂反应, 合成所述含硫的硅氧烷。

19. 根据权利要求17或18所述的含硫的硅氧烷的制造方法, 其中,

所述原料硅氧烷为下式(8-3)所示的化合物或下式(8-4)所示的化合物,

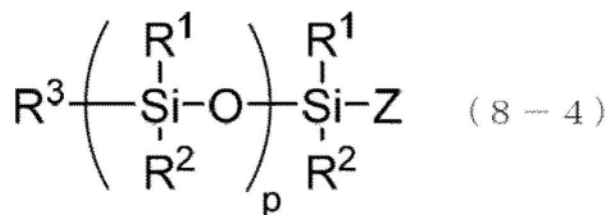


式(8-3)中,

$R^{1 \sim 3}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或碳原子数1~10的一价脂肪族烷基;

Z 为卤素或氢原子;

n 为1~4的整数,



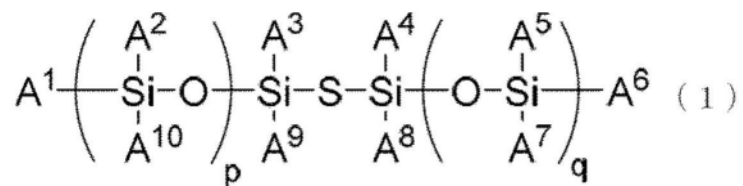
式(8-4)中,

$R^{1 \sim 3}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子、碳原子数1~10的一价脂肪族烷基,

Z为卤素或氢原子；

p为1~5的整数。

20.一种含硅膜的制造方法,其使用下式(1)所示的含硫的硅氧烷,



式(1)中,

$A^{1\sim 10}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子、有机基团、卤素、 $\text{OSiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ 所示的硅烷氧基或 NR^dR^e 所示的氨基,其中, A^1 与 A^3 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷, A^4 与 A^6 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷;

$\text{R}^a\sim\text{R}^e$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或有机基团, R^d 与 R^e 任选地相互键合而形成环;

p和q分别独立地为1~5的整数。

含硫的硅氧烷、包含所述含硫的硅氧烷的含硅膜形成用的组合物、含硫的硅氧烷的制造方法、含硅膜以及含硅膜的制造方法

技术领域

[0001] 本公开的技术领域涉及一种含硫的硅氧烷和包含所述化合物的含硅膜形成用的组合物。

背景技术

[0002] 在半导体器件的制作中,含硅的薄膜通过各种蒸镀工序制造为硅膜、氧化硅膜、氮化硅膜、碳氮化硅膜以及氮氧化硅膜等各种形态的薄膜,在各种领域中应用。其中,氧化硅膜和氮化硅膜具有非常优异的隔绝特性和耐氧化性,因此在装置的制作中作为绝缘膜、金属间介电物质、晶种层、间隔物、硬掩模、沟道隔离(trench isolation)、防扩散膜、蚀刻停止层以及保护膜层而发挥功能。

[0003] 近年来随着元件的细微化、纵横比的增加以及元件材料的多样化,要求利用能形成均匀的膜的原子层沉积(ALD)法成膜的技术。此外,近年来需要杂质少且电特性优异的高品质的膜。作为用于形成高品质的膜的解决方案之一,在500°C以上的高温下成膜的方法受到关注。然而,在以往的成膜材料中,在高温下分解,难以进行利用原子层沉积(ALD)法的成膜的情况较多。若发生分解,则难以进行成膜的自我控制,因此难以形成均匀的膜,有可能无法实现伴随着细微化等的高纵横比的成膜。因此,谋求即使在高温条件下也不分解,能利用ALD法成膜的材料。

[0004] 作为以往的成膜材料的一个例子,在专利文献1中提出了如下方法:利用原子层沉积(ALD)法,使用作为氨基硅烷化合物的双(二乙基氨基)硅烷(BDEAS)作为硅源,由此形成均匀的氧化硅膜。

[0005] 在专利文献2中提出了如下方法:使用作为氨基硅烷化合物的2-二甲基氨基-2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷作为硅源,由此利用原子层沉积(ALD)法以高沉积速度形成均匀的氧化硅膜。

[0006] 此外,在专利文献3中提出了如下方法:利用原子层沉积(ALD)法,使用作为氨基硅烷化合物的二甲基氨基三甲基硅烷(DMATMS)作为硅源,由此在高温下形成均匀的氧化硅膜。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特表2008—533731

[0010] 专利文献2:日本特开2018—154615

[0011] 专利文献3:日本特开2020—038978

发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 然而,专利文献1中记载的双(二乙基氨基)硅烷能在200~400℃下利用ALD法形成氧化硅膜,专利文献2中记载的2-二甲氨基-2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷能在100~300℃下利用ALD法形成氧化硅膜,但其温度范围为低温,在500℃以上那样的高温下成膜的情况下,存在成膜材料分解而无法均匀成膜的担忧。此外,专利文献3中记载的二甲基氨基三甲基硅烷能在温度比专利文献1中记载的双(二乙基氨基)硅烷、专利文献2中记载的2-二甲氨基-2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷高的500~650℃下利用ALD法形成氧化硅膜,但高温条件还难以说是充分的,而且成膜速度为0.12nm/循环左右的低速,因此从生产成本的方面考虑也存在担忧。

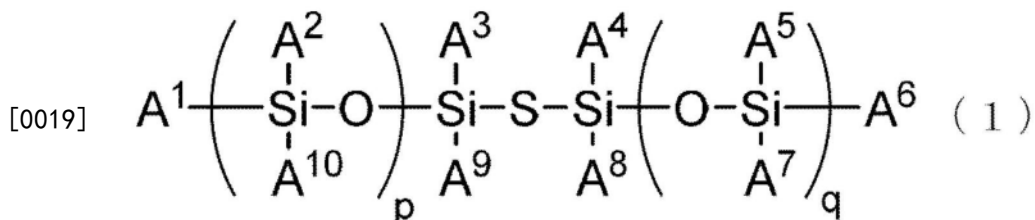
[0014] 本公开是在这样的情况下考虑出的,其主要技术问题在于,提供一种新型硅前体,其在含硅膜的形成中,即使在高温条件下也能进行利用原子层沉积(ALD)法的成膜。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 以往,通常将在Si原子键合氨基而成的氨基硅烷化合物作为含硅膜形成的前体,但本发明人等进行了深入研究,结果发现,为了得到期望的效果,将在Si原子键合硫原子而成的硫代硅烷(thiosilane)化合物用作含硅膜前体是有用的。特别是,发现通过将在硅氧烷结构(-Si-O-Si-)的Si原子键合硫原子而成的特定的化合物作为硅前体,能在包括高温条件的广泛的温度区域内实现利用原子层沉积(ALD)法的膜形成,从而完成了本公开。

[0017] 本公开的实施方式的一个例子如下所述。

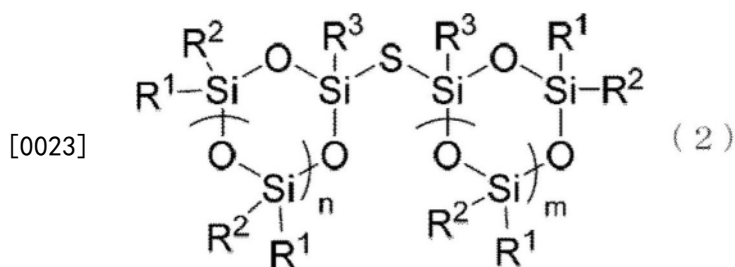
[0018] [项1]一种含硫的硅氧烷,其由下式(1)表示。



[0020] [式(1)中, $A^{1\sim 10}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子、有机基团、卤素、 $OSiR^aR^bR^c$ 所示的硅烷氧基或 NR^dR^e 所示的氨基,其中, A^1 与 A^3 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷, A^4 与 A^6 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷; $R^a\sim e$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或有机基团, R^d 与 R^e 任选地相互键合而形成环; p 和 q 分别独立地为1~5的整数。]

[0021] [项2]根据项1所述的含硫的硅氧烷,其中, A^1 与 A^3 一体为氧原子而形成环状硅氧烷,并且 A^4 与 A^6 一体为氧原子而形成环状硅氧烷。

[0022] [项3]根据项1或2所述的含硫的硅氧烷,其中,所述含硫的硅氧烷由下式(2)表示。

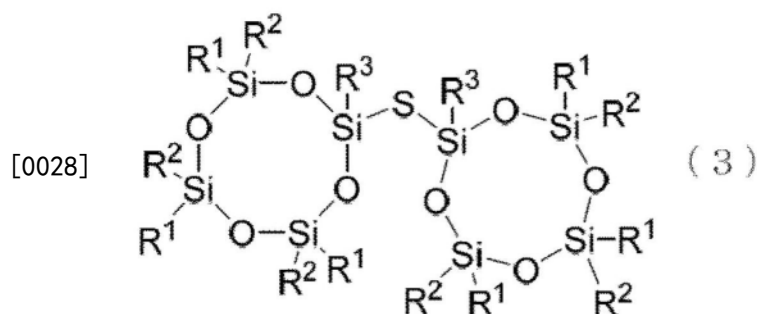


[0024] [式(2)中, $R^{1\sim 3}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或碳原子数1~10的一价脂肪族烃基; n 和 m 分别独立地为1~4的整数。]

