

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5815599号  
(P5815599)

(45) 発行日 平成27年11月17日(2015.11.17)

(24) 登録日 平成27年10月2日(2015.10.2)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 L 21/318 (2006.01)	HO 1 L 21/318 B
HO 1 L 21/316 (2006.01)	HO 1 L 21/316 X
HO 1 L 21/205 (2006.01)	HO 1 L 21/205
C 23 C 16/42 (2006.01)	C 23 C 16/42
C 07 F 7/02 (2006.01)	C 07 F 7/02 C S P C

請求項の数 26 外国語出願 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2013-117279 (P2013-117279)
(22) 出願日	平成25年6月3日(2013.6.3)
(65) 公開番号	特開2014-13888 (P2014-13888A)
(43) 公開日	平成26年1月23日(2014.1.23)
審査請求日	平成25年8月22日(2013.8.22)
(31) 優先権主張番号	61/654,508
(32) 優先日	平成24年6月1日(2012.6.1)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	13/902,375
(32) 優先日	平成25年5月24日(2013.5.24)
(33) 優先権主張国	米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 591035368  
 エア プロダクツ アンド ケミカルズ  
 インコーポレイテッド  
 AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INCORPORATED  
 D  
 アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレンタウン ハミルトン ブールヴァード  
 7201  
 7201 Hamilton Boulevard, Allentown, Pennsylvania 18195-1501, USA  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤

最終頁に続く

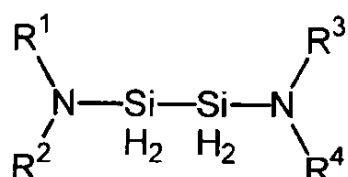
(54) 【発明の名称】有機アミノジシラン前駆体、及びそれを含む膜の堆積方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ケイ素含有膜を形成するための前駆体であって、次の式 I によって表される Si - N 結合、Si - Si 結合、及び Si - H<sub>2</sub> 基を有する少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体：

## 【化 1】



10

## 式 I

(ここで、R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup> は、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキニル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> のジアルキルアミノ基、電子求引基、及び C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> のアリール基からそれぞれ

20

独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>並びにR<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し；ただし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>かつR<sup>4</sup>が、イソ-プロピル基とはならない）。

【請求項2】

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>並びにR<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基から選択され、かつ結合して環を形成している、請求項1に記載の有機アミノジシラン前駆体。 10

【請求項3】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、同じであるが、メチル、エチル又はイソプロピルではない、請求項1に記載の有機アミノジシラン前駆体。

【請求項4】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が異なっている、請求項1に記載の有機アミノジシラン前駆体。

【請求項5】

1-(ジ-イソ-プロピルアミノ)-2-(2,6-ジメチルピペリジノ)ジシラン、及び1,2-ビス(2,6-ジメチルピペリジノ)ジシランからなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の有機アミノジシラン前駆体。 20

【請求項6】

1,2-ビス(2,6-ジメチルピペリジノ)ジシランを含む、請求項5に記載の有機アミノジシラン前駆体。

【請求項7】

1,2-ビス(ピロリジノ)ジシランを含む、請求項1に記載の前駆体。

【請求項8】

次の(a)及び(b)を含む、ケイ素含有膜を形成するための組成物：

(a)請求項1～7のいずれか一項に記載の、少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体；及び 30

(b)前記有機アミノジシランの沸点との差が40℃以下である沸点を有する溶媒。

【請求項9】

前記溶媒が、エーテル、第三級アミン、アルキル炭化水素、芳香族炭化水素、及び第三級アミノエーテルからなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項8に記載の組成物。

【請求項10】

次の工程を含む、化学気相成長プロセス及び原子層堆積プロセスから選択される堆積プロセスによって、基材の少なくとも1つの表面にケイ素含有膜を形成する方法：

反応チャンバーに前記基材の前記少なくとも1つの表面を与える工程；

請求項1～7のいずれか一項に記載の、少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程；及び 40

窒素含有源を前記反応器に導入する工程であって、前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体と、前記窒素含有源とを反応させて、前記ケイ素含有膜を前記少なくとも1つの表面に与える工程。

【請求項11】

次の工程を含む、原子層堆積(ALD)の堆積プロセスによってケイ素含有膜を形成する方法：

a. 基材をALD反応器に与える工程；

b. 請求項1～7のいずれか一項に記載の、少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を与える工程； 50

c . 前記 A L D 反応器を、不活性ガスを用いてバージする工程；

d . 前記 A L D 反応器に、窒素含有源を与える工程；及び

e . 前記 A L D 反応器を、不活性ガスを用いてバージする工程、

ここで、所望の厚みの前記ケイ素含有膜が得られるまで、工程 b ~ e を繰り返す。

【請求項 1 2】

次の工程を含む、プラズマ原子層堆積 ( P E A L D ) プロセスを用いて、基材の少なくとも 1 つの表面にケイ素含有膜を形成するための方法：

a . 基材を A L D 反応器に与える工程；

b . 前記 A L D 反応器に、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の、少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を与える工程；

c . 前記 A L D 反応器を、不活性ガスでバージする工程；

d . プラズマ窒素含有源を、前記 A L D 反応器に与える工程；及び

e . 前記 A L D 反応器を、不活性ガスでバージする工程、

又は上記反応器を排気して反応副生成物を除去する工程；

ここで、所望の厚みの前記ケイ素含有膜が得られるまで、工程 b ~ e を繰り返す。

【請求項 1 3】

次の工程を含む、基材に酸化ケイ素膜を形成する方法：

前記基材に前記酸化ケイ素膜を形成するために、気相成長プロセスにおいて、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の、少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を、酸素含有源と反応させる工程。

【請求項 1 4】

前記気相成長が、化学気相成長、低圧化学気相成長、プラズマ化学気相成長、サイクリック化学気相成長、プラズマサイクリック化学気相成長、原子層堆積、及びプラズマ原子層堆積からなる群より選択される少なくとも 1 つである、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

次の工程を含む、基材に酸化ケイ素膜を形成する方法：

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の、少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を含む組成物から、気相成長によって、前記基材に前記酸化ケイ素膜を形成する工程、

ここで、前記気相成長は、化学気相成長、低圧化学気相成長、プラズマ化学気相成長、サイクリック化学気相成長、プラズマサイクリック化学気相成長、原子層堆積、及びプラズマ原子層堆積からなる群より選択される少なくとも 1 つである。

【請求項 1 6】

次の工程を含む、基材に酸化ケイ素膜を形成する方法：

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の、少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を反応器に導入する工程；及び

少なくとも 1 種の酸素含有源を前記反応器に導入し、前記少なくとも 1 種の酸素含有源と前記有機アミノジシランとを反応させて、前記基材に前記酸化ケイ素膜を与える工程。

【請求項 1 7】

次の工程を含む、厚みを有する酸化ケイ素膜を基材に形成する方法：

a . 請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の、少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程；

b . 前記基材に、前記少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を化学吸着させる工程；

c . 未反応の前記少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を、バージガスを用いてバージする工程；

d . 酸素源を、加熱した前記基材上の前記有機アミノジシラン前駆体に与えて、前記吸着されている少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体と反応させる工程；及び

e . 隨意に、あらゆる未反応の酸素含有源をバージする工程。

【請求項 1 8】

10

20

30

40

50

前記厚みのフィルムが得られるまで、工程 a ~ d 及び隨意の工程 e を繰り返す、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

原子層堆積プロセスである、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 20】

プラズマサイクリック化学気相成長プロセスである、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 21】

以下の工程を含む、ALD 堆積プロセス又はサイクリック CVD 堆積プロセスから選択される堆積法を用いて、ケイ素含有膜を形成する方法：

a . 基材を反応器に配置し、これを約 25 ~ 700 の範囲の 1 以上の温度に 10 加熱する工程；

b . 請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の、少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程；

c . 未反応の前記少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を、バージガスを用いてバージする工程；

d . 還元剤源を前記反応器に与えて、前記少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体と少なくとも部分的に反応させて、そして前記ケイ素含有膜を前記 1 以上の基材に堆積させる工程；及び

e . 隨意に、あらゆる未反応の還元剤をバージする工程、

ここで、所望の厚みの前記ケイ素含有膜が得られるまで、前記工程を繰り返す。 20

【請求項 22】

前記還元剤は、水素、水素プラズマ、及び塩化水素からなる群より選択される少なくとも 1 種である、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

以下の工程を含む、原子層堆積、サイクリック化学気相成長、及び化学気相成長から選択される堆積プロセスを用いて、シリコン膜を堆積する方法：

a . 反応器に基材を与える工程；

b . 前記反応器に、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の、少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程；

c . 隨意に、バージガスを用いて前記反応器をバージする、又は前記反応器を排気する工程。 30

ここで、所望の厚みの前記シリコン膜が得られるまで、工程 b ~ c を繰り返す。

【請求項 24】

前記窒素含有源が、アンモニア、ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン、ジアルキルヒドラジン、窒素、窒素 / 水素、アンモニアプラズマ、窒素プラズマ、窒素 / 水素プラズマ及びこれらの混合物からなる群より選択される、請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 25】

前記ケイ素含有膜が、窒化ケイ素及び炭窒化ケイ素からなる群より選択される、請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。 40

【請求項 26】

前記反応工程を、200 以下の温度で行う、請求項 13、15、又は 17 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

アモルファスシリコン、結晶性シリコン、窒化ケイ素、酸化ケイ素、炭窒化ケイ素及び酸窒化ケイ素の膜を含むが、これらに限定されないケイ素含有膜の堆積に用いることができる前駆体、特に有機アミノジシラン及びその組成物を本明細書で述べる。また、本明細書で述べるものは、集積回路デバイスの製造時にケイ素含有膜を堆積するためのこれらの 50

有機アミノジシラン前駆体の使用である。本明細書で述べられる有機アミノジシラン前駆体を、様々な堆積プロセスに関して、例えば限定されないが原子層堆積（A L D）、化学気相成長（C V D）、プラズマ化学気相成長（P E C V D）、低圧化学気相成長（L P C V D）及び常圧C V Dに関して、用いることができる。

【背景技術】

【0 0 0 2】

複数の種類の化合物を、ケイ素含有膜用の前駆体、例えば限定されないが、酸化ケイ素膜又は窒化ケイ素膜用の前駆体として用いることができる。前駆体としての使用に適切なこれらの化合物の例としては、シラン、クロロシラン、ポリシラザン、アミノシラン及びアジドシランが挙げられる。また、不活性キャリアガス又は希釈剤、例えば限定されないが、ヘリウム、水素、窒素等を、この前駆体と共に用いて、前駆体を反応チャンバーに提供することができる。

【0 0 0 3】

低圧化学気相成長（L P C V D）プロセスは、ケイ素含有膜の堆積に関して半導体産業で用いられる、比較的幅広く受け入れられている方法の1つである。アンモニアを用いる低圧化学気相成長（L P C V D）では、適度な成長速度及び均質性を得るために、750

超の堆積温度が必要となる場合がある。改良した膜特性を与えるために、比較的高い堆積温度が通常用いられる。窒化ケイ素又は他のケイ素含有膜を成長させるための比較的一般的な産業的方法の1つは、前駆体のシラン、ジクロロシラン及び/又はアンモニアを用いる、750超の温度でのホットウォール反応器（hot wall reactor）内での低圧化学気相成長による。しかし、この方法を用いることには複数の欠点が存在している。例えば、ある種の前駆体、例えばシランは、自然発火性である。これは、取り扱い時及び使用時に問題点を提示する場合がある。また、シラン及びジクロロシランから堆積した膜は、ある種の不純物を含有する場合がある。例えば、ジクロロシランを用いて堆積した膜は、ある種の不純物、例えば塩素及び塩化アンモニウムを含有する場合があり、これらは堆積プロセスの間に副生成物として形成される。シランを用いて堆積した膜は、水素を含有する場合がある。