[0025] [项4]根据项1~3中任一项所述的含硫的硅氧烷,其中,所述含硫的硅氧烷的分子量为1000以下。

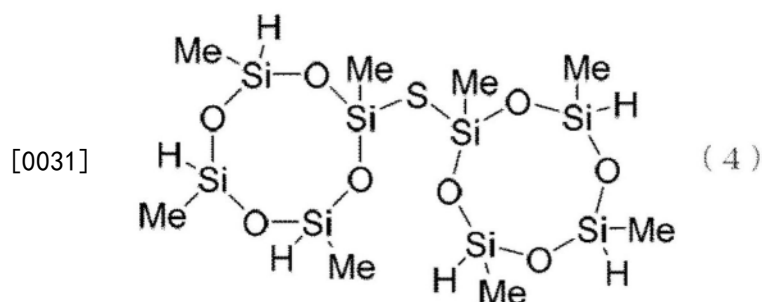
[0026] [项5]根据项1~4中任一项所述的含硫的硅氧烷,其中,所述含硫的硅氧烷的碳原子数为50以下。

[0027] [项6]根据项1~5中任一项所述的含硫的硅氧烷,其中,所述含硫的硅氧烷由下式(3)表示。

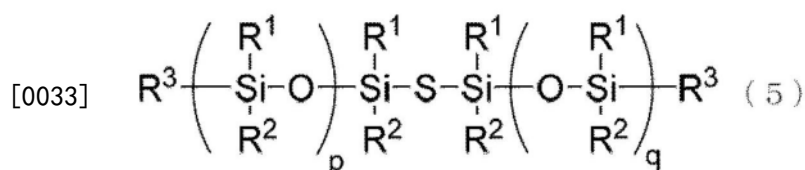


[0029] [式(3)中, $R^{1\sim3}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或碳原子数1~10的一价脂肪族烃基。]

[0030] [项7]根据项1~6中任一项所述的含硫的硅氧烷,其中,所述含硫的硅氧烷为下式(4)所示的双(2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷基)硫醚。

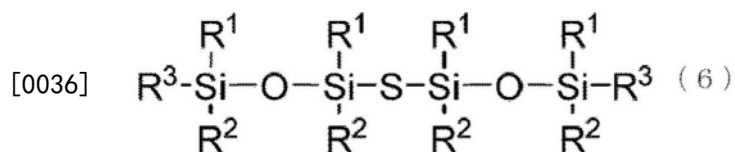


[0032] [项8]根据项1~7中任一项所述的含硫的硅氧烷,其中,所述含硫的硅氧烷由下式(5)表示。



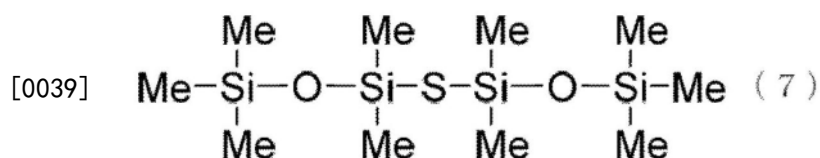
[0034] [式(5)中, $R^{1\sim3}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或碳原子数1~10的一价脂肪族烃基;p和q分别独立地为1~5的整数。]

[0035] [项9]根据项1~8中任一项所述的含硫的硅氧烷,其中,所述含硫的硅氧烷由下式(6)表示。



[0037] [式(6)中, $R^{1\sim3}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或碳原子数1~10的一价脂肪族烃基。]

[0038] [项10]根据项1~9中任一项所述的含硫的硅氧烷,其中,所述含硫的硅氧烷为下式(7)所示的双(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷-3-基)硫醚。



[0040] [项11]一种含硅膜的前体,其包含如项1~10中任一项所述的含硫的硅氧烷。

[0041] [项12]根据项11所述的前体,其中,所述含硅膜通过化学气相沉积来形成。

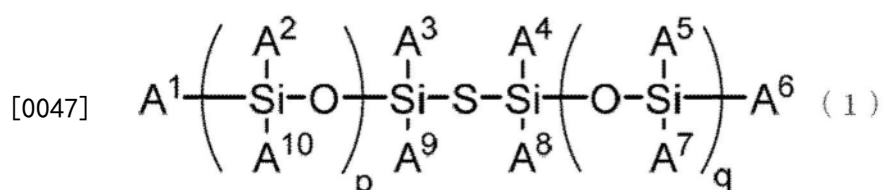
[0042] [项13]根据项11或12所述的前体,其中,所述含硅膜通过原子层沉积法来形成。

[0043] [项14]一种含硅膜形成用的组合物,其包含如项1~10中任一项所述的含硫的硅氧烷。

[0044] [项15]根据项14所述的组合物,其中,所述含硅膜通过化学气相沉积来形成。

[0045] [项16]根据项14或15所述的组合物,其中,所述含硅膜通过原子层沉积法来形成。

[0046] [项17]一种含硫的硅氧烷的制造方法,所述含硫的硅氧烷由下式(1)表示。

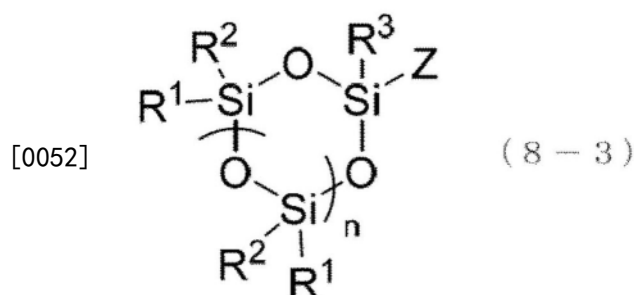


[0048] [式(1)中, $\text{A}^1 \sim \text{A}^{10}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子、有机基团、卤素、 $\text{OSiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ 所示的硅烷氧基或 NR^dR^e 所示的氨基,其中, A^1 与 A^3 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷, A^4 与 A^6 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷; $\text{R}^a \sim \text{R}^e$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或有机基团, R^d 与 R^e 任选地相互键合而形成环; p 和 q 分别独立地为1~5的整数。]

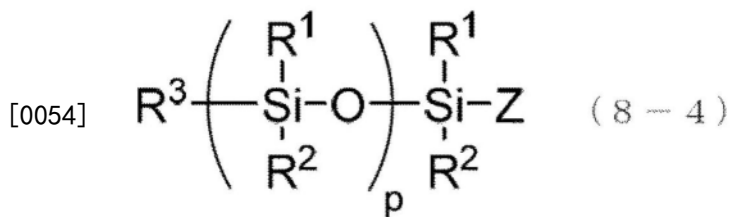
[0049] 所述含硫的硅氧烷的制造方法包括: (a) 由原料硅氧烷合成所述含硫的硅氧烷的工序;以及 (b) 通过蒸馏,将所述含硫的硅氧烷离析的蒸馏工序。

[0050] [项18]根据项17所述的含硫的硅氧烷的制造方法,其中,在工序(a)中,使所述原料硅氧烷与硫化剂反应,合成所述含硫的硅氧烷。

[0051] [项19]根据项17或18所述的含硫的硅氧烷的制造方法,其中,所述原料硅氧烷为下式(8-3)所示的化合物或下式(8-4)所示的化合物。

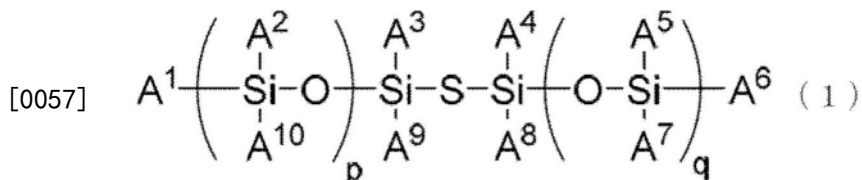


[0053] [式(8-3)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或碳原子数1~10的一价脂肪族烷基; Z 为卤素或氢原子; n 为1~4的整数。]



[0055] [式(8-4)中, $R^{1\sim 3}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子、碳原子数1~10的一价脂肪族烃基, Z为卤素或氢原子; p为1~5的整数。]

[0056] [项20]一种含硅膜的制造方法, 其使用下式(1)所示的含硫的硅氧烷。



[0058] [式(1)中, $A^{1\sim 10}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子、有机基团、卤素、 $\text{OSi}^a\text{R}^b\text{R}^c$ 所示的硅烷氧基或 NR^dR^e 所示的氨基, 其中, A^1 与 A^3 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷, A^4 与 A^6 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷; $R^a\sim e$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或有有机基团, R^d 与 R^e 任选地相互键合而形成环; p和q分别独立地为1~5的整数。]

[0059] 发明效果

[0060] 根据本公开, 通过将具有硫原子的硅氧烷化合物用作硅前体, 能在包括高温条件的广泛的温度区域内利用ALD法形成均匀且优质的膜。因此, 根据本公开的方法, 即使在高温条件下也能进行均匀且膜特性优异的成膜, 因此能制作高性能的半导体器件。

附图说明

[0061] 图1表示通过本公开的实施例1中的制造方法得到的双(2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷基)硫醚的 ^1H -NMR图。

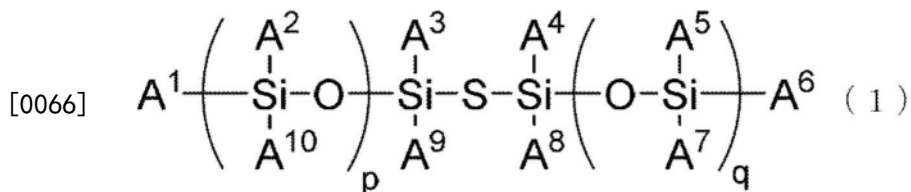
[0062] 图2表示本公开的实施例2和4以及比较例1、2以及3中的基板温度与沉积速度的关系。