【0 0 0 4】

窒化ケイ素膜を堆積するのに用いられる前駆体、例えばB T B A S及びクロロシランは、通常、550超の温度で膜を堆積させる。半導体デバイスの縮小化及び低いサーマルバジェット（thermal budget）の傾向には、比較的低い処理温度及び比較的高い堆積速度が必要とされている。ケイ素膜を堆積させる温度は、格子中へのイオン拡散を防ぐために、特に金属化層（metalization layer）を有する基材に関して、また多くの3-5族デバイス及び2-6族デバイスにおいて、格子へのイオン拡散を防ぐために、低下させるべきである。したがって、550以下又は更には室温において、C V D、A L D又は他のプロセスにより堆積を可能とする、十分に化学的に反応性のある、ケイ素含有膜の堆積のための前駆体、例えば酸化ケイ素膜、酸窒化ケイ素膜、又は窒化ケイ素膜の堆積のための前駆体を与える必要性が、本分野において存在している。

【0 0 0 5】

非特許文献1は、Si-Si-N構造単位を有する、窒化ケイ素膜のP E C V D用の潜在的単一源前駆体（potential single-source precursors or）について述べている。その構造単位には、例えば $(Et_2N)_2HSi-SiH_3$ 、 $(Et_2N)_2HSi-SiH(NEt_2)_2$ 、 $[(i-Pr)_2N]H_2Si-SiH_3$ 、及び $[(i-Pr)_2N]H_2Si-SiH_2[N(i-Pr)_2]$ が挙げられる。前駆体の1,2-ビス（ジ-i-プロピルアミン）ジシラン（B I P A D S）を、窒化ケイ素膜のP E C V D堆積用に用いている。B I P A D S前駆体からの生成膜は、1.631~1.814の範囲の屈折率を示し、かつ低い炭素含量及び非常に低い酸素含量であり、高いSi結合水素含量であった。

【0 0 0 6】

10

20

30

40

50

非特許文献 2 は、完全に水素化した Si 結合を有する複数の開鎖かつ環状のジアミノジシランに関する、高収率での合成を記載している。

【0007】

特許文献 1 は、ジシラン (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) 及び亜酸化窒素を用いた PECVD プロセスでの低温での高品質 SiO<sub>2</sub> 膜の堆積について記載している。

【0008】

特許文献 2 及び 3 は、塩素を含まず、かつ ((R)HN)<sub>3</sub> - Si - Si - (NH(R))<sub>3</sub> {上記式中、R は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> のヒドロカルビルを独立して表している} の式を有するヘキサキス (モノヒドロカルビラミノ) ジシラン又はシラン化合物の組成物及び調製方法について記載している。このヘキサキス (モノヒドロカルビラミノ) ジシラン前駆体を 10 、窒化ケイ素膜又は酸窒化ケイ素膜の堆積に用いる。

【0009】

特許文献 4 は、Si<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Y {式中、Y は、H、Cl、又はアミノ基からなる群より選択される} の式を有するペンタキス (ジメチルアミノ) ジシラン化合物、及び SiN 又は SiON のケイ素含有エッチング停止膜又はケイ素含有ゲート膜を製造するためのその用途について記載している。

【0010】

特許文献 5 は、ヘキサキス (モノアルキルアミノ) ジシラン、例えばヘキサキス (エチルアミノ) ジシランをケイ素源として用いて、かつオゾンを酸化剤として用いる、二酸化ケイ素含有薄膜を基材に堆積する方法について記載している。その成長速度は、約 1.1 20 / サイクルである。

【0011】

特許文献 6 は、ヘキサクロロジシランをケイ素源として用いて、かつ水を酸化剤として用いて、触媒、例えばピリジンの存在下で、二酸化ケイ素含有薄膜を基材に堆積する方法について記載している。その成長速度は、50 ~ 140 の基材温度で、2.6 ~ 0.6 / サイクルの範囲である。

【0012】

特許文献 7 は、2 つの Si 原子を有するアミノシラン系ガス、例えばヘキサキスエチルアミノジシラン (C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>) を用いて薄膜に関するシード層を形成する方法を記載している。次の式を有する他のアミノシランを用いることもできる：(1) (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)N<sub>n</sub>Si<sub>2</sub>H<sub>6-n-m</sub>(R<sub>3</sub>)<sub>m</sub> {n は、アミノ基の数であり、m はアルキル基の数である}、又は(2) (R<sub>1</sub>)NH<sub>n</sub>Si<sub>2</sub>H<sub>6-n-m</sub>(R<sub>3</sub>)<sub>m</sub> {n は、アミノ基の数であり、m はアルキル基の数である}。式(1)及び(2)では、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> であり、R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub>、又は互いに同じでなくともよく、n は 1 ~ 6 の範囲の整数であり、かつ m = 0 及び 1 ~ 5 である。 30

【0013】

特許文献 8 ~ 13 は、少なくとも 1 つのジシラン誘導体を含むシラン前駆体について記載しており、これはアルキルアミノ官能基及び / 又はジアルキルアミノ官能基で完全に置換されている。上記事項に加えて、本分野では、少数のモノジアルキルアミノジシランが報告されており、例えばジメチルアミノジシラン (CAS # 14396-26-0 P)、ジエチルアミノジシラン (CAS # 132905-0-5)、及びジ - イソ - プロピルアミノジシラン (CAS # 151625-25-1) である。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献 1】米国特許第 5,660,895 号

【特許文献 2】米国特許第 7,019,159 号

【特許文献 3】米国特許第 7,064,083 号

【特許文献 4】米国特許第 8,153,832 号

【特許文献 5】米国特許出願公開第 2009/0209081 号

【特許文献 6】米国特許第 7,077,904 号

【特許文献 7】米国特許出願公開第 2013/0109155 号

【特許文献 8】米国特許第 7,446,217 号

【特許文献 9】米国特許第 7,531,679 号

【特許文献 10】米国特許第 7,713,346 号

【特許文献 11】米国特許第 7,786,320 号

【特許文献 12】米国特許第 7,887,883 号

【特許文献 13】米国特許第 7,910,765 号

【非特許文献】

【0015】

10

【非特許文献 1】“Disilanyl-amines-Compounds Comprising the Structure Unit Si-Si-N, as Single-Source Precursors for Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PE-CVD) of Silicon Nitride”, Schuh et al., Zeitschrift Fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 619 (1993), pp. 1347-52

【非特許文献 2】“1,2-Disilanediy1 Bis(triflate), F<sub>3</sub>CSO<sub>3</sub>-SiH<sub>2</sub>-SiH<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>, as the Key Intermediate for a Facile Preparation of Open-Chain and Cyclic 1,1- and 1,2-Diaminodisilanes”, Soelder et al., Inorganic Chemistry, 36 (1997), pp. 1758-63

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本明細書に記載するものは、ここに記載される式 I を有する Si-N 結合、Si-Si 結合、及び Si-H<sub>2</sub> 基を有する有機アミノジシラン前駆体、及び式 I を有する有機アミノジシランを含む組成物、並びにこれを用いる、ケイ素含有膜を基材の少なくとも一部に形成するための方法である。ここで、ケイ素含有膜としては、例えば限定されないが、アモルファスシリコン、結晶性シリコン、酸化ケイ素、炭素ドープ酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素、炭化ケイ素、炭窒化ケイ素及びこれらの組合せが挙げられる。さらに、本明細書に記載されるものは、ここに記載される有機アミノジシランを含む組成物であつて、その有機アミノジシランが、アミン、ハロゲン、比較的高い分子量の物質種、及び金属から選択される少なくとも 1 種を実質的に有さない組成物である。これらの実施態様、又は他の実施態様において、この組成物はさらに溶媒を有していてもよい。また、本明細書に開示するものは、ケイ素含有膜又はケイ素含有コーティングを、ここに記載される式 I を有する有機アミノジシラン前駆体を用いて、処理対象に、例えば半導体ウェハーに、形成するための方法である。本明細書に記載した方法の 1 つの実施態様では、酸化ケイ素膜を基材に生成するための条件において、堆積チャンバーで、ここに記載される式 I を有する有機アミノジシラン前駆体及び酸素含有源を用いて、ケイ素及び酸素を含む膜を基材に堆積させる。本明細書に記載した方法の他の 1 つの実施態様では、窒化ケイ素膜を基材に生成するための条件において、堆積チャンバーで、式 I を有する有機アミノジシラン前駆体及び窒素含有前駆体を用いて、ケイ素及び窒素を含む膜を基材に堆積させる。さらなる実施態様では、ここに記載される式 I を有する有機アミノジシランを、金属含有膜のためのドーパントとして、例えば限定されないが、金属酸化物膜又は金属窒化物膜のためのドーパントとして、用いることもできる。本明細書に記載した組成物及び方法では、ここに記載される式 I を有する有機アミノジシランを、ケイ素含有前駆体の少なくとも 1 種として用いる。

30

【課題を解決するための手段】

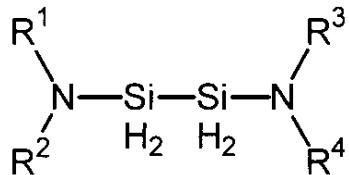
40

50

## 【0017】

1つの態様において、本明細書に記載される有機アミノジシラン前駆体は、次の式Iで表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する有機アミノジシラン前駆体の少なくとも1種を含む：

## 【化1】



10

式I

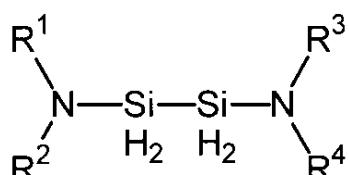
(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない。式Iのような特定の実施態様では、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それらがイソ-プロピルにならないという条件の下で、同じである。他の実施態様では、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>2</sup>は、異なる。1つの実施態様では、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、若しくはR<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、若しくはR<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基から選択され、そして結合して環を形成する。さらなる実施態様では、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、並びにR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>の全てが環を形成するための結合をしない)。

20

## 【0018】

他の1つの態様では、(a)次の式Iで表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体、及び(b)溶媒を含有する組成物が与えられる：

## 【化2】



30

式I

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール

50

基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない。式Iのような特定の実施態様では、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それらがイソ-プロピルにならないという条件の下で、同じである。他の実施態様では、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、異なる。1つの実施態様では、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、若しくはR<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、若しくはR<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基から選択され、そして結合して環を形成する。さらなる実施態様では、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、並びにR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>の全てが環を形成するための結合をしない)。

10

ここに記載した組成物の特定の実施態様において、典型的な溶媒としては、限定されないが、エーテル、第三級アミン、アルキル炭化水素、芳香族炭化水素、第三級アミノエーテル、及びこれらの組合せが挙げられる。特定の実施態様では、溶媒の沸点と、有機アミノジシランの沸点との差は、40以下である。

#### 【0019】

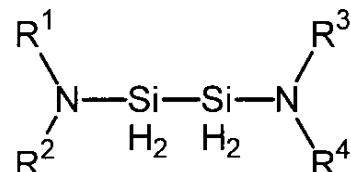
他の1つの態様では、次の工程を含む、基材の少なくとも1つの表面にケイ素含有膜を形成する方法が与えられる：

反応チャンバーに上記基材の上記少なくとも1つの表面を与える工程；及び

次の式Iで表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体から、化学気相成長プロセス及び原子層堆積プロセスから選択される堆積プロセスによって、上記少なくとも1つの表面に上記ケイ素含有膜を形成する工程：

20

#### 【化3】



30

#### 式I

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)。

40

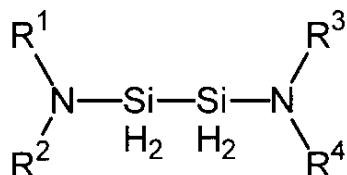
#### 【0020】

他の1つの態様では、次の工程を含む、原子層堆積(ALD)プロセス又はALD類似プロセスによって酸化ケイ素を形成するための方法が与えられる：

a. 基材を反応器に与える工程；

b. 上記反応器に、次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体から選択される少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程：

## 【化4】



式I

10

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)；

20

- c. 上記反応器を、バージガスでバージする工程；
- d. 上記反応器に、酸素含有源を導入する工程；
- e. 隨意に、上記反応器を、バージガスでバージする工程；

ここで、上記膜の所望の厚みが得られるまで、b～eの工程を繰り返す。

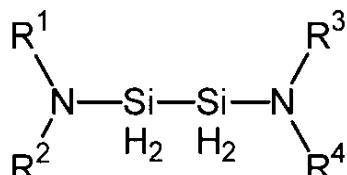
## 【0021】

他の1つの態様では、次の工程を含む、プラズマ原子層堆積 (plasma enhanced atomic layer deposition) プロセスによって酸化ケイ素膜を形成するための方法が与えられる：

- a. 基材を反応器に与える工程；
- b. 上記反応器に、次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体及び酸素源を導入する工程；

30

## 【化5】



40

式I

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)；

50

しくは R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> のいずれか 1 つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない) ;

- c . 上記反応器を、上記酸素含有源と共にバージガスでバージする工程 ;
- d . R F プラズマを適用する工程 ;
- e . 上記反応器を、バージガスでバージする工程、又は上記反応器を排気して反応副生成物を除去する工程 ;

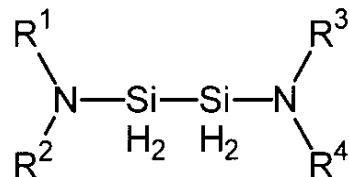
ここで、上記膜の所望の厚みが得られるまで、b ~ e の工程を繰り返す。

【0022】

さらなる態様では、次の工程を含む、CVD プロセスを用いて基材の少なくとも 1 つの表面に酸化ケイ素膜を形成するための方法が与えられる : 10

- a . 基材を反応器に与える工程 ;
- b . 上記反応器に、次の式 I によって表される Si - N 結合、Si - Si 結合、及び Si - H<sub>2</sub> 基を有する少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程 :

【化 6】



式 I

(ここで、R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup> は、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキニル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> のジアルキルアミノ基、電子求引基、及び C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> のアリール基からそれぞれ独立して選択され ; R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> は、水素、直鎖又は分岐鎖の C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキニル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> のジアルキルアミノ基、電子求引基、及び C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> のアリール基からそれぞれ独立して選択され ; かつ R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> 、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> 、R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup> 、若しくは R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> のいずれか 1 つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない) ; 30

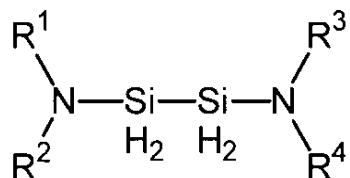
c . 酸素含有源を同時に与えて、基材の上記少なくとも 1 つの表面に上記酸化ケイ素膜を堆積させる工程。

【0023】

他の 1 つの態様では、次の工程を含む、原子層堆積プロセス又は ALD 類似プロセスによって窒化ケイ素膜を形成する方法が与えられる : 40

- a . 基材を反応器に与える工程 ;
- b . 上記反応器に、次の式 I によって表される Si - N 結合、Si - Si 結合、及び Si - H<sub>2</sub> 基を有する少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程 :

## 【化7】



式 I

10

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)；

20

c. 上記反応器を、バージガスでバージする工程；

d. 上記反応器に、窒素含有源を導入する工程；

e. 上記反応器を、バージガスでバージする工程；

ここで、上記窒化ケイ素膜の所望の厚みが得られるまで、b～eの工程を繰り返す。

## 【0024】

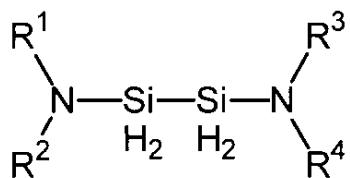
さらなる態様では、次の工程を含む、プラズマ原子層堆積プロセス又はプラズマ原子層堆積類似プロセスによって窒化ケイ素を形成するための方法が与えられる：

a. 基材を反応器に与える工程；

b. 上記反応器に、次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体及び窒素含有源を導入する工程；

30

## 【化8】



40

式 I

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置

50

換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない) ;

c . 上記反応器を、上記窒素含有源と共にバージガスでバージする工程 ;

d . R F プラズマを適用する工程 ; 及び

e . 上記反応器をバージガスでバージして、又は上記反応器を排気して、反応副生成物を除去する工程 ;

ここで、上記膜の所望の厚みが得られるまで、b ~ e の工程を繰り返す。

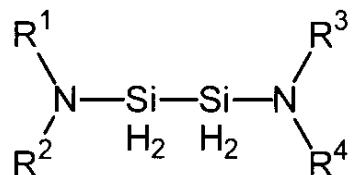
【0025】

さらなる態様では、次の工程を含む、CVDプロセスを用いて基材の少なくとも1つの表面に窒化ケイ素膜を形成するための方法が与えられる :

a . 基材を反応器に与える工程 ;

b . 上記反応器に、次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体及び窒素含有源を導入する工程 :

【化9】



10

20

式I

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、及びC<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され ; R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、及びC<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され ; かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない) ;

c . 窒素含有源を与える工程であって、上記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体と、上記窒素含有源とを反応させて、ケイ素及び窒素の両方を含有する上記膜を上記少なくとも1つの表面に堆積させる工程。

【0026】

本明細書に記載した方法のさらなる実施態様において、このプロセスは、アモルファシリコン膜又は結晶性シリコン膜を、サイクリックCVD法を用いて堆積する。この実施態様では、この方法は、次の工程を含む :

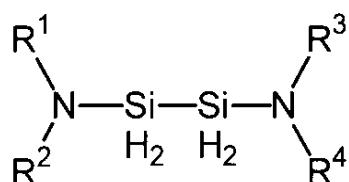
1以上の基材を反応器に配置し、これを周囲温度から約700 の範囲の1以上の温度に加熱する工程 ;

次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程 :

30

40

## 【化10】



式 I

10

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない。) 20  
；

随意に、還元剤源を反応器に与えて、上記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体と少なくとも部分的に反応させて、そしてケイ素含有膜を1以上の基材に堆積させる工程。

還元剤を用いる実施態様では、還元剤は、水素、水素プラズマ、塩化水素からなる群より選択される。特定の実施態様では、この反応器は、堆積プロセスの間に、10 m Torr～760 Torrの範囲の圧力に維持される。上記の工程を、ここに記載した方法に関して1サイクルと定義し、所望の厚みの膜が得られるまで、この工程のサイクルを繰り返すことができる。

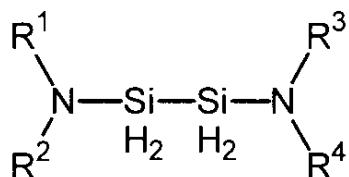
## 【0027】

30

他の1つの態様において、アモルファスシリコン膜又は結晶性シリコン膜を、原子層堆積プロセス又は原子層堆積類似プロセスによって形成するための方法が与えられる。この方法は、次の工程を含む：

- 基材を反応器に与える工程；
- 上記反応器に、次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程：

## 【化11】



式 I

40

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分

50

岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキニル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> のジアルキルアミノ基、及び C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつ R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup>、R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup>、若しくは R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> のいずれか 1 つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)；

c. 上記反応器を、バージガスでバージする工程、又は上記反応器を排気して未反応の有機アミノジシラン及び反応副生成物を除去する工程；

ここで、上記膜の所望の厚みが得られるまで、b 及び c の工程を繰り返す。

この実施態様、又は他の実施態様において、上記シリコン膜の厚みは、1 超、1 ~ 1 0 0 0 0 、1 ~ 1 0 0 0 、又は 1 ~ 1 0 0 となることができる。

10

#### 【0028】

他の 1 つの態様について、式 I を有する 1 種以上の有機アミノジシラン前駆体を含むケイ素含有膜を堆積させるための容器が、本明細書に記載される。1 つの特定の実施態様では、その容器は、CVD 又は ALD プロセスのために反応器への 1 種以上の前駆体の供給を可能とするのに適切なバルブ及び取付具を備えた、少なくとも 1 つの耐圧容器（好ましくはステンレス鋼製）を含む。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0029】

本明細書に記載した有機アミノジシランを、前駆体として用いて、化学量論的なケイ素含有膜及び非化学量論的なケイ素含有膜、例えば限定されないが、アモルファスシリコン、結晶性シリコン、酸化ケイ素、酸炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素及び酸窒化炭化ケイ素を形成する。また、これらの前駆体を、例えば、金属含有膜のためのドーパントとして用いることもできる。半導体プロセスで用いられる有機アミノジシラン前駆体は、通常、高純度の揮発性液体前駆体化学物質であり、これらを気化させ、そして堆積チャンバー又は反応器にガスとして提供して、CVD 又は ALD プロセスにより、半導体デバイス用のケイ素含有膜を堆積させる。堆積のための前駆体材料の選択は、所望の生成ケイ素含有材料又は膜に依存する。例えば、前駆体材料を、その化学元素の内容、化学元素の化学量論比及び / 又は CVD 下で形成する生成ケイ素含有膜若しくは生成ケイ素含有コーティングに関して、選択することができる。また、前駆体材料を、様々な他の特徴、例えばコスト、比較的低い毒性、取扱い性、室温で液相を維持する性能、揮発性、分子量及び / 又は他の考慮事項に関して選択することができる。ある種の実施態様では、本明細書に記載した前駆体を、あらゆる手段で反応器システムに提供することができ、好ましくは堆積チャンバー又は反応器への液相の前駆体の提供を可能とする適切なバルブ及び取付具を備えた耐圧ステンレス鋼容器を用いて、反応器システムに提供することができる。

20

#### 【0030】

本明細書に記載した有機アミノジシラン前駆体は、マイクロエレクトロニクス製造プロセスにおける CVD 又は ALD 前駆体としてそれらを理想的に適切とする、反応性及び安定性のバランスを示す。反応性に関して、ある種の前駆体では、気化させ、そして反応器に提供して基材に膜として堆積させるのに、高すぎる沸点を有する場合がある。比較的に高い沸点を有する前駆体では、所定の減圧度の下で、提供容器及び提供ラインを前駆体の沸点以上に加熱して、容器、ライン又はこの両方への凝縮物又は粒子の形成を、防ぐことが必要となる。安定性に関して、他の前駆体は、分解するにしたがって、シラン (SiH<sub>4</sub>) 又はジシラン (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) を形成する場合がある。シランは、室温で自然発火性であり、又はそれは自発的に燃焼することがあり、これは安全性の問題と取扱いの問題を提示する。さらに、シラン又はジシラン及び他の副生成物の形成は、前駆体の純度を低下させる。また、1 ~ 2 % 程の小さな化学的純度の変化が、信頼性のある半導体製造のために許容できないものとみなされる場合がある。ある種の実施態様では、本明細書に記載した式 I を有する有機アミノジシラン前駆体は、6 ヶ月以上又は 1 年以上の期間で保存した後に、2 wt % 以下、1 wt % 以下又は 0.5 wt % 以下の副生成物（例えば、対応するビス - ジシランの副生成物）を含み、これは保存安定性の指標である。上記の利点に加え

30

40

50

て、ある種の実施態様、例えば A L D 堆積法、A L D 類似堆積法、P E A L D 堆積法、又は C C V D 堆積法を用いて、酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜、又はシリコン膜を堆積する実施態様では、本明細書に記載された有機アミノジシラン前駆体は、比較的低い堆積温度で、例えば 500 以下、400 以下、300 以下、200 以下、100 以下、又は 50 以下で、高密度材料を堆積できる場合がある。1 つの特定の実施態様では、有機アミノジシラン前駆体、例えばジ - イソ - プロピルアミノジシラン、ジ - s e c - プチルアミノジシラン、又は 2,6 - ジメチルピペリジノジシランを用いて、A L D 又は P E A L D によって、50 以下で、又は室温（例えば 25 ）程の低い温度で、ケイ素含有膜を堆積することができる。