[0063] 图3表示通过本公开的实施例3中的制造方法得到的双(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷-3-基)硫醚的 ^1H -NMR图。

具体实施方式

[0064] <含硫的硅氧烷>

[0065] 本公开中的含硫的硅氧烷可以是下式(1)所示的含硫的硅氧烷。



[0067] [式(1)中, $A^{1\sim 10}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子、有机基团、卤素、 $\text{OSi}^a\text{R}^b\text{R}^c$ 所示的硅烷氧基或 NR^dR^e 所示的氨基, 其中, A^1 与 A^3 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷, A^4

与 A^6 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷; $R^{a\sim e}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或有机基团, R^d 与 R^e 任选地相互键合而形成环; p 和 q 分别独立地为1~5的整数。]

[0068] 本公开中的含硫的硅氧烷中也可以不包含式(1)中 $A^{1\sim 7}$ 和 A^{10} 为甲基且 A^8 和 A^9 为三甲基甲硅烷氧基且 p 和 q 为1的化合物。

[0069] $A^{1\sim 10}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子、有机基团、卤素、 $OSiR^aR^bR^c$ 所示的硅烷氧基或 NR^dR^e 所示的氨基。其中, A^1 与 A^3 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷(即, $-A^1-A^3-$ 任选地为 $-O-$), A^4 与 A^6 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷(即, $-A^4-A^6-$ 任选地为 $-O-$)。 A^1 与 A^3 以及 A^4 与 A^6 中的任一方任选地形成环状硅氧烷。

[0070] 全部 $A^{1\sim 10}$ 中的氢原子以外的基团(例如有机基团,特别是一价脂肪族烃基)的数量比率可以为0%以上、10%以上、30%以上、50%以上或70%以上,例如为50%以上,例如为100%。全部 $A^{1\sim 10}$ 中的氢原子以外的基团(例如有机基团,特别是一价脂肪族烃基)的数量比率可以为90%以下、70%以下、50%以下、30%以下或0。各 $-Si$ 可以具有0个或至少一个(一个、两个或三个)氢原子以外的基团(例如有机基团,特别是一价脂肪族烃基)。

[0071] 全部 $A^{1\sim 10}$ 中的至少一个(例如一个以上、两个以上)可以为氢原子。例如,各 $-SiA^2A^{10}O-$ 中的 A^2 和 A^{10} 中的至少一者(例如一者或两者)可以为氢原子,并且各 $-SiA^5A^7O-$ 中的 A^5 和 A^7 中的至少一者(例如一者或两者)可以为氢原子。例如,各 Si 可以与至少一个氢原子键合。

[0072] A^2 和 A^{10} 可以各自相互相同或不同, A^5 和 A^7 可以各自相互相同或不同。 $A^{1\sim 10}$ 可以各自相互相同或不同。 A^2 、 A^5 以及 $A^{7\sim 10}$ 可以各自相互相同或不同。

[0073] $A^{1\sim 10}$ 的有机基团可以为脂肪族基团或芳香族基团,优选为脂肪族基团(例如脂肪族烃基)。 $A^{1\sim 10}$ 的有机基团可以为含杂元素的基团或烃基,优选为烃基(例如脂肪族烃基)。 $A^{1\sim 10}$ 的有机基团可以为直链状、支链状或环状,优选为直链状。 $A^{1\sim 10}$ 的有机基团的碳原子数可以为1以上、2以上、3以上、5以上或7以上。 $A^{1\sim 10}$ 的有机基团的碳原子数可以为20以下、15以下、10以下、5以下或3以下,优选为5以下。

[0074] $OSiR^aR^bR^c$ 或 NR^dR^e 中的 $R^{a\sim e}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或有机基团。 R^d 与 R^e 任选地相互键合而形成环。

[0075] $R^{a\sim e}$ 的有机基团可以为脂肪族基团或芳香族基团,优选为脂肪族基团(例如脂肪族烃基)。 $R^{a\sim e}$ 的有机基团可以为含杂元素的基团或烃基,优选为烃基(例如脂肪族烃基)。 $R^{a\sim e}$ 的有机基团可以为直链状、支链状或环状,优选为直链状。 $R^{a\sim e}$ 的有机基团的碳原子数可以为1以上、2以上、或3以上、5以上或7以上。 $R^{a\sim e}$ 的有机基团的碳原子数可以为20以下、15以下、10以下、5以下或3以下,优选为5以下。

[0076] 例如, $A^{1\sim 10}$ 可以在各自出现时分别独立地为氢原子、碳原子数1~10的烷基(例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基)、碳原子数2~10的烯基(例如乙烯基或2-丙烯基)、碳原子数2~10的炔基(例如乙炔基或丙炔基)、碳原子数3~10的环烷基(例如环戊基或环丁基)、碳原子数4~10的芳基(例如环戊二烯基或苯基)、卤素(例如氟原子、氯原子、溴原子或碘原子等)、 $OSiR^aR^bR^c$ 所示的硅烷氧基(例如三甲基甲硅烷氧基或二甲基甲硅烷氧基)或 NR^dR^e 所示的氨基(例如甲基氨基、乙基氨基、二甲基氨基、二乙基氨基、丙基氨基、异丙基氨基、二丙基氨基、二异丙基氨基、吡咯烷基或哌啶基),优选为氢原子或碳原子数1~3的烷基(甲基、乙基、丙基或异丙基)。 A^1 与

A³任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷,A⁴与A⁶任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷。A^{1~10}中的烃基可以分别独立地为支链状或直链状,优选为直链状。

[0077] 式(1)中的p和q各自为选自1~5中的整数,例如(p,q)=(1,1)、(2,2)、(3,3)、(4,4)、(5,5)、(1,2)、(4,5)。

[0078] 含硫的硅氧烷的分子量可以为200以上、250以上、300以上或350以上。含硫的硅氧烷的分子量可以为1000以下、900以下、800以下或700以下,优选为700以下。

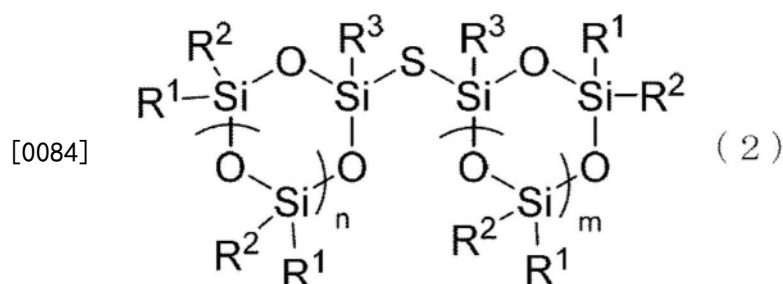
[0079] 含硫的硅氧烷的碳原子数可以为0以上、1以上、5以上、10以上、15以上、20以上、25以上或30以上。含硫的硅氧烷的碳原子数可以为50以下、45以下、40以下、35以下、30以下或25以下。

[0080] 在一个分子中存在许多Si—O结构时,在形成氧化硅膜的方面构成元素与膜组成类似,因此从膜特性的观点考虑是优选的。此外,虽然详细的理由不明确,但存在Si—S结构时,从高温条件下的膜形成方法的观点考虑是优选的。另一方面,若从成膜性的观点、蒸气压控制的观点考虑,则分子尺寸也是重要的。本申请发明人等反复进行了深入讨论,结果发现,通过如上述中特定出的具有适度的Si—O结构的数量和适度的分子量的含硫的硅氧烷,能起到良好的效果。

[0081] [环状硅氧烷]

[0082] 本公开中的含硫的硅氧烷可以为环状硅氧烷。例如,本公开中的含硫的硅氧烷可以为双(环三硅氧烷基)硫醚化合物、双(环四硅氧烷基)硫醚化合物、双(环五硅氧烷基)硫醚化合物、双(环六硅氧烷基)硫醚化合物、(环三硅氧烷基)硫代环四硅氧烷化合物、(环三硅氧烷基)硫代环五硅氧烷化合物、(环三硅氧烷基)硫代环六硅氧烷化合物、(环四硅氧烷基)硫代环五硅氧烷化合物、(环四硅氧烷基)硫代环六硅氧烷化合物或(环五硅氧烷基)硫代环六硅氧烷化合物。

[0083] 本公开中的含硫的硅氧烷特别可以是作为下式(2)所示的环状硅氧烷的含硫的硅氧烷。



[0085] [式(2)中,R^{1~3}在各自出现时分别独立地为氢原子或碳原子数1~10的一价脂肪族烃基;n和m分别独立地为1~4的整数。]

[0086] 在式(2)中,R^{1~3}在各自出现时分别独立地为氢原子、碳原子数1~10的一价脂肪族烃基(例如碳原子数1~10的烷基(例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基)、碳原子数2~10的烯基(例如乙烯基或2-丙烯基)、碳原子数2~10的炔基(例如乙炔基或丙炔基),优选为氢原子或碳原子数1~3的烷基(甲基、乙基、丙基或异丙基))。R^{1~3}中的烃基可以在各自出现时分别独立地为支链状或直链状,优选为直链状。