## 【0031】

10

1 つの実施態様では、ここに記載された式 I を有する有機アミノジシラン及び溶媒を含む、ケイ素含有膜形成用の組成物が本明細書に記載される。あらゆる理論に拘束されることを望むものではないが、本明細書に記載された組成物は、純粋な有機アミノジシランと比較して 1 以上の利点を与えることができると考えられる。これらの利点としては、半導体プロセスにおける有機アミノジシランの良好な利用法、長期間での保管にわたる良好な安定性、フラッシュ気化による比較的清浄な気化、及び / 又は直接液体注入 ( D L I ) 化学気相成長プロセスでの全体的な良好な安定性が挙げられる。この組成物における有機アミノジシランの重量百分率は、残部を溶媒として、1 ~ 99 % の範囲となることができ、この溶媒は、その有機アミノジシランと反応せず、かつその有機アミノジシランと近い沸点を有する。後者に関して、組成物中の有機アミノジシランと溶媒との沸点の差は、40

20

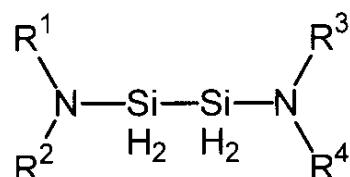
以下、より好ましくは 20 以下又は 10 以下である。典型的な組成物としては、限定されないが、ジ - イソ - プロピルアミノジシラン（沸点約 157 °C）及びオクタン（沸点 125 ~ 126 ）の混合物、ジ - イソ - プロピルアミノジシラン（沸点約 157 °C）及びエチルシクロヘキサン（沸点 130 ~ 132 °C）の混合物、ジ - イソ - プロピルアミノジシラン（沸点約 157 °C）及びトルエン（沸点 115 °C）、ジ - s e c - プチルアミノジシラン及びデカン（沸点 174 °C）の混合物、ジ - s e c - プチルアミノジシラン及びデカンの混合物、ジ - s e c - プチルアミノジシラン及び 2,2' - オキシビス ( N, N - ジメチルエタンアミン（沸点 189 °C）の混合物が挙げられる。

## 【0032】

1 つの態様では、以下の式 I で表される Si - N 結合、Si - Si 結合、及び Si - H 基を有する特定の前駆体又は有機アミノジシランが与えられる：

30

## 【化 12】



式 I

40

（ここで、R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup> は、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキニル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> のジアルキルアミノ基、電子求引基、及び C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> は、水素、直鎖又は分岐鎖の C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキニル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> のジアルキルアミノ基、電子求引基、及び C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつ R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup>、R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup>、若しくは R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> のいずれか 1 つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそ

50

これらの環を形成しない。式Iの特定の実施態様では、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それらがイソ-プロピルにならないという条件の下で、同じである。他の実施態様では、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、異なる。1つの実施態様では、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、又はR<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、又はR<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、又はR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基から選択され、そして結合して環を形成する。さらなる実施態様では、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、又はR<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、又はR<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、又はR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、環を形成するための結合をしない)。

#### 【0033】

本明細書に記載した式中、また明細書を通じて、用語「アルキル」は、1～20、1～12又は1～6の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖の官能基を意味する。典型的なアルキル基としては、限定されないが、メチル(Me)、エチル(Et)、プロピル(n-Pr)、イソプロピル(イソ-Pr又は<sup>i</sup>Pr)、ブチル(n-Bu)、イソブチル(<sup>s</sup>Bu)、sec-ブチル(<sup>s</sup>Bu)、tert-ブチル(<sup>t</sup>Bu)、ペンチル、イソ-ペンチル、tert-ペンチル(アミル)、ヘキシル、イソ-ヘキシル及びネオ-ヘキシルが挙げられる。ある種の実施態様では、アルキル基は、自身に結合している1つ以上の官能基、例えば限定されないが、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基又はこれらの組み合わせを有する場合がある。他の実施態様では、アルキル基は、自身に結合する1つ以上の官能基を有さない。

#### 【0034】

本明細書に記載した式中、また明細書を通じて、用語「環状アルキル」は、3～10、4～10又は5～10の炭素原子を有する環状官能基を意味する。典型的な環状アルキル基としては、限定されないが、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロオクチル基が挙げられる。

#### 【0035】

本明細書に記載した式中、また明細書を通じて、用語「アリール」は、5～12の炭素原子又は6～10の炭素原子を有する芳香族の環状官能基を意味する。典型的なアリール基としては、限定されないが、フェニル、ベンジル、クロロベンジル、トリル、及びo-トリルが挙げられる。

#### 【0036】

本明細書に記載した式中、また明細書を通じて、用語「アルケニル基」は、1つ以上の炭素-炭素二重結合を有し、且つ3～10、3～6又は3～4の炭素原子を有する基を意味する。

#### 【0037】

本明細書に記載した式中、また明細書を通じて、用語「アルキニル基」は、1つ以上の炭素-炭素三重結合を有し、且つ3～10、3～6又は3～4の炭素原子を有する基を意味する。

#### 【0038】

本明細書に記載した式中、また明細書を通じて、用語「アルコキシ」は、酸素原子に結合しており(例えばR-O)、且つ1～10、1～6又は1～4の炭素原子を有することができるアルキル基を意味する。典型的なアルコキシ基としては、限定されないが、メトキシ(-OCH<sub>3</sub>)、エトキシ(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、n-プロポキシ(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)及びイソ-プロポキシ(-OCHMe<sub>2</sub>)が挙げられる。

#### 【0039】

本明細書に記載した式中、また明細書を通じて、用語「ジアルキルアミン基」は、窒素原子に結合している2つのアルキル基を有し、且つ1～10、2～6又は2～4の炭素原子を有する基を意味する。

#### 【0040】

本明細書に記載した式I中、また明細書を通じて、ここで用いられる場合、用語「電子求引基」は、Si-N結合から電子を求引するように機能する原子又はその基について述べている。適切な電子求引基の例としては、限定されないが、ニトリル(CN)が挙げら

10

20

30

40

50

れる。ある種の実施態様では、電子求引置換基は、式 I のいずれか 1 つ中の N に隣接又は近接させることができる。電子求引基のさらなる非限定的な例としては、F、C 1、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>、RSO 及び / 又は RSO<sub>2</sub> が挙げられ、ここで R は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキル基とすることができる、例えば限定されないが、メチル基又は他の 1 つの基とすることができる。

#### 【0041】

上記式中、及び明細書を通じて、ここで用いられる場合用語「不飽和」は、官能基、置換基、環又は架橋が、1 以上の炭素二重結合又は三重結合を有することを意味している。不飽和環の例は、限定されないが、芳香族環、例えばフェニル環となることができる。用語「飽和」とは、官能基、置換基、環又は架橋が、1 以上の炭素二重結合又は三重結合を有さないことを意味している。10

#### 【0042】

ある種の実施態様では、式 I 中のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アリール基及び / 又は電子求引基の 1 つ以上が、置換されている場合があり、又は例えば水素原子の代わりに置換した 1 つ以上の原子若しくはその原子の基を有する場合がある。典型的な置換基の例としては、限定されないが、酸素、硫黄、ハロゲン原子（例えば、F、C 1、I 又は Br）、窒素及びリンが挙げられる。他の実施態様では、式 I 中のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノアリール基及び / 又は電子求引基の 1 つ以上が、置換されていない場合がある。ある種の実施態様では、式 I を有する少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体は、酸素原子を含む 1 つ以上の置換基を有する。これらの実施態様では、堆積プロセス中の酸素源の必要性を、回避することができる。他の実施態様では、式 I を有する少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体は、酸素原子を含む 1 つ以上の置換基を有し、且つ酸素源も用いる。この実施態様又は他の実施態様では、式 I 中の置換基 R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup>、又は R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup>、又は R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup>、又は R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> は、酸素原子を通じて結合して、環状構造を形成している。次の表 1 は、式 I を有する有機アミノジシランのある種の実施態様のいくつかの非限定的な例を与える。20

#### 【0043】

ある種の実施態様において、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup>、若しくは R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup>、若しくは R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup>、若しくは R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> のいずれか 1 つ又は全てが、式 I において結合して、環状構造を形成する。これらの実施態様では、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、又はこれらの両方が水素ではない。R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> が結合して環を形成する実施態様では、R<sup>1</sup> に連結するために、R<sup>2</sup> は（水素置換基となる代わりに）結合に関わることができる。したがって、上記の例では、R<sup>2</sup> を、C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルケニル部位、又は直鎖若しくは分岐鎖の C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキニル部位から選択することができる。これらの実施態様では、その環状構造は、不飽和構造又は飽和構造となることができ、例えば環状アルキル環、又はアリール環となることができる。さらに、これらの実施態様では、環状構造は、置換構造又は非置換構造となることもできる。1 つの特定の実施態様では、有機アミノジシランは、置換脂肪族環、例えば 5 ~ 10 の炭素原子を有するヘテロ原子含有環状官能基、及び少なくとも 1 つの窒素原子を有することができる。これらの特定の実施態様の例としては、限定されないが、1,2-ビス（ピペリジノ）ジシラン（R<sup>1</sup> がプロピル、かつ R<sup>2</sup> が Me）、1,2-ビス（ピペリジノ）ジシラン（R<sup>1</sup> がプロピル、かつ R<sup>2</sup> が Et）、2,6-ジメチルピペリジノジシラン（R<sup>1</sup> がイソ-プロピル、かつ R<sup>2</sup> が sec-ブチル）、及び 2,5-ジメチルピペリジノジシラン（R<sup>1</sup> がイソ-プロピル、かつ R<sup>2</sup> がイソ-プロピル）が挙げられる。3040

#### 【0044】

他の実施態様では、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup>、又は R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup>、又は R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup>、又は R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> の全てが、式 I において、環状構造を形成しない。

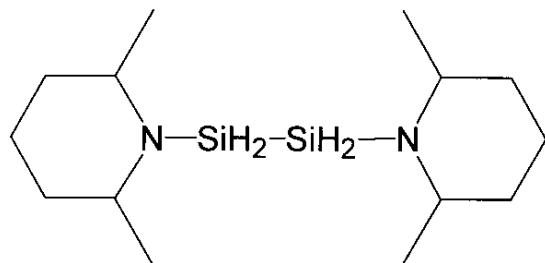
#### 【0045】

次の表 1 は、式 I を有する有機アミノジシランの特定の実施態様のいくつかの非限定的な例を与えている。50

【0046】

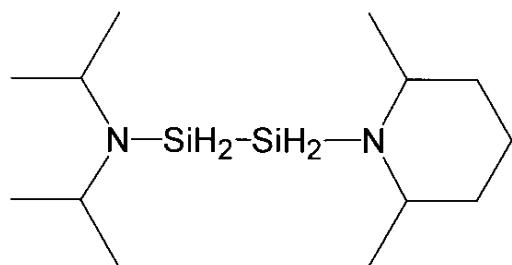
【表1】

表1：式Iを有する典型的な有機アミノジシラン



10

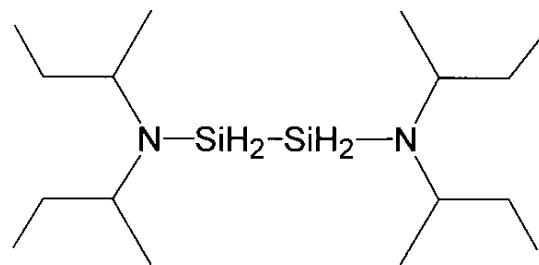
1,2-ビス(2,6-ジメチルピペリジノ)ジシラン



20

1-(ジ-イソ-プロピルアミノ)-2-(2,6-  
ジメチルピペリジノ)ジシラン

30



1,2-ビス(ジ-sec-ブチルアミノ)ジシラン

40

【0047】

Si-N結合、Si-Si結合、及びSiH<sub>2</sub>基を有し、本明細書に記載した式Iで表される有機アミノジシランは、Si-N結合及びSi-Si結合のみを有する公知の有機アミノジシラン前駆体よりも有利であるが、これは理論に拘束されないが、有機アミノジシランが、5つのSi-H基及び1つのSi-Si結合を有することで反応性が高くなり、従来の前駆体、例えばクロロシラン、ヘキサクロロジシラン、又は有機アミノシランの

50

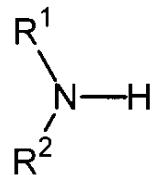
場合よりも、堆積温度を、例えば 400 未満に低下させるためと考えられる。

【0048】

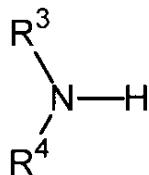
ある種の実施態様では、式 I を有する有機アミノジシランを、1, 2 - ジクロロジシラン (DCDS) と、次の式 II 又は III を有するアミンとを、反応させることによって、調製することができる。

【0049】

【化13】



式II



式III

10

【0050】

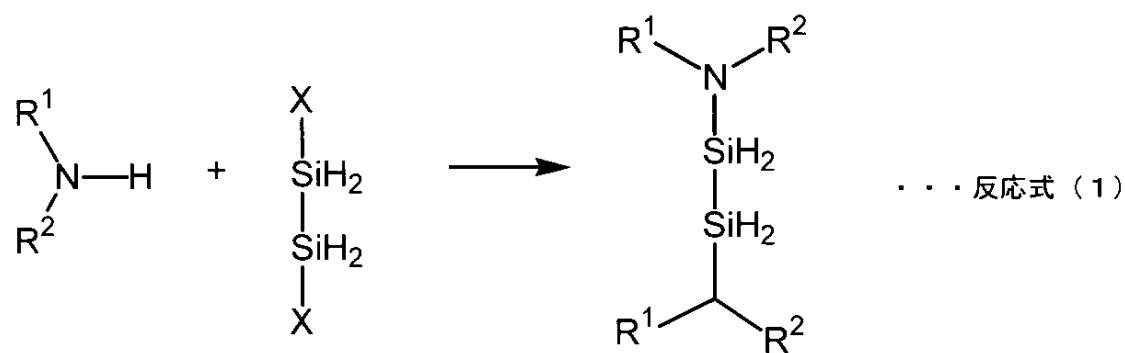
式 II 又は式 III 中で、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は、上記式 I の置換基と同じである。次の反応式 (1) は、反応機構又は合成経路の非限定的な例を与えており、これを用いて上記式 I を有する有機アミノジシランを作製することができる。反応式 (1) の反応を、有機溶媒を用いて（例えば、有機溶媒の存在下で）、又は有機溶媒を用いずに（例えば、有機溶媒の不在下で）実行することができる。有機溶媒を用いる実施態様において、適切な有機溶媒の例としては、限定されないが、炭化水素、例えばヘキサン、オクタン、トルエン、並びにジエチルエーテル及びテトラヒドロフラン (THF) 等のエーテルが挙げられる。これらの実施態様、又は他の実施態様では、反応温度は、約 -70 から、溶媒を用いる場合用いる溶媒の沸点までの範囲である。例えば、生成する有機アミノジシランを、全ての副生成物及び存在するならばあらゆる溶媒を除去した後で、減圧蒸留によって精製することができる。

【0051】

【化14】

20

30



40

【0052】

上記反応式 (1) は、1, 2 - ジハロジシラン (XSiH<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>X、ここで X = Cl、Br、I) と式 II で表される第二級アミンとの反応を用いる、式 I を有する有機アミノジシランを作製するための合成経路の一例である。他の合成経路を用いて、上記の有機アミノジシランを作製することができ、例えばジアミノテトラクロロジシランを金属水素化物を用いて還元することによって、又はジアミノクロロジシランの不均化、又はジシランと第二級アミンとの触媒の存在下での反応によって、作製することができる。

【0053】

50

ケイ素含有膜又はケイ素含有コーティングを形成するために用いる方法は、堆積プロセスである。本明細書で開示した方法に関して適切な堆積プロセスの例としては、限定されないが、サイクリックCVD (CCVD)、MOCVD (有機金属CVD)、熱化学気相成長、プラズマ化学気相成長 (PECVD: plasma enhanced chemical vapor deposition)、高密度PECVD、光支援CVD (photonaassisted CVD)、プラズマ-光支援 (PPECVD)、低温化学気相成長、化学支援気相成長 (chemical assisted vapor deposition)、ホットフィラメント化学気相成長、液体ポリマー前駆体のCVD、超臨界流体からの堆積、及び低エネルギーCVD (LECD) が挙げられる。ある種の実施態様では、金属含有膜を、原子層堆積 (ALD) プロセス、プラズマALD (PEALD) プロセス、又はプラズマサイクリックCVD (PECCVD) プロセスによって堆積させる。本明細書で用いられる場合、用語「化学気相成長プロセス」は、基材を、1種以上の揮発性前駆体に露出させ、1以上の揮発性前駆体を、基材表面で反応させ且つ/又は分解させて、所望の堆積物を生成する、あらゆるプロセスについて言及している。本明細書で用いられる場合、用語「原子層堆積プロセス」は、様々な組成の基材に材料の膜を堆積させる、自己制限的な（例えば、各反応サイクルで堆積される膜材料の量が一定である）、順次的な表面化学反応について言及している。本明細書で用いられる、前駆体、試薬及び物質源は、「ガス状」として記載される場合があるが、前駆体は、不活性ガスを用いて又は不活性ガスを用いずに、直接気化、バーピング又は昇華によって、反応器に輸送される、液体又は固体のいずれかであってよいことが理解される。いくつかの場合では、揮発した前駆体は、プラズマ発生器を通過することができる。1つの実施態様では、ケイ素含有膜を、ALD プロセスを用いて堆積させる。他の一つの実施態様では、ケイ素含有膜を、CCVD プロセスを用いて堆積させる。さらなる実施態様では、ケイ素含有膜を、熱CVD プロセスを用いて堆積させる。本明細書で用いる場合、用語「反応器」は、限定を含まずに、反応チャンバー又は堆積チャンバーを含む。

#### 【0054】

ある種の実施態様では、本明細書に開示した方法は、反応器に導入する前に且つ/又は導入中に前駆体を分離しておくALD法又はCCVD法を用いることによって、前駆体の前反応を回避する。これに関連して、堆積技術、例えばALDプロセス又はCCVDプロセスを用いて、ケイ素含有膜を堆積させる。1つの実施態様では、基材表面を、ケイ素含有前駆体、酸素源、窒素含有源、又は他の前駆体若しくは試薬の1種以上に交互にさらすことによって、ALDプロセスを通じて、膜を堆積させる。膜の成長は、表面反応の自己制限的な制御、各前駆体又は試薬のパルス長さ、及び堆積温度によって進む。しかし、基材の表面が飽和すると、膜の成長は停止する。本明細書で記載する場合、ALD類似プロセスは、5%以下の不均一性、1サイクル当たり1以上 の堆積速度、又はこれらの両方を有する、高度にコンフォーマルなケイ素含有膜、例えばアモルファスシリコン、酸化ケイ素、炭素ドープ酸化ケイ素、炭窒化ケイ素、窒化ケイ素を、基材に与えるサイクリックCVDプロセスである。

#### 【0055】

ある種の実施態様において、本明細書に記載した方法は、上記の式Iを有する有機アミノジシラン前駆体以外の、1種以上の追加のケイ素含有前駆体をさらに含む。追加のケイ素含有前駆体の例としては、限定されないが、有機ケイ素化合物、例えばモノアミノシラン（例えば、ジ-イソ-プロピルアミノシラン、ジ-sec-ブチルアミノシラン、フェニルメチルアミノシラン）；オルガノケイ素化合物、例えば、トリシリルアミン (TSA) : モノアミノシラン（ジ-イソ-プロピルアミノシラン、ジ-sec-ブチルアミノシラン、フェニルメチルアミノシラン）；シロキサン（例えば、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) 及びジメチルシロキサン (DMSO) ）；有機シラン（例えばメチルシラン、ジメチルシラン、ビニルトリメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシラン、エチルシラン、ジシリルメタン、2,4-ジシラペンタン、1,4-ジシラブタン、2,5-ジシラヘキサン、2,2-ジシリルプロパン、1,3,5-トリシラシクロヘキ

10

20

30

40

50

サン及びこれら化合物のフッ素化された誘導体) ; フェニル含有有機ケイ素化合物(例えば、ジメチルフェニルシラン及びジフェニルメチルシラン) ; 酸素含有有機ケイ素化合物(例えば、ジメチルジメトキシシラン; 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン; 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン; 1, 3, 5, 7-テトラシラ-4-オキソ-ヘプタン、2, 4, 6, 8-テトラシラ-3, 7-ジオキソ-ノナン、2, 2-ジメチル-2, 4, 6, 8-テトラシラ-3, 7-ジオキソ-ノナン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、[1, 3, 5, 7, 9]-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラシラ-2, 6-ジオキソ-シクロオクタン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメトキシジシロキサン及びこれら化合物のフッ素化された誘導体) が挙げられる。  
10

#### 【0056】

堆積方法に応じて、ある種の実施態様では、1種以上のケイ素含有前駆体を、所定のモル体積で又は約0.1~約1000マイクロモルで、反応器に導入することができる。この実施態様又は他の実施態様では、ケイ素含有前駆体及び/又は有機アミノジシラン前駆体を、所定の時間間隔で反応器に導入することができる。ある種の実施態様では、その時間間隔は、約0.001~約500秒の範囲となる。

#### 【0057】

ある種の実施態様では、本明細書に記載した方法を用いて堆積させるケイ素含有膜を、酸素含有源、酸素を含む前駆体の存在下で形成させる。酸素含有源は、少なくとも1種の酸素含有源の形態で反応器に導入させることができ、且つ/又は堆積プロセスで用いる他の前駆体に付随して存在させることができる。適切な酸素含有源ガスとしては、例えば水(H<sub>2</sub>O)(例えば、脱イオン水、精製水、及び/又は蒸留水)、酸素(O<sub>2</sub>)、酸素プラズマ、オゾン(O<sub>3</sub>)、NO、NO<sub>2</sub>、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)及びこれらの組合せを挙げることができる。ある種の実施態様では、酸素含有源は、約1~約2000sccm又は約1~約1000sccmの範囲の流量で反応器に導入する酸素源を含む。酸素含有源を、約0.1秒~約100秒の範囲の時間で導入することができる。1つの特定の実施態様では、酸素源は、10以上的温度を持つ水を含む。膜をALDプロセス又はサイクリックCVDプロセスによって堆積させる実施態様において、前駆体パルスは、0.01秒超であるパルス時間有することができ、且つ酸素含有源が、0.01秒未満であるパルス時間有することができ、さらに水のパルス時間が、0.01秒未満であるパルス時間有することができる。さらなる他の1つの実施態様では、パルスとパルスの間のページ時間は、0秒程度まで低くすることができ、又はその間にページをしないで連続的にパルスさせることができる。  
20  
30