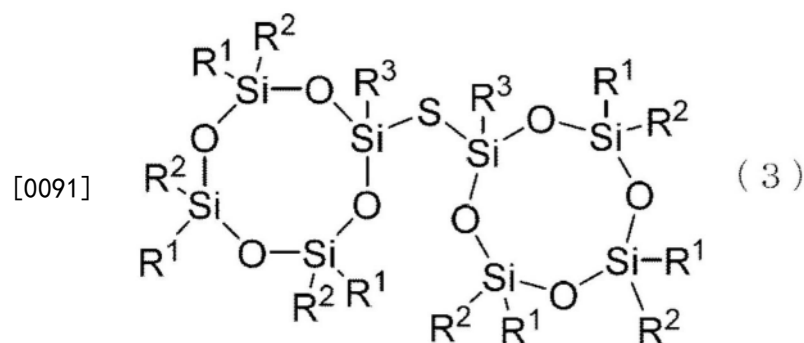
[0087] 在式(2)中,全部R^{1~3}中的氢原子以外的基团(一价脂肪族烃基)的数量的比率可以

为0%以上、10%以上、30%以上、50%以上或70%以上,例如为50%以上,例如为100%。全部 $R^{1\sim3}$ 中的氢原子以外的基团(一价脂肪族烃基)的数量的比率可以为90%以下、70%以下、50%以下、30%以下或0。各—Si可以具有0个或一个以上(例如一个或两个)氢原子以外的基团(一价脂肪族烃基)。

[0088] 在式(2)中,在含硫的硅氧烷中,全部 R^1 和 R^2 中的至少一个(例如一个以上、两个以上)可以为氢原子。各—Si R^1R^2O —中的 R^1 和 R^2 中的至少一者(例如一者或两者)可以为氢原子。

[0089] 在式(2)中, R^1 和 R^2 可以各自相互相同或不同, $R^{1\sim3}$ 可以各自相互相同或不同。

[0090] 此外,式(2)中的n和m为选自1~4中的整数,例如n=m=2。通过p、q、n以及m在上述范围内,能使成膜性优异。例如,含硫的硅氧烷可以是n和m为2的、下式(3)所示的化合物。

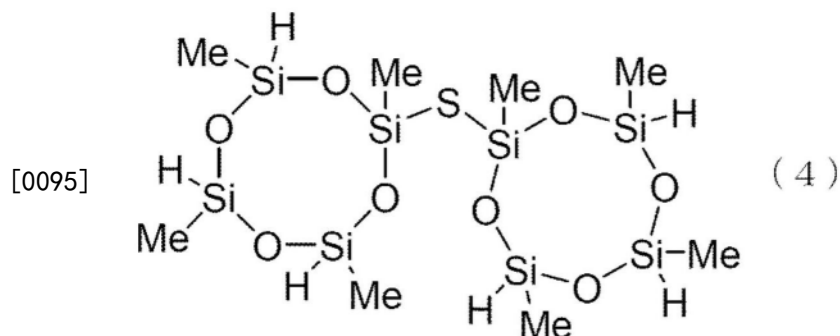


[0092] [式(3)中, $R^{1\sim3}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或碳原子数1~10的一价脂肪族烃基。]

[0093] 就作为环状硅氧烷的含硫的硅氧烷的例子而言,可列举出:双(环三硅氧烷基)硫醚、双(2,4,6-三甲基环三硅氧烷基)硫醚、双(2,4,6-三乙基环三硅氧烷基)硫醚、双(2,4,4,6,6-五甲基环三硅氧烷基)硫醚、双(2,4,4,6,6-五乙基环三硅氧烷基)硫醚、双(2,4,4,6,6-五苯基环三硅氧烷基)硫醚、双(环四硅氧烷基)硫醚、双(2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷基)硫醚、双(2,4,6,8-四乙基环四硅氧烷基)硫醚、双(2,4,4,6,6,8,8-七甲基环四硅氧烷基)硫醚、双(2,4,4,6,6,8,8-七乙基环四硅氧烷基)硫醚、双(2,4,4,6,6,8,8-七苯基环四硅氧烷基)硫醚、双(环五硅氧烷基)硫醚、双(2,4,6,8,10-五甲基环五硅氧烷基)硫醚、双(2,4,6,8,10-五乙基环五硅氧烷基)硫醚、双(2,4,4,6,6,8,8,10,10-九甲基环五硅氧烷基)硫醚、双(2,4,4,6,6,8,8,10,10-九乙基环五硅氧烷基)硫醚、双(2,4,4,6,6,8,8,10,10-九苯基环五硅氧烷基)硫醚、双(环六硅氧烷基)硫醚、双(2,4,6,8,10,12-六甲基环六硅氧烷基)硫醚、双(2,4,6,8,10,12-六乙基环六硅氧烷基)硫醚、双(2,4,4,6,6,8,8,10,10,12,12-十一甲基环六硅氧烷基)硫醚、双(2,4,4,6,6,8,8,10,10,12,12-十一乙基环六硅氧烷基)硫醚、双(2,4,4,6,6,8,8,10,10,12,12-十一苯基环六硅氧烷基)硫醚、2-[(2',4',6'-三甲基环三硅氧烷-2'-基)硫代]-2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷、2-[(2',4',6'-三甲基环三硅氧烷-2'-基)硫代]-2,4,6,8,10-五甲基环五硅氧烷、2-[(2',4',6'-三甲基环三硅氧烷-2'-基)硫代]-2,4,6,8,10,12-六甲基环六硅氧烷、2-[(2',4',6',8'-四甲基环四硅氧烷-2'-基)硫代]-2,4,6,8,10-五甲基环五硅氧烷、2-[(2',4',6',8'-四甲基环四硅氧烷-2'-基)硫代]-2,4,6,8,10,12-六甲基环六硅氧烷或2-[(2',4',6',8',10'-五甲基环五硅氧烷-2'-基)硫代]-2,4,6,8,10,

12—六甲基环六硅氧烷等。

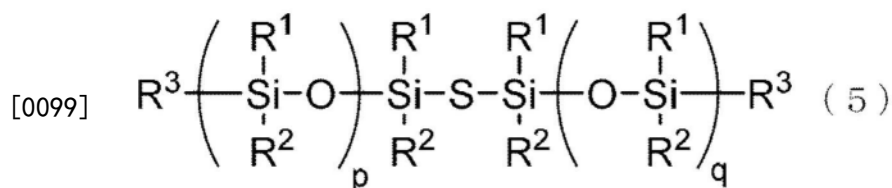
[0094] 本公开中的含硫的硅氧烷也可以是下式(4)所示的双(2,4,6,8—四甲基环四硅氧烷基)硫醚。



[0096] [非环状硅氧烷]

[0097] 本公开中的含硫的硅氧烷也可以是非环状硅氧烷。例如,本公开中的含硫的硅氧烷可以是双(二硅氧烷基)硫醚化合物、双(三硅氧烷基)硫醚化合物、双(四硅氧烷基)硫醚化合物、双(五硅氧烷基)硫醚化合物、(二硅氧烷基)硫代三硅氧烷化合物、(二硅氧烷基)硫代四硅氧烷化合物、(二硅氧烷基)硫代五硅氧烷化合物、(三硅氧烷基)硫代四硅氧烷化合物、(三硅氧烷基)硫代五硅氧烷化合物、(四硅氧烷基)硫代五硅氧烷化合物。

[0098] 本公开中的含硫的硅氧烷特别可以是作为下式(5)所示的非环状硅氧烷的含硫的硅氧烷。



[0100] [式(5)中, $R^{1\sim 3}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或碳原子数1~10的一价脂肪族烷基;p和q分别独立地为1~5的整数。]

[0101] 在式(5)中, $R^{1\sim 3}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子、碳原子数1~10的一价脂肪族烷基(例如碳原子数1~10的烷基(例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基)、碳原子数2~10的烯基(例如乙烯基或2—丙烯基)、碳原子数2~10的炔基(例如乙炔基或丙炔基),优选为氢原子或碳原子数1~3的烷基(甲基、乙基、丙基或异丙基))。 $R^{1\sim 3}$ 中的烷基可以在各自出现时分别独立地为支链状或直链状,优选为直链状。

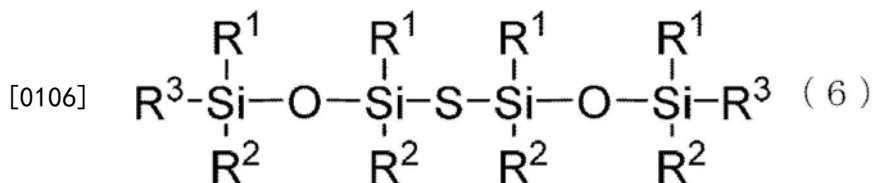
[0102] 在式(5)中,全部 $R^{1\sim 3}$ 中的氢原子以外的基团(一价脂肪族烷基)的数量的比率可以为0%以上、10%以上、30%以上、50%以上或70%以上,例如为50%以上,例如为100%。全部 $R^{1\sim 3}$ 中的氢原子以外的基团(一价脂肪族烷基)的数量的比率可以为90%以下、70%以下、50%以下、30%以下或0。各—Si可以具有0个或一个以上(例如一个或两个)氢原子以外的基团(一价脂肪族烷基)。

[0103] 在式(5)中,在含硫的硅氧烷中,全部 R^1 和 R^2 中的至少一个(例如一个以上、两个以上)可以为氢原子,但含硫的硅氧烷优选具有多个一价脂肪族烷基。可以是各—Si R^1R^2O —中的 R^1 和 R^2 中的至少一者(例如一者或两者)为一价脂肪族烷基,也可以是 $R^{1\sim 3}$ 全部为一价脂