#### 【0058】

ある種の実施態様では、ケイ素含有膜は、ケイ素及び窒素を含む。これらの実施態様では、本明細書に記載した方法を用いて堆積させるケイ素含有膜を、窒素含有源の存在下で形成させる。窒素含有源を、少なくとも1種の窒素源の形態で、同時に又は順次、反応器に導入させることができ、且つ/又は堆積プロセスで用いる他の前駆体に付随して存在させることができる。適切な窒素含有源としては、例えば、アンモニア、ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン、ジアルキルヒドラジン、窒素、窒素/水素、アンモニアプラズマ、窒素プラズマ、窒素/水素プラズマ及びこれらの混合物が挙げられる。ある種の実施態様において、窒素含有源は、約1~約2000sccm又は約1~約1000sccmの範囲の流量で反応器に導入するアンモニアプラズマ、又は水素/窒素プラズマ源ガスを含む。窒素含有源を、約0.1秒~約100秒の範囲の時間で導入することができる。膜をALDプロセス又はサイクリックCVDプロセスによって堆積させる実施態様において、前駆体パルスは、0.01秒超であるパルス時間有することができ、且つ窒素含有源が、0.01秒未満であるパルス時間有することができ、さらに水のパルス時間が、0.01秒未満であるパルス時間有することができる。さらなる他の1つの実施態様では、パルスとパルスとの間のページ時間は、0秒程度まで低くすることができ、又は間にページ  
40  
50

をしないで連続的にパルスさせることができる。

【0059】

本明細書で開示した堆積方法は、1種以上のバージガスを伴う場合がある。未反応の反応物及び／又は反応副生成物をバージするために用いるバージガスは、不活性ガスであり、これは前駆体と反応しない。典型的なバージガスとしては、限定されないが、アルゴン(Ar)、窒素(N<sub>2</sub>)、ヘリウム(He)、ネオン、水素(H<sub>2</sub>)及びこれらの混合物が挙げられる。ある種の実施態様では、バージガス、例えばAr又は窒素を、約0.1秒～1000秒の間に、約10～約2000sccmの範囲の流量で反応器に供給することができ、それにより反応器に残留している場合がある未反応の材料及びあらゆる副生成物を、バージすることができる。

10

【0060】

前駆体、酸素含有源、窒素含有源並びに／又は他の前駆体、他の物質源ガス及び／若しくは試薬を供給する各工程を、それらを供給する時間を変えることによって実行し、生成ケイ素含有膜の化学両論的な組成を変えることができ、又は工程の順番を変えることができる。

【0061】

エネルギーを、前駆体、窒素含有源、還元剤、他の前駆体又はこれらの組合せの少なくとも1つに適用して、反応を誘導し、そしてケイ素含有膜又はコーティングを基材に形成させる。そのようなエネルギーは、限定されないが、熱、プラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合プラズマ、X線、電子線、光子、リモートプラズマ法及びこれらの組合せによって与えることができる。ある種の実施態様では、二次高周波(second ary r f frequency)源を用いて、プラズマ特性を基材表面で変えることができる。堆積にプラズマを伴う実施態様では、プラズマ生成プロセスは、プラズマを反応器で直接的に生成させる直接プラズマ生成プロセス、あるいはプラズマを反応器の外部で生成させて反応器に供給するリモートプラズマ生成プロセスを、含むことができる。

20

【0062】

式Iを有する有機アミノジシラン前駆体及び／又は他のケイ素含有前駆体を、反応チャンバー、例えばCVD反応器又はALD反応器に、様々な方法で提供することができる。1つの実施態様では、液体提供システムを用いることができる。別の実施態様では、液体提供プロセスとフラッシュ気化プロセスが組み合わされたユニット、例えばターボ気化器(MSP Corporation製、ショアビュー、ミネソタ州、米国)を用いて、低揮発度物質を容量分析的に供給することを可能とする。これは、前駆体の熱的分解のない状態で再現性のある輸送及び堆積をもたらすことができる。液体提供配合物中において、本明細書に記載された前駆体は、そのままの液体形態で提供することができ、あるいは、この前駆体を含む溶媒配合物中又は組成物中で使用することができる。それゆえ、ある種の実施態様において、その前駆体配合物は、基材上に膜を形成する特定の最終用途において所望であり且つ有利となるような、適切な特性を有する溶媒成分を含むことができる。

30

【0063】

本明細書に記載した式Iを有する有機アミノジシラン前駆体及び溶媒を含む組成物に関する実施態様では、選択する溶媒又は溶媒混合物は、その有機アミノジシランと反応しない。その組成物中の重量%による溶媒の量は、0.5～99.5wt%又は10～75wt%の範囲である。この実施態様又は他の実施態様において、溶媒は、式Iの有機アミノジシランの沸点(b.p.)に近いb.p.を有し、又は溶媒のb.p.と式Iの有機アミノジシランのb.p.との差は、40以下、30以下、20以下、又は10である。あるいは、その沸点の差は、次を任意の端点とする範囲になる：0、10、20、30又は40。b.p.差の適切な範囲の例としては、限定されないが、0～40、20～30、又は10～30である。組成物中の適切な溶媒の例としては、限定されないが、エーテル(例えば、1,4-ジオキサン、ジブチルエーテル)、第三級アミン(例えば、ピリジン、1-メチルピペリジン、1-エチルピペリジン、N,N'-

40

50

ジメチルピペラジン、N,N,N',N' - テトラメチルエチレンジアミン)、ニトリル(例えば、ベンゾニトリル)、アルキル炭化水素(例えば、オクタン、ノナン、ドデカン、エチルシクロヘキサン)、芳香族炭化水素(例えば、トルエン、メシチレン)、第三級アミノエーテル(例えば、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル)又はこれらの混合物が挙げられる。非限定的ないくつかの典型的な組成物の例としては、限定されないが、ジ-イソ-プロピルアミノジシラン(b.p.約157)及びオクタン(b.p.125~126)を含む組成物；ジ-イソ-プロピルアミノジシラン(b.p.約157)及びエチルシクロヘキサン(b.p.130~132)を含む組成物；ジ-イソ-プロピルアミノジシラン(b.p.約157)及びトルエン(b.p.115)を含む組成物；ジ-sec-ブチルアミノジシラン及びデカン(b.p.174)を含む組成物；ジ-sec-ブチルアミノジシラン及びデカン(b.p.174)を含む組成物；ジ-sec-ブチルアミノジシラン及び2,2'-オキシビス(N,N-ジメチルエタンアミン(沸点189°C)を含む組成物が挙げられる。

#### 【0064】

他の1つの実施態様における、式Iを有する1種以上の有機アミノジシラン前駆体を含むケイ素含有膜を堆積するための容器について、本明細書で記載する。1つの特定の実施態様では、その容器は、CVDプロセス又はALDプロセスのための反応器に1種以上の前駆体を提供することを可能とするための適切なバルブ及び治具を備えた、少なくとも1つの耐圧容器(好ましくはステンレス鋼製)を有する。この実施態様又は他の実施態様では、式Iのいずれかを有する有機アミノジシラン前駆体を、ステンレス鋼から構成された耐圧容器で与え、そしてその前駆体の純度は、大部分の半導体用途に適切となる98wt%以上、又は99.5wt%以上である。ある種の実施態様では、そのような容器が、前駆体と、望むのであれば1種以上の追加の前駆体とを混合するための手段を有することもできる。これらの実施態様又は他の実施態様では、容器の内容物を、追加の前駆体と事前に混合することができる。あるいは、有機アミノシシラン前駆体及び/又は他の前駆体を、別個の容器に保持することができ、又は有機アミノシシラン前駆体と他の前駆体との分離を保存中に維持するための分離手段を有する単一の容器に、保持することができる。

#### 【0065】

本明細書に記載した方法の1つの実施態様では、サイクリック堆積プロセス、例えばCCVD、ALD又はPEALDを用いることができ、ここでは、本明細書に記載した式を有する有機アミノジシラン前駆体から選択される少なくとも1種のケイ素含有前駆体、及び随意に窒素含有源、例えば、アンモニア、ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン、ジアルキルヒドラジン、窒素、窒素/水素、アンモニアプラズマ、窒素プラズマ、窒素/水素プラズマを用いることができる。

#### 【0066】

ある種の実施態様では、前駆体容器から反応チャンバーに連結するガスラインを、プロセスの必要性に応じて、1以上の温度に加熱し、本明細書に記載した式を有する有機アミノジシラン前駆体の容器を、バーリングのために1以上の温度で維持する。他の実施態様では、本明細書に記載した式を有する少なくとも1種のケイ素含有前駆体を含有する溶液を、直接液体注入(direct liquid injection)のために1以上の温度で維持した気化器に注入する。

#### 【0067】

アルゴン及び/又は他のガスの流れを、キャリアガスとして用いて、前駆体パルスの間の反応チャンバーへの少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体の蒸気の提供を、促進することができる。

#### 【0068】

典型的なALD又はCCVDプロセスでは、基材、例えばケイ素若しくは金属窒化物基材又はフレキシブル基材を、反応チャンバー内のヒーターで加熱し、これを初めにケイ素含有前駆体にさらして、この有機アミノジシランを基材の表面に化学的に吸着させる。パージガス、例えば窒素、アルゴンは、未吸着の余分な有機アミノジシランをプロセスチ

10

20

30

40

50

ヤンバーからページする。十分なページの後で、酸素含有源を、反応チャンバーに導入して、吸着した表面と反応させた後で、他の1つのページガスによって、チャンバーから反応副生成物を除去することができる。このプロセスサイクルを、所望の膜厚さを得るよう繰り返すことができる。他の実施態様では、減圧下での排出を用いて、未吸着の余分な有機アミノジシランをプロセスチャンバーから除去することができる。ポンプによる十分な排気の後で、酸素含有源を反応チャンバーに導入して、吸着した表面と反応させた後、もう一度ポンプによって排出することで、チャンバーから反応副生成物を除去することができる。さらに、他の実施態様では、有機アミノジシラン及び酸素含有源を、反応チャンバーに同時に流して、基材表面で反応させて酸化ケイ素を堆積させることができる。

【0069】

10

この実施態様、又は他の実施態様において、本明細書に記載した方法の工程を、様々な順番で実行でき、順次的に又は同時に（例えば、他の1つの工程の少なくとも一部の間に）実行でき、そしてこれらのあらゆる組合せで実行することができると理解される。前駆体及び窒素含有前駆体源ガスを提供するそれぞれの工程を、それらを供給するための時間の持続時間を変えることによって実行して、生成ケイ素含有膜の化学量論的組成を変えることができる。

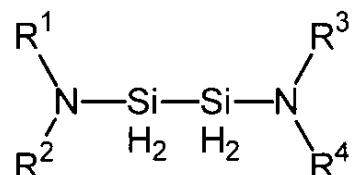
【0070】

本明細書に開示した方法の他の1つの実施態様では、ケイ素及び窒素の両方を含有する膜を、次の工程を含む、ALD堆積法、PEALD堆積法、CCVD堆積法又はPECVD堆積法を用いて形成する：

20

- a. 基材をALD反応器に与える工程；
- b. 上記ALD反応器に、次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程；

【化15】



30

式I

（ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない）；

40

- c. 上記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を、基材に化学吸着させる工程；
- d. 未吸着の上記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を、ページガスを用いてページする工程；
- e. 窒素含有源を、加熱した上記基材上に与えて、上記吸着した少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体と反応させる工程；及び

50

f. 隨意に、あらゆる未反応の窒素含有源をページする工程。

上記方法の特定の態様では、所望の厚みの膜が得られるまで工程 b ~ f を繰り返す。

【0071】

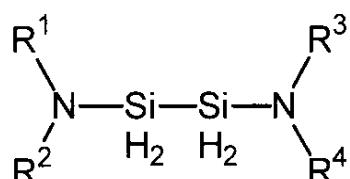
本明細書に開示した方法の他の 1 つの実施態様では、誘電体膜を、次の工程を含む、ALD 堆積法を用いて形成する：

a. 基材を反応器に与える工程；

b. 上記反応器に、次の式 I で表される Si - N 結合、Si - Si 結合、及び Si - H<sub>2</sub> 基を有する少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程；

【化 16】

10



式 I

(ここで、R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup> は、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキニル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> のジアルキルアミノ基、電子求引基、及び C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> は、水素、直鎖又は分岐鎖の C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキニル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> のジアルキルアミノ基、電子求引基、及び C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつ R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup>、R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup>、若しくは R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> のいずれか 1 つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)；