肪族烃基。

[0104] 在式(5)中, R^1 和 R^2 可以各自相互相同或不同, $R^{1\sim 3}$ 可以各自相互相同或不同。

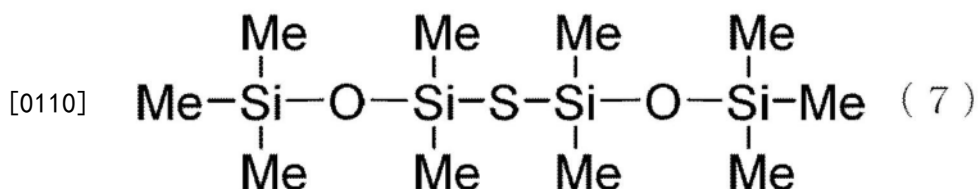
[0105] 此外,式(5)中的p和q各自为选自1~5中的整数,例如(p,q)=(1,1)、(2,2)、(3,3)、(4,4)、(5,5)、(1,2)、(4,5)。例如含硫的硅氧烷可以是p和q为1的、下述式(6)所示的化合物。



[0107] [式(6)中, $R^{1\sim 3}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子、碳原子数1~10的一价脂肪族烃基。]

[0108] 就作为非环状硅氧烷的含硫的硅氧烷的例子而言,可列举出:双(二硅氧烷基)硫醚、双(1,1,3,3-四甲基二硅氧烷基)硫醚、双(1,1,3,3-四乙基二硅氧烷基)硫醚、双(1,1,3,3-四丙基二硅氧烷基)硫醚、双(1,1,3,3-四异丙基二硅氧烷基)硫醚、双(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷基)硫醚、双(1,1,1,3,3-五乙基二硅氧烷基)硫醚、双(1,1,1,3,3-五丙基二硅氧烷基)硫醚、双(1,1,1,3,3-五异丙基二硅氧烷基)硫醚、双(三硅氧烷基)硫醚、双(1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷基)硫醚、双(1,1,3,3,5,5-六乙基三硅氧烷基)硫醚、双(1,1,3,3,5,5-六丙基三硅氧烷基)硫醚、双(1,1,3,3,5,5-六异丙基三硅氧烷基)硫醚、双(1,1,1,3,3,5,5-七甲基三硅氧烷基)硫醚、双(1,1,1,3,3,5,5-七乙基三硅氧烷基)硫醚、双(1,1,1,3,3,5,5-七丙基三硅氧烷基)硫醚、双(1,1,1,3,3,5,5-七异丙基三硅氧烷基)硫醚、(二硅氧烷基)硫代三硅氧烷、(1,1,3,3-四甲基二硅氧烷基)硫代三硅氧烷、(1,1,3,3-四乙基二硅氧烷基)硫代三硅氧烷、(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷基)硫代三硅氧烷、(1,1,1,3,3-五乙基二硅氧烷基)硫代三硅氧烷、(1,1,3,3-四甲基二硅氧烷基)硫代-1,1,3,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷、(1,1,3,3-四乙基二硅氧烷基)硫代-1,1,3,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷、(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷基)硫代-1,1,3,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷、(1,1,1,3,3-五乙基二硅氧烷基)硫代-1,1,3,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷等。

[0109] 本公开中的含硫的硅氧烷也可以是下式(7)所示的双(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷-3-基)硫醚。



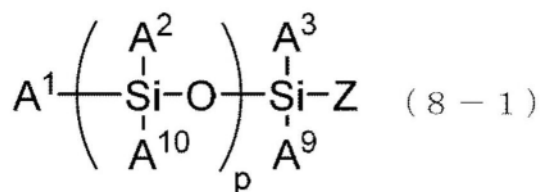
[0111] <含硫的硅氧烷的制造方法>

[0112] 本公开中的含硫的硅氧烷的制造方法可以包括如下制造方法,该制造方法包括:(a)由原料硅氧烷合成含硫的硅氧烷的工序;以及(b)通过蒸馏,将含硫的硅氧烷离析的蒸馏工序。

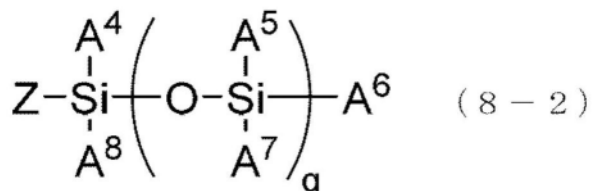
[0113] [合成工序(a)]

[0114] 在合成工序(a)中,可以包括使原料硅氧烷与硫化剂反应的工序。

[0115] 所述原料硅氧烷可以是下式(8-1)和(8-2)所示的化合物。



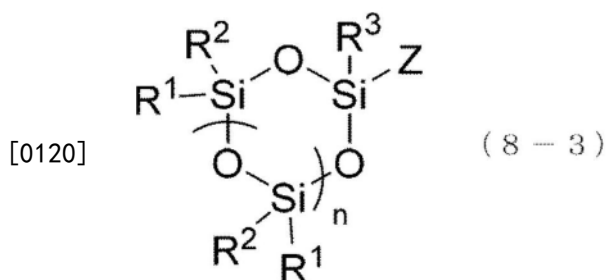
[0116]



[0117] [式(8-1)和式(8-2)中, $A^{1\sim 10}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子、有机基团、卤素、 $\text{OSiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ 所示的硅烷氧基或 NR^dR^e 所示的氨基,其中, A^1 与 A^3 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷, A^4 与 A^6 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷; $R^a\sim e$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或有机基团, R^d 与 R^e 任选地相互键合而形成环; p 和 q 分别独立地为1~5的整数; Z 为卤素或氢原子。]

[0118] 在此, $A^{1\sim 10}$ 、 p 以及 q 的方案如上所述。

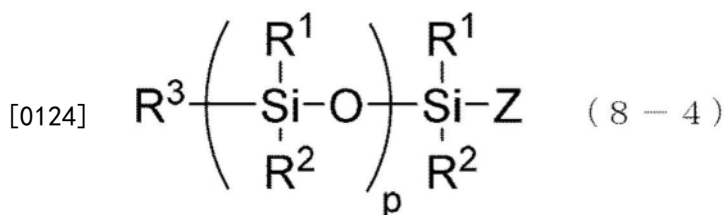
[0119] 所述原料硅氧烷可以是下式(8-3)所示的化合物。



[0121] [式(8-3)中, $R^{1\sim 3}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或碳原子数1~10的一价脂肪族烃基; Z 为卤素或氢原子; n 为1~4的整数。]

[0122] 在此, R^1 、 R^2 、 R^3 以及 n 的方案如上所述。

[0123] 所述原料硅氧烷可以是下式(8-4)所示的化合物。



[0125] [式(8-4)中, $R^{1\sim 3}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子、碳原子数1~10的一价脂肪族烃基, Z 为卤素或氢原子; p 为1~5的整数。]

[0126] 在此, $R^{1\sim 3}$ 、 p 以及 q 的方案如上所述。

[0127] 作为 Z 的例子,可列举出:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子以及氢原子。

[0128] 原料硅氧烷的分子量可以为100以上、150以上、200以上或250以上。原料硅氧烷的分子量可以为750以下、600以下、500以下或400以下,优选为500以下。

[0129] 原料硅氧烷的碳原子数可以为0以上、1以上、3以上、5以上、7以上、10以上、12以上或15以上。含硫的硅氧烷的碳原子数可以为30以下、25以下、20以下、15以下或10以下。

[0130] 所述原料硅氧烷也可以预先合成后使用。例如，Z为氢原子的硅氧烷化合物可以保持原样地用于合成工序(a)，也可以使用卤化剂将Z取代为卤素后实施合成工序(a)。卤化剂可以为氟化剂、氯化剂、溴化剂、碘化剂。其中，优选使用N-氯代丁二酰亚胺、N-氯代邻苯二甲酰亚胺等氯化剂。

[0131] 所述硫化剂是能将-SiZ中的Z取代为硫的硫化合物，例如可以使用硫化锂、硫化钠、硫化氢等硫化物。

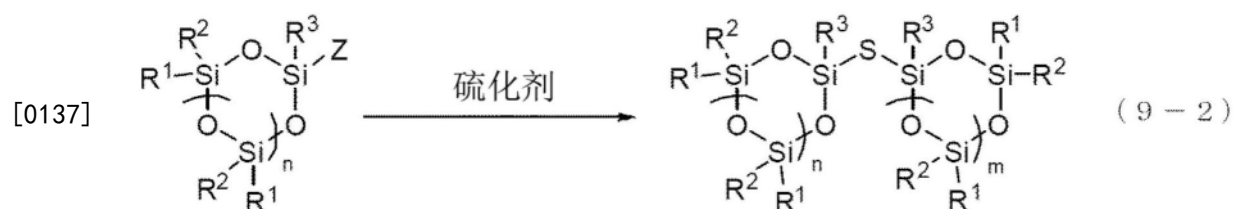
[0132] 以下示出原料硅氧烷(8-1)和(8-2)与硫化剂的反应式的例子。

[0133] 式(9-1)



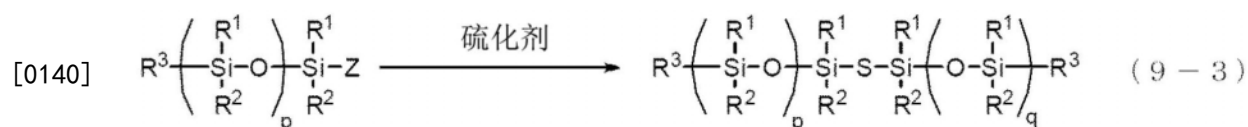
[0135] 以下示出原料硅氧烷(8-3)与硫化剂的反应式的例子。

[0136] 式(9-2)