20

c. 上記少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を、基材に化学吸着させる工程

30

；

d. 上記未吸着の少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を、排気する又はページガスを用いてページする工程；

e. 酸素含有源又は窒素源を、加熱した上記基材上に与えて、上記吸着した少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体と反応させる工程；及び

f. 隨意に、あらゆる未反応の酸素含有源又は窒素源をページする工程。

上記方法の特定の態様では、所望の厚みの膜が得られるまで工程 b ~ f を繰り返す。

【0072】

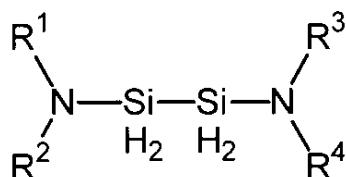
他の 1 つの態様では、次の工程を含む、プラズマ原子層堆積プロセスによってケイ素含有膜を形成するための方法が与えられる：

40

a. 基材を反応器に与える工程；

b. 上記反応器に、次の式 I によって表される Si - N 結合、Si - Si 結合、及び Si - H<sub>2</sub> 基を有する少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体及び酸素を導入する工程：

## 【化17】



式 I

10

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)；

20

- c. 上記反応器を、酸素と共にバージガスでバージする工程；
- d. R F プラズマを適用する工程；
- e. 上記反応器を、バージガスでバージする工程、又は上記反応器を排気して反応副生成物を除去する工程；

ここで、上記膜の所望の厚みが得られるまで、b～eの工程を繰り返す。

## 【0073】

ここに記載した方法に関して、上記の工程は1サイクルを構成し；このサイクルを、ケイ素含有膜の所望の厚みを得るまで繰り返すことができる。この実施態様又は他の実施態様において、本明細書に記載した方法の工程を、様々な順番で実行することができ、順次的に又は同時に（例えば、他の1つの工程の少なくとも一部の間に）実行でき、そしてこれらのあらゆる組合せで実行することができると理解される。前駆体及び酸素含有源又は窒素源を提供するそれぞれの工程を、それらを供給するための時間の持続時間変えることによって実行して、生成するケイ素含有膜の化学量論的組成を変えることができる。ただし、ここでは、利用可能なケイ素に対して、常に酸素を化学量論量よりも少なくて用いる。

30

## 【0074】

多成分のケイ素含有膜に関して、他の前駆体、例えばケイ素含有前駆体、窒素含有前駆体、還元剤及び／又は他の試薬を、反応チャンバーに交互に導入することができる。

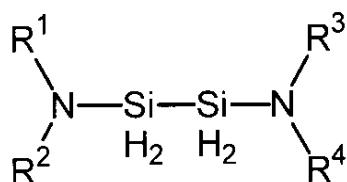
## 【0075】

本明細書に記載した方法のさらなる実施態様では、ケイ素含有膜を、熱CVDプロセスを用いて堆積させる。この実施態様では、この方法は、次のステップを含む：

40

- a. 周囲温度（例えば、25）から約700までの範囲の1点以上の温度に加熱した反応器に、1以上の基材を配置するステップ；
- b. 次の式Iで表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を導入するステップ：

## 【化18】



式 I

10

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)；及び

20

c. 酸素含有源を、上記反応器に同時に与えて、上記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体と少なくとも部分的に反応させ、そして上記1以上の基材にケイ素含有膜を堆積させるステップ。

## 【0076】

このCVD法のある種の実施態様では、上記反応器を、上記堆積プロセスの間に10mTorr～760Torrの範囲の圧力で維持する。ここ記載した方法に関して、上記の工程は1サイクルを構成し；このサイクルを、ケイ素含有膜の所望の厚みを得るまで繰り返すことができる。この実施態様又は他の実施態様において、本明細書に記載した方法の工程を、様々な順番で実行することができ、順次的に又は同時に（例えば、他の1つの工程の少なくとも一部の間に）実行でき、そしてこれらのあらゆる組合せで実行することができると理解される。前駆体及び酸素含有源又は窒素源を提供するそれぞれの工程を、それらを供給するための時間の持続時間を変えることによって実行して、生成するケイ素含有膜の化学量論的組成を変えることができる。ただし、ここでは、利用可能なケイ素に対して、常に酸素を化学量論量よりも少なくして用いる。

30

## 【0077】

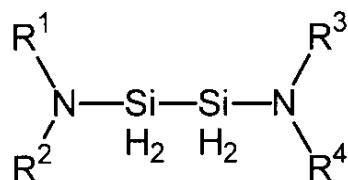
本明細書に記載した方法のさらなる実施態様において、このプロセスは、アモルファシリコン膜又は結晶性シリコン膜を堆積する。この実施態様では、この方法は、次の工程を含む：

a. 1以上の基材を反応器に配置し、これを周囲温度から約700の範囲の1以上の温度に加熱する工程；

40

b. 次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程：

## 【化19】



式I

10

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがこれらの環を形成しない)；

20

c. 還元剤源を上記反応器に与えて、上記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体と少なくとも部分的に反応させて、そしてケイ素含有膜を1以上の基材に堆積させる工程。

これらの実施態様では、還元剤は、水素、水素プラズマ、塩化水素からなる群より選択される。

## 【0078】

このCVD法のある種の実施態様では、上記反応器を、上記堆積プロセスの間に10mTorr～760Torrの範囲の圧力で維持する。ここに記載した方法に関して、上記の工程は1サイクルを構成し；このサイクルを、ケイ素含有膜の所望の厚みを得るまで繰り返すことができる。

30

## 【0079】

多成分のケイ素含有膜に関して、他の前駆体、例えばケイ素含有前駆体、窒素含有前駆体、酸素含有源、窒素含有源、還元剤及び/又は他の試薬を、反応チャンバーに交互に導入することができる。

## 【0080】

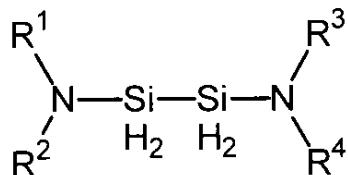
本明細書に記載した方法のさらなる実施態様において、ケイ素含有膜を、熱CVDプロセスを用いて堆積する。この実施態様では、この方法は、次の工程を含む：

a. 1以上の基材を反応器に配置し、これを周囲温度から約700°の範囲の温度に加熱する工程；

40

b. 次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程：

## 【化 2 0】



式 I

10

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)；

20

c. 窒素含有源を、上記反応器に同時に与えて、上記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体と少なくとも部分的に反応させ、そして上記1以上の基材にケイ素含有膜を堆積させるステップ。このCVD法のある種の実施態様では、上記反応器を、上記堆積プロセスの間に10mTorr～760Torrの範囲の圧力で維持する。

## 【0081】

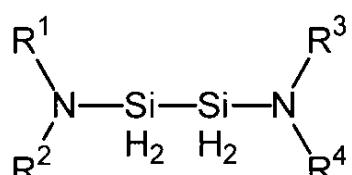
本明細書に記載した方法のさらなる実施態様において、上記の有機アミノジシラン前駆体を用いて、ケイ素含有膜を堆積する。このケイ素含有膜は、アモルファス膜、結晶性シリコン膜又はこれらの組合せである。これらの実施態様では、それらケイ素含有膜を、次の工程を含む、ALD又はサイクリックCVDから選択される堆積方法を用いて形成する：

30

a. 基材を反応器に配置し、これを周囲温度から約700の範囲の温度に加熱する工程；

b. 次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程：

## 【化 2 1】



40

式 I

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール

50

基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)；

c. 還元剤源を上記反応器に与えて、上記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体と少なくとも部分的に反応させて、そしてケイ素含有膜を1以上の基材に堆積させる工程、ここで還元剤は、水素、水素プラズマ、塩化水素からなる群より選択される。

ここに記載した方法に関して、上記の工程は1サイクルを構成し；このサイクルを、ケイ素含有膜の所望の厚みを得るまで繰り返すことができる。上記膜の所望の厚みは、1超、1~10000となることができる。

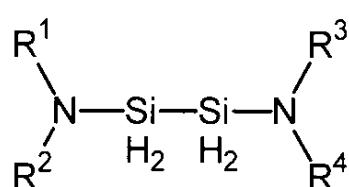
#### 【0082】

他の1つの態様において、アモルファスシリコン膜又は結晶性シリコン膜を、従来のケイ素前駆体よりも低い温度で原子層堆積プロセス又はサイクリック化学気相成長プロセス若しくは化学気相成長プロセスによって堆積する方法が与えられる。この方法は、次の工程を含む：

a. 基材を反応器に与える工程；

b. 上記反応器に、次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程：

#### 【化22】



式I

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)；

c. 上記反応器を、バージガスでバージする工程、

ここで、上記シリコン膜の所望の厚みが得られるまで、工程b及びcを繰り返す。

#### 【0083】

本明細書に記載した式Iの前駆体は、加熱によりH<sub>2</sub>Si：二価基を生成し、これはSi-Si結合を含むオリゴマーの形成を促進することができ、又は基材表面への固定を促進することができると考えられる。それらオリゴマー又は固定されたSiH<sub>2</sub>は、さらにアモルファスシリコン膜を形成することができ、また重要なことに、それらはその後のケイ素膜又は酸化ケイ素膜の堆積用のシード層として機能することができる。

#### 【0084】

特定の実施態様では、本明細書に記載した式Iを有する有機アミノジシラン前駆体を、金属含有膜、例えば限定されないが、金属酸化物膜又は金属窒化物膜のドーパントとして

10

20

30

40

50

用いることもできる。これらの実施態様では、金属含有膜を、ALDプロセス又はCVDプロセス、例えば本明細書に記載したプロセスによって、金属アルコキシド前駆体、金属アミド前駆体又は有機金属前駆体を用いて堆積する。本明細書に開示した方法と共に用いることができる適切な金属アルコキシド前駆体の例としては、限定されないが、第3族～第6族の金属アルコキシド、アルコキシ配位子とアルキル置換したシクロペンタジエニル配位子との両方を有する第3族～第6族の金属錯体、アルコキシ配位子とアルキル置換したピロリル配位子との両方を有する第3族～第6族の金属錯体、アルコキシ配位子とジケトナート配位子との両方を有する第3族～第6族の金属錯体、アルコキシ配位子とケトエステル配位子との両方を有する第3族～第6族の金属錯体が挙げられ；本明細書に開示した方法と共に用いることができる適切な金属アミド前駆体の例としては、限定されないが、テトラキス(ジメチルアミノ)ジルコニウム(TDMAZ)、テトラキス(ジエチルアミノ)ジルコニウム(TDEAZ)、テトラキス(エチルメチルアミノ)ジルコニウム(TEMAZ)、テトラキス(ジメチルアミノ)ハフニウム、(TDMAH)、テトラキス(ジエチルアミノ)ハフニウム(TDEAH)及びテトラキス(エチルメチルアミノ)ハフニウム(TEMAH)、テトラキス(ジメチルアミノ)チタン(TDMAT)、テトラキス(ジエチルアミノ)チタン(TDEAT)、テトラキス(エチルメチルアミノ)チタン(TEMAT)、tert-ブチルイミノトリ(ジエチルアミノ)タンタル(TBTDET)、tert-ブチルイミノトリ(ジメチルアミノ)タンタル(TBTDMT)、tert-ブチルイミノトリ(エチルメチルアミノ)タンタル(TBTEMT)、エチルイミノトリ(ジエチルアミノ)タンタル(EITDET)、エチルイミノトリ(ジメチルアミノ)タンタル(EITDMT)、エチルイミノトリ(エチルメチルアミノ)タンタル(EITEMT)、tert-アミルイミノトリ(ジメチルアミノ)タンタル(TAIMAT)、tert-アミルイミノトリ(ジエチルアミノ)タンタル、ペンタキス(ジメチルアミノ)タンタル、tert-アミルイミノトリ(エチルメチルアミノ)タンタル、ビス(tert-ブチルイミノ)ビス(ジメチルアミノ)タングステン(BTBMW)、ビス(tert-ブチルイミノ)ビス(ジエチルアミノ)タングステン、ビス(tert-ブチルイミノ)ビス(エチルメチルアミノ)タングステン及びこれらの組合せが挙げられる。本明細書に開示した方法と共に用いることができる適切な有機金属前駆体の例としては、限定されないが、第3族金属シクロペンタジエニル又は第3族金属アルキルシクロペンタジエニルが挙げられる。ここで典型的な第3族～第6族金属としては、限定されないが、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Er、Yb、Lu、Ti、Hf、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWが挙げられる。