[0138] 以下示出原料硅氧烷(8-4)与硫化剂的反应式的例子。

[0139] 式(9-3)



[0141] 在工序(a)中，如下方法均可以应用于本反应：最初使原料硅氧烷溶解于有机溶剂，向其中加入硫化剂的方法；以及预先将硫化剂溶于有机溶剂，加入原料硅氧烷的方法。

[0142] 硫化剂的使用量相对于原料硅氧烷1.0摩尔通常为0.2~3.0摩尔，优选为0.4~2.0摩尔(例如0.5~1.0摩尔)。

[0143] 反应可以在-20℃~100℃，优选在-10℃~60℃的范围内进行反应。反应时间通常为0.5~30小时的范围。

[0144] 可以在本公开中使用的溶剂例如可以使用己烷、环己烷、庚烷、壬烷、癸烷等烃类；二氯乙烷、二氯甲烷、氯仿等卤代烃类；苯、甲苯、二甲苯、氯苯、三氯苯等芳香族烃类；二乙醚、四氢呋喃(THF)、乙二醇二甲醚等醚类以及它们的混合物。其中，优选二乙醚、四氢呋喃(THF)等醚类，尤其优选使用四氢呋喃(THF)。溶剂的使用量相对于原料硅氧烷化合物通常为0.1~50倍质量。

[0145] 为了避免硅氧烷、含硫的硅氧烷的水解，理想的是，反应体系全部在无水条件下进行，使使用的全部原料中的水分相对于全部原料质量在0~5000质量ppm，优选在0~500质量ppm的范围内进行反应。此外，理想的是，反应装置使用通过进行加热干燥和减压；氮气、氩气等惰性气体置换来干燥的装置。

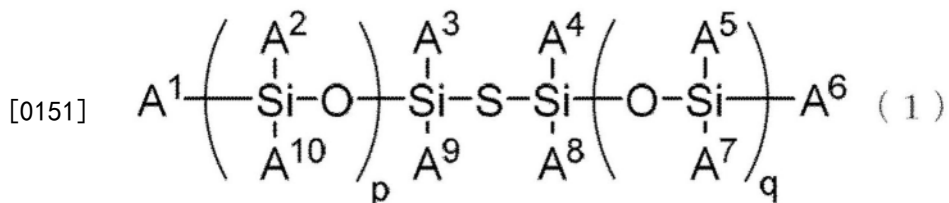
[0146] 在工序(a)中,在副产盐等固体存在于反应液中的情况下,可以根据需要在反应结束后进行过滤。在进行过滤的情况下,为了抑制含硫的硅氧烷的分解,理想的是,在经干燥的惰性气体下例如氮气或氩气下进行。过滤温度不是唯一确定的,可以应用从10℃至使用溶剂的沸点。理想的是,优选在从20℃至65℃的范围内进行。

[0147] [蒸馏工序(b)]

[0148] 在工序(b)中,通过进行蒸馏例如减压蒸馏,将含硫的硅氧烷离析。硫化剂和有机溶剂容易地被去除,能以充分高的纯度提纯含硫的硅氧烷。

[0149] <含硅膜的制造方法>

[0150] 可以将本公开的含硫的硅氧烷用作含硅膜的中间体,在基板上形成含硅膜。本公开的含硅膜的形成方法可以是化学气相沉积,特别可以是原子层沉积。更详细而言,本公开的含硅膜的形成方法可以是如下原子层沉积法,该原子层沉积法包括:(c)使包含下式(1)所示的含硫的硅氧烷的含硫的硅氧烷组合物与基板接触,使所述含硫的硅氧烷组合物吸附于基板的工序;(d)对未吸附的含硫的硅氧烷组合物和副产物进行吹扫的工序;(e)向吸附有所述含硫的硅氧烷组合物的基板注入反应气体,由此含硫的硅氧烷分解,形成原子层的工序;以及(f)对未反应的反应气体和副产物进行吹扫的工序。



[0152] [式(1)中, $A^{1 \sim 10}$ 在各自出现时分别独立地为氢原子、有机基团、卤素、 $\text{OSi}^a\text{R}^b\text{R}^c$ 所示的硅烷氧基或 NR^dR^e 所示的氨基,其中, A^1 与 A^3 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷, A^4 与 A^6 任选地一体为氧原子而形成环状硅氧烷; $\text{R}^a \sim \text{R}^e$ 在各自出现时分别独立地为氢原子或有机基团, R^d 与 R^e 任选地相互键合而形成环; p 和 q 分别独立地为1~5的整数。]

[0153] 基板的温度可以在100~800℃下进行,优选为100~750℃。从所得到的膜特性的观点考虑,基板的温度可以为200℃以上、300℃以上、400℃以上、500℃以上、600℃以上或700℃以上,例如为250℃以上,优选为300℃以上、400℃以上或500℃以上。需要说明的是,成膜温度可以是(c)~(f)中的至少一个工序的温度,例如是工序(c)中的与含硫的硅氧烷组合物接触时的基板的温度。由本公开的含硫的硅氧烷得到的含硅膜即使在高温下也稳定,本公开的含硫的硅氧烷即使在采用高温的基板温度的含硅膜的制造方法中也可以优选使用。

[0154] 在工序(c)和工序(e)中气体注入时的压力为0.05~100Torr,优选为0.05~50Torr。

[0155] 在工序(e)中,作为反应气体,形成具有Si—O键的氧化硅膜时可以使用选自氧气、臭氧以及一氧化氮中的一种以上气体。形成具有Si—N键的氮化硅膜时可以使用选自氮气、氨气、一氧化二氮、一氧化氮、二氧化氮中的一种以上气体。

[0156] 理想的是,含硅膜的形成在进行了氮气、氩气等惰性气体置换后进行。即,优选在对反应体系内部进行了惰性气体置换后进行上述工序(c)。

[0157] 本公开中的含硫的硅氧烷优选用于利用ALD法的含硅膜(氧化硅膜、氮化硅膜等)

的制造。在本公开中的含硅膜的制造方法中,其ALD窗口的下限可以为300°C,优选为350°C。此外,在本公开中的含硅膜的制造方法中,ALD窗口的上限可以为800°C,优选为750°C。在此,ALD窗口通常是指含硅膜前体化合物的蒸气化的温度与含硅膜前体化合物的热分解温度之间的温度范围,在本申请说明书中,ALD窗口可以定义为在将成膜温度设为横轴、将沉积速度设为纵轴时,从沉积速度成为极大的点至成为极小的点的温度范围。

[0158] 实施例

[0159] 以下通过实施例对本公开详细地进行说明。

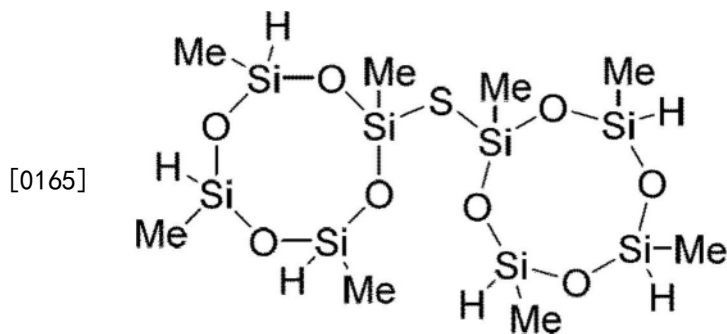
[0160] [实施例1:双(2,4,6,8—四甲基环四硅氧烷基)硫醚的合成]

[0161] 氮气置换后,向设置有温度计、冷却管、马达搅拌机的500mL的烧瓶中添加硫化锂7.7g(0.17摩尔)和四氢呋喃82.1g。一边在室温下搅拌,一边花费30分钟缓慢地滴加包含2—氯—2,4,6,8—四甲基环四硅氧烷72.6g(0.26摩尔)的溶液145.9g。滴加后,一边保持26~33°C,一边搅拌23小时。然后,在经氮气置换的手套箱内通过减压过滤去除以副产的氯化锂为主的固体物质,得到了包含双(2,4,6,8—四甲基环四硅氧烷基)硫醚的四氢呋喃溶液。对该四氢呋喃溶液在内温60~80°C下进行减压蒸馏,由此去除四氢呋喃,进而使用蒸馏塔在内温145°C、0.6Torr下进行减压蒸馏,由此以高纯度得到了双(2,4,6,8—四甲基环四硅氧烷基)硫醚。

[0162] 通过蒸馏后的GC分析,确认到以96.2面积%的纯度得到了19.0g(产率28.1%)的双(2,4,6,8—四甲基环四硅氧烷基)硫醚。所得到的双(2,4,6,8—四甲基环四硅氧烷基)硫醚通过¹H-NMR和GC-MS进行了鉴定。¹H-NMR的归属如下所示。¹H-NMR图如图1所示。

[0163] ¹H-NMR(400MHz,CDCl₃):δ0.21—0.28(m,18H,[CH₃—SiH—]),δ0.48—0.51,6H,[CH₃—SiS]),δ4.71—4.79(m,6H,[Si—H])。

[0164] 根据上述¹H-NMR和GC-MS的结果,鉴定出所得到的含硫的硅氧烷为下式所示的双(2,4,6,8—四甲基环四硅氧烷基)硫醚。



[0166] [实施例2:使用了双(2,4,6,8—四甲基环四硅氧烷基)硫醚的含硅膜的形成]

[0167] 在真空装置内设置硅基板,加热至100~750°C的规定温度。以0.05~100Torr的压力注入包含实施例1中得到的双(2,4,6,8—四甲基环四硅氧烷基)硫醚和载气的硅氧烷组合物,使其吸附于加热后的硅基板。接着,导入氩气,由此在装置内对未吸附的含硫的硅氧烷组合物和副产物进行吹扫。然后,以0.05~100Torr的压力注入臭氧作为反应气体,在基板上形成了沉积的源自双(2,4,6,8—四甲基环四硅氧烷基)硫醚的氧化硅的原子层。接着,导入氩气,由此对未反应的臭氧和副产物进行吹扫。反复进行上述的循环,得到了氧化硅膜。

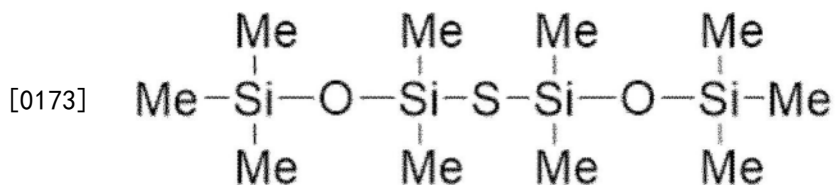
[0168] [实施例3:双(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷-3-基)硫醚的合成]

[0169] 氮气置换后,向设置有温度计、冷却管、马达搅拌机的3L的烧瓶中添加五甲基二硅氧烷274g (1.85摩尔)和四氢呋喃1700g。一边在室温下搅拌,一边添加N-氯代丁二酰亚胺244g (1.83摩尔)。添加后,一边保持56~59℃,一边搅拌5小时。然后,在内温60~80℃下进行减压蒸馏,由此去除四氢呋喃,在经氮气置换的手套箱内通过减压过滤去除副产的固体物质,得到了包含氯五甲基二硅氧烷的四氢呋喃溶液。对该四氢呋喃溶液进而使用蒸馏塔在内温100℃、175Torr下进行减压蒸馏,由此得到了包含高纯度的氯五甲基二硅氧烷的四氢呋喃溶液。接着,氮气置换后,向设置有温度计、冷却管、马达搅拌机的300mL的烧瓶中添加硫化锂8.7g (0.19摩尔)和四氢呋喃96g。一边在室温下搅拌,一边花费40分钟缓慢地滴加刚才得到的包含氯五甲基二硅氧烷56g (0.31摩尔)的四氢呋喃溶液68g。滴加后,一边保持26~33℃,一边搅拌4小时。然后,在经氮气置换的手套箱内通过减压过滤去除以副产的氯化锂为主的固体物质,得到了包含双(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷-3-基)硫醚的四氢呋喃溶液。对该四氢呋喃溶液在内温60~80℃下进行减压蒸馏,由此去除四氢呋喃,进而使用蒸馏塔在内温84℃、2.2Torr下进行减压蒸馏,由此以高纯度得到了双(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷-3-基)硫醚。

[0170] 通过蒸馏后的GC分析,确认到以98.0面积%的纯度得到了27g (产率18%)的双(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷-3-基)硫醚。所得到的双(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷-3-基)硫醚通过¹H-NMR和GC-MS进行了鉴定。¹H-NMR的归属如下所示。¹H-NMR图如图3所示。

[0171] ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃): δ0.12 (s, 18H, [CH₃-Si]), δ0.40 (s, 12H, [CH₃-SiS])。

[0172] 根据上述¹H-NMR和GC-MS的结果,鉴定出所得到的含硫的硅氧烷为下式所示的双(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷-3-基)硫醚。



[0174] [实施例4:使用了双(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷-3-基)硫醚的含硅膜的形成]

[0175] 在真空装置内设置硅基板,加热至100~750℃的规定温度。以0.05~100Torr的压力注入包含实施例3中得到的双(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷-3-基)硫醚和载气的硅氧烷组合物,使其吸附于加热后的硅基板。接着,导入氩气,由此在装置内对未吸附的含硫的硅氧烷组合物和副产物进行吹扫。然后,以0.05~100Torr的压力注入臭氧作为反应气体,在基板上形成了沉积的源自双(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷-3-基)硫醚的氧化硅的原子层。接着,导入氩气,由此对未反应的臭氧和副产物进行吹扫。反复进行上述的循环,得到了氧化硅膜。

[0176] [比较例1:使用了双(二乙基氨基)硅烷的含硅膜的形成]

[0177] 在真空装置内设置硅基板,加热至100~750℃的规定温度。以0.05~100Torr的压力注入包含双(二乙基氨基)硅烷和载气的氨基硅烷组合物,使其吸附于加热后的硅基板。接着,导入氩气,由此在装置内对未吸附的氨基硅烷组合物和副产物进行吹扫。然后,以0.05~100Torr的压力注入臭氧作为反应气体,在基板上形成了沉积的源自双(二乙基氨基)

基)硅烷的氧化硅的原子层。接着,导入氩气,由此对未反应的臭氧气体和副产物进行吹扫。反复进行上述的循环,得到了氧化硅膜。

[0178] [比较例2:使用了2—二甲基氨基—2,4,6,8—四甲基环四硅氧烷的含硅膜的形成]

[0179] 在真空装置内设置硅基板,加热至100~750℃的规定温度。以0.05~100Torr的压力注入包含2—二甲基氨基—2,4,6,8—四甲基环四硅氧烷和载气的硅氧烷组合物,使其吸附于加热后的硅基板。接着,导入氩气,由此在装置内对未吸附的氨基硅氧烷组合物和副产物进行吹扫。然后,以0.05~100Torr的压力注入臭氧作为反应气体,在基板上形成了沉积的源自2—二甲基氨基—2,4,6,8—四甲基环四硅氧烷的氧化硅的原子层。接着,导入氩气,由此对未反应的臭氧气体和副产物进行吹扫。反复进行上述的循环,得到了氧化硅膜。

[0180] [比较例3:使用了三乙氧基—[3—(三甲氧基甲硅烷基)丙硫基]硅烷的含硅膜的形成]

[0181] 在真空装置内设置硅基板,加热至100~750℃的规定温度。以0.05~100Torr的压力注入包含三乙氧基—[3—(三甲氧基甲硅烷基)丙硫基]硅烷和载气的硅氧烷组合物,使其吸附于加热后的硅基板。接着,导入氩气,由此在装置内对未吸附的氨基硅氧烷组合物和副产物进行吹扫。然后,以0.05~100Torr的压力注入臭氧作为反应气体,在基板上形成了沉积的源自三乙氧基—[3—(三甲氧基甲硅烷基)丙硫基]硅烷的氧化硅的原子层。接着,导入氩气,由此对未反应的臭氧气体和副产物进行吹扫。反复进行上述的循环,得到了氧化硅膜。

[0182] 以下表1中示出具体的蒸镀方法。图2中示出基板温度与沉积速度的关系。在图2的各标示的测定中,选择沉积速度成为最大的硅氧烷供给时间。表2中示出实施例2中在作为ALD窗口的最低温度和最高温度的基板温度400℃和725℃下反复进行50次循环时的沉积速度。表3中示出实施例4中在作为ALD窗口的最低温度和最高温度的基板温度500℃和750℃下反复进行50次循环时的沉积速度。在此的ALD窗口表示在图2中从沉积速度成为极大的点至成为极小的点的温度区域。此外,表4中总结关于实施例2和实施例4、比较例1、2以及3的ALD窗口的温度范围。需要说明的是,层的厚度利用椭偏仪测定出。

[0183] [表1]

[0184]	原料供给	3~18秒	伴有Ar地供给
	Ar吹扫①	25~60秒	50~170sccm
	臭氧供给	3秒	100sccm
	Ar吹扫②	30~45秒	50~170sccm

[0185] [表2]

[0186]	硅氧烷供给时间 (秒) (实施例2)	沉积速度 (nm/循环) (400℃)	沉积速度 (nm/循环) (725℃)
	3	—	0.131
	6	—	0.144
	9	0.138	0.145
	12	0.153	—
	15	0.166	—
	18	0.167	—

[0187] [表3]

[0188]	硅氧烷供给时间 (秒) (实施例4)	沉积速度 (nm/循环) (500℃)	沉积速度 (nm/循环) (750℃)
	6	0.116	0.109
	9	0.116	0.110
	12	0.116	0.112

[0189] [表4]

[0190]	化合物	实施例2 双(2, 4, 6, 8- 四甲基 环四硅氧烷基) 硫醚	比较例1 双 (二乙基氨基) 硅烷	比较例2 2-二甲基氨基 -2, 4, 6, 8 -四甲基 环四硅氧烷	实施例4 双(1, 1, 1, 3, 3- 五甲基二硅氧烷 -3-基) 硫醚	比较例3 三乙氧基- [3-(三甲氧基 甲硅烷基) 丙硫基]硅烷
	ALD 窗口	400~ 725℃	250~ 550℃	300~ 650℃	500~ 750℃	550~ 600℃

[0191] 如表2所示,实施例2中为了形成源自双(2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷基)硫醚化合物的氧化硅的原子层,对双(2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷基)硫醚组合物的供给时间进行了研究。确认到在基板温度400℃下在15秒以上沉积速度成为最大,在基板温度725℃下在6秒以上沉积速度成为最大,在任意温度下均为ALD成膜。

[0192] 如表3所示,实施例4中为了形成源自双(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷-3-基)硫醚化合物的氧化硅的原子层,对双(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷-3-基)硫醚组合物的供给时间进行了研究。确认到在基板温度500℃下在6秒以上沉积速度成为最大,在基板温度750℃下在6秒以上沉积速度成为最大,在任意温度下均为ALD成膜。

[0193] 如表4和图2所示,确认到双(2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷基)硫醚和双(1,1,1,3,3-五甲基二硅氧烷-3-基)硫醚与双(二乙基氨基)硅烷、2-二甲基氨基-2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷以及三乙氧基-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙硫基]硅烷相比,能进行ALD成膜的温度区域(ALD窗口)位于高温侧。

[0194] 产业上的可利用性

[0195] 若使用原子沉积法,则即使在形成有纵横比高的结构的半导体基板、纳米线等上,也能形成极薄且无原子缺陷的氧化硅膜等。本公开的含硫的硅氧烷在高温下成膜的原子沉积法中是有用的。

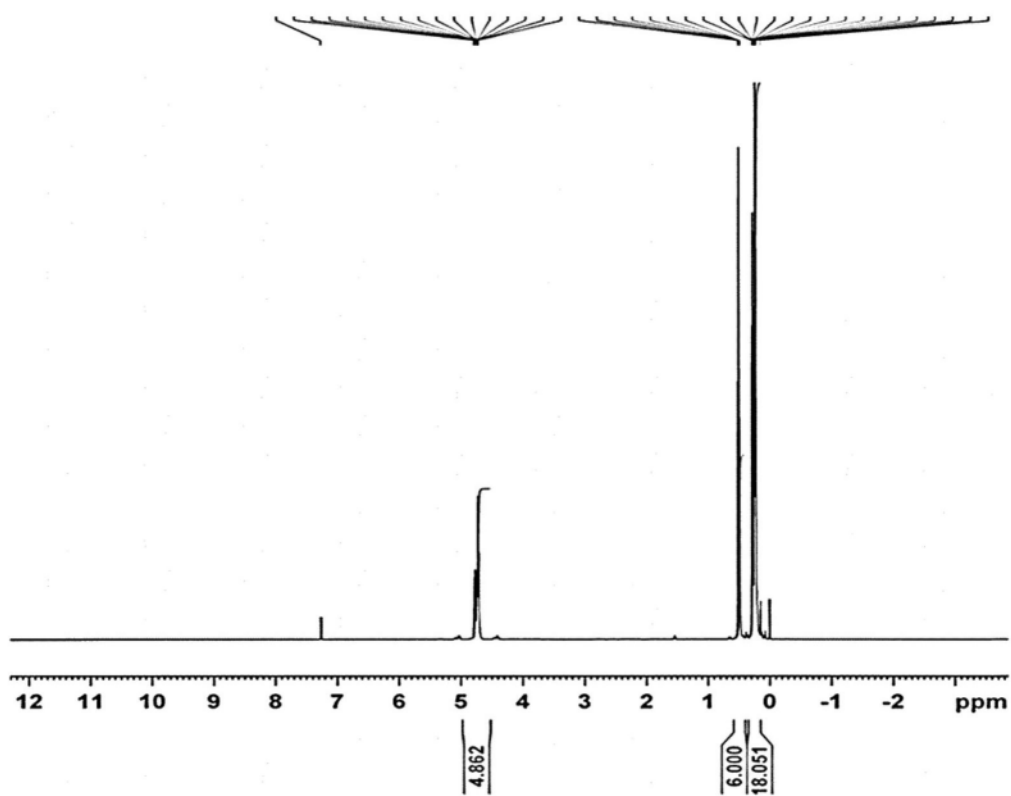


图1

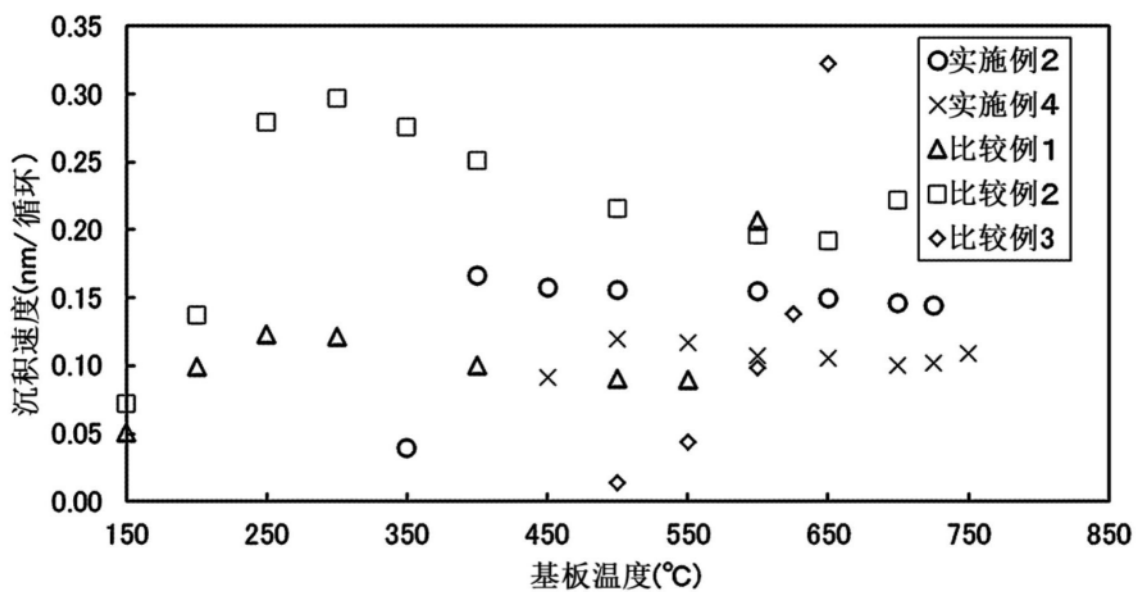


图2

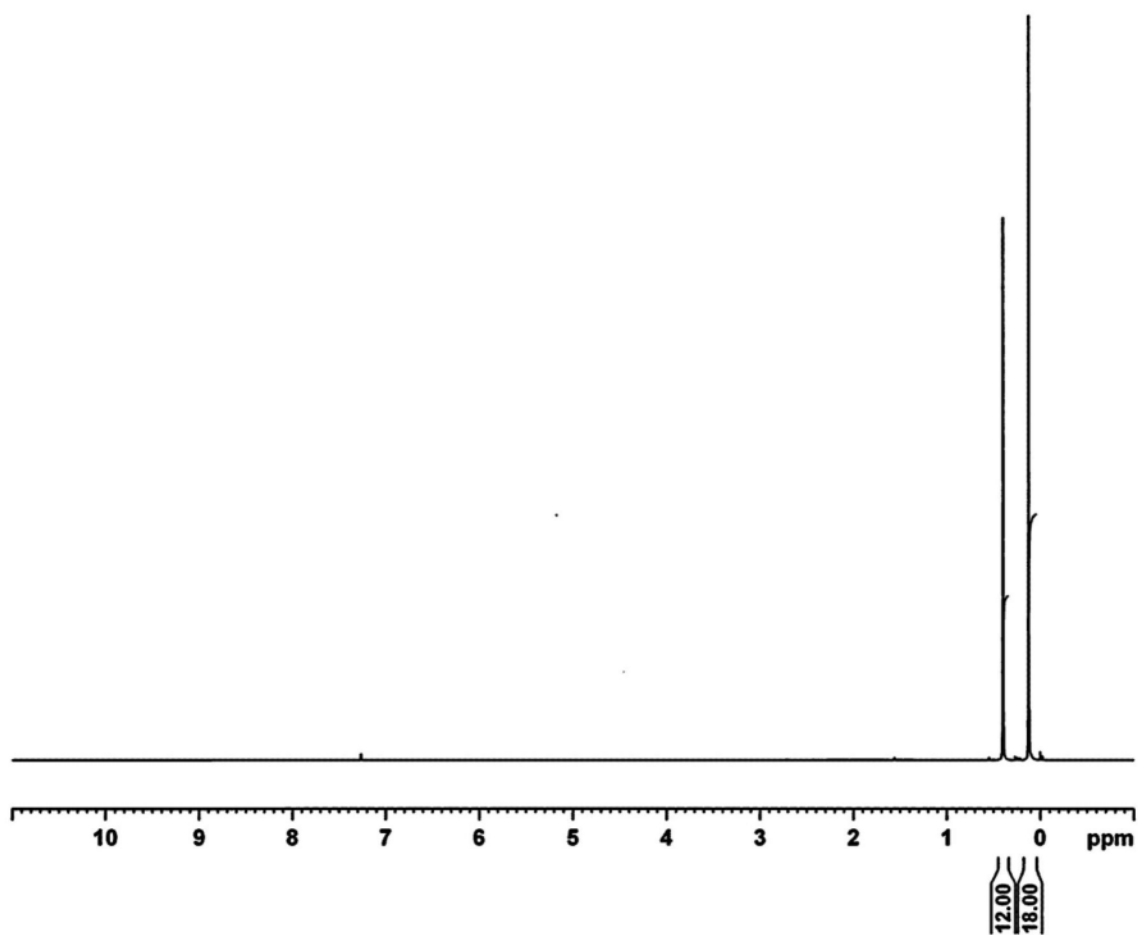


图3