#### 【0085】

ある種の実施態様では、生成するケイ素含有膜又はコーティングを、堆積後処理、例えば限定されないが、プラズマ処理、化学的処理、紫外線照射、電子線照射、及び/又は膜の1つ以上の特性に影響を与える他の処理にさらすことができる。

#### 【0086】

ある種の実施態様では、本明細書に記載したケイ素含有膜は、6以下の誘電率を有する。これらの実施態様又は他の実施態様では、膜は、約5以下、約4以下又は約3.5以下の誘電率を有する場合がある。しかし、他の誘電率(例えば、より高い値又は低い値)を有する膜を、膜の所望の最終用途に応じて形成できることが想定される。本明細書に記載した有機アミノジシラン前駆体及びプロセスを用いて形成されるケイ素含有膜の例は、式 $Si_xO_yC_zN_vH_w$ を有し、ここで、原子百分率重量%で、Siは約10～約40%の範囲を有し；Oは約0%～約65%の範囲を有し；Cは約0%～約75%又は約0%～約50%の範囲を有し；Nは約0%～約75%又は約0%～約50%の範囲を有し；Hは約0%～約50%の範囲を有し、且つ $x+y+z+v+w=100$ 原子重量%であり、これは例えばXPS又は他の手段で測定される。

#### 【0087】

上述したように、本明細書に記載した方法を用いて、ケイ素含有膜を、基材の少なくとも一部に堆積させることができる。適切な基材の例としては、限定されないが、ケイ素、

10

20

30

40

50

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{OSG}$ 、 $\text{FSG}$ 、炭化ケイ素、水素化した炭化ケイ素、窒化ケイ素、水素化した窒化ケイ素、炭化窒化ケイ素、水素化した炭化窒化ケイ素、窒化ホウ素、反射防止コーティング、フォトレジスト、有機ポリマー、多孔性有機及び無機材料、フレキシブル基材、金属（例えば銅及びアルミニウム）、及び拡散バリア層（例えば限定されないが、 $\text{TiN}$ 、 $\text{Ti(C)N}$ 、 $\text{TaN}$ 、 $\text{Ta(C)N}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{W}$ 又は $\text{WN}$ ）が挙げられる。この膜は、様々な続く処理ステップ、例えば化学機械平坦化（CMP）処理及び異方性エッチング処理と適合する。

【0088】

堆積させた膜は、限定されないが、コンピューターチップ、光学デバイス、磁気情報ストレージ、支持材料又は支持基材へのコーティング、微小電気機械素子（MEMS）、ナノ電気機械素子、薄膜トランジスター（TFT）、発光ダイオード（LED）、有機発光ダイオード（OLED）、IGZO及び液晶ディスプレイ（LCD）を含む用途を有する。

10

【0089】

次の実施例は、有機アミノジシラン前駆体の調製方法と共に、本明細書に記載した堆積させたケイ素含有膜の調製方法を例証し、決して限定することを意図していない。

【実施例】

【0090】

例1：1,2-ビス（ジ-sec-ブチルアミノ）ジシランの合成

機械的攪拌器、コンデンサー、及び添加ロートを備えた3つ口丸底フラスコにおいて、1当量の1,2-ジクロロジシランのヘキサン溶液を、コールドバスを用いて-10℃に冷却した。攪拌しながら、4当量のジ-sec-ブチルアミンを、添加ロートから滴下して加えた。添加が完了した後に、反応混合物を室温まで温めた。この反応混合物を室温で2時間攪拌して、続いて濾過を行った。溶媒のヘキサンを濾液から蒸溜によって除去した。生成物である1,2-ビス（ジ-sec-ブチルアミノ）ジシランを、減圧蒸留によって得た。ガスクロマトグラフィ（GC）は、生成物が99%超の純度の1,2-ビス（ジ-sec-ブチルアミノ）ジシランであることを示した。

20

【0091】

例2：1,2-ビス（シス-2,6-ジメチルピペリジノ）ジシランの合成

機械的攪拌器、コンデンサー、及び添加ロートを備えた3つ口丸底フラスコにおいて、1当量の1,2-ジクロロジシランのヘキサン溶液を、コールドバスを用いて-10℃に冷却した。攪拌しながら、4当量のシス-2,6-ジメチルピペリジンを、添加ロートから滴下して加えた。添加が完了した後に、反応混合物を室温まで温めた。この反応混合物を室温で2時間攪拌して、続いて濾過を行った。溶媒のヘキサンを濾液から蒸溜によって除去した。生成物である1,2-ビス（シス-2,6-ジメチルピペリジノ）ジシランを、減圧蒸留によって得た。ガスクロマトグラフィ（GC）は、生成物が99%超の純度の1,2-ビス（シス-2,6-ジメチルピペリジノ）ジシランであることを示した。

30

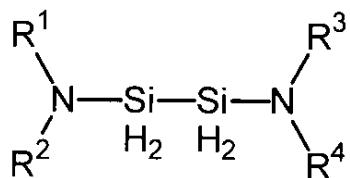
本発明の態様として、以下の態様を挙げることができる：

《態様1》

次の式Iによって表される $\text{Si}-\text{N}$ 結合、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合、及び $\text{Si}-\text{H}_2$ 基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体：

40

【化1】



式 I

10

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない；ただし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>かつR<sup>4</sup>が、イソ-プロピル基とはならない)。

20

## 《態様2》

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基から選択され、かつ結合して環を形成している、態様1に記載の有機アミノジシラン前駆体。

## 《態様3》

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、同じであるが、メチル、エチル又はイソプロピルではない、態様1に記載の有機アミノジシラン前駆体。

## 《態様4》

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が異なっている、態様1に記載の有機アミノジシラン前駆体。

30

## 《態様5》

1,2-ビス(ジ-sec-ブチルアミノ)ジシラン、フェニルエチルアミノジシラン、1-(ジ-イソ-プロピルアミノ)-2-(2,6-ジメチルピペリジノ)ジシラン、1,2-ビス(2,6-ジメチルピペリジノ)ジシラン、及び1,2-ビス(ピロリジノジシラン)ジシランからなる群より選択される少なくとも1種を含む、態様1に記載の有機アミノジシラン前駆体。

## 《態様6》

1,2-ビス(ジ-sec-ブチルアミノ)ジシランを含む、態様5に記載の有機アミノジシラン前駆体。

40

## 《態様7》

フェニルエチルアミノジシランを含む、態様5に記載の有機アミノジシラン前駆体。

## 《態様8》

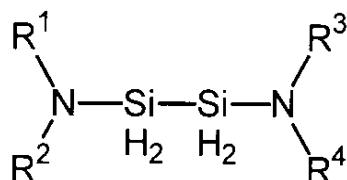
1,2-ビス(2,6-ジメチルピペリジノ)ジシランを含む、態様5に記載の有機アミノジシラン前駆体。

## 《態様9》

次の(a)及び(b)を含む組成物：

(a)次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体：

【化2】



式 I

10

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがこれらの環を形成しない)；及び

20

(b)前記有機アミノジシランの沸点との差が40以下である沸点を有する溶媒。

《態様10》

1,2-ビス(ジ-イソ-プロピルアミノ)ジシラン、1,2-ビス(ジ-sec-ブチルアミノ)ジシラン、1,2-ビス(2,6-ジメチルピベリジノ)ジシラン及び1,2-ビス(ピロリジノジシラン)ジシランからなる群より選択される1種を含む、態様9に記載の有機アミノジシラン前駆体。

《態様11》

エーテル、第三級アミン、アルキル炭化水素、芳香族炭化水素、及び第三級アミノエーテルからなる群より選択される少なくとも1種を含む、態様9に記載の溶媒。

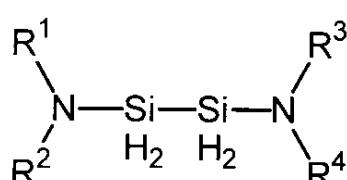
30

《態様12》

次の工程を含む、化学気相成長プロセス及び原子層堆積プロセスから選択される堆積プロセスによって、基材の少なくとも1つの表面にケイ素含有膜を形成する方法：

反応チャンバーに前記基材の前記少なくとも1つの表面を与える工程；及び  
次の式Iで表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程：

【化3】



式 I

40

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基

50

、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない。)。

c. 窒素含有源を前記反応器に導入する工程であって、前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体と、前記窒素含有源とを反応させて、前記ケイ素含有膜を前記少なくとも1つの表面に与える工程。

《態様13》

前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体が、1,2-ビス(ジ-イソ-プロピルアミノ)ジシラン、1,2-ビス(ジ-sec-ブチルアミノ)ジシラン、1,2-ビス(ピロリジノジシラン)ジシラン、及び1,2-ビス(2,6-ジメチルピペリジノ)ジシランからなる群より選択される、態様12に記載の方法。

《態様14》

前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体が、1,2-ビス(ジ-イソ-プロピルアミノ)ジシランを含む、態様12に記載の方法。

《態様15》

前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体が、1,2-ビス(ジ-sec-ブチルアミノ)ジシランを含む、態様13に記載の方法。

《態様16》

前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体が、1,2-ビス(2,6-ジメチルピペリジノ)ジシランを含む、態様13に記載の方法。

《態様17》

前記窒素含有源が、アンモニア、ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン、ジアルキルヒドラジン、窒素、窒素/水素、アンモニアプラズマ、窒素プラズマ、窒素/水素プラズマ及びこれらの混合物からなる群より選択される、態様12に記載の方法。

《態様18》

前記ケイ素含有膜が、窒化ケイ素及び炭窒化ケイ素からなる群より選択される、態様12に記載の方法。

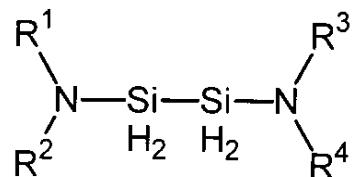
《態様19》

次の工程を含む、原子層堆積(ALD)の堆積プロセスによってケイ素含有膜を形成する方法：

a. 基材をALD反応器に与える工程；

b. 前記ALD反応器に、次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を与える工程：

【化4】



式I

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基

10

20

30

40

50

、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない）

c. 前記ALD反応器を、不活性ガスを用いてバージする工程；

d. 前記ALD反応器に、窒素含有源を与える工程；及び

e. 前記ALD反応器を、不活性ガスを用いてバージする工程、

ここで、所望の厚みの前記ケイ素含有膜が得られるまで、工程b～eを繰り返す。

10

#### 《態様20》

前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体が、1,2-ビス(ジ-イソ-プロピルアミノ)ジシラン、1,2-ビス(ジ-sec-ブチルアミノ)ジシラン、1,2-ビス(ピロリジノジシラン)ジシラン、及び1,2-ビス(2,6-ジメチルピペリジノ)ジシランからなる群より選択される、態様19に記載の方法。

#### 《態様21》

前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体が、1,2-ビス(ジ-イソ-プロピルアミノ)ジシランを含む、態様20に記載の方法。

#### 《態様22》

前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体が、1,2-ビス(ジ-sec-ブチルアミノ)ジシランを含む、態様20に記載の方法。

20

#### 《態様23》

前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体が、1,2-ビス(2,6-ジメチルピペリジノ)ジシランを含む、態様20に記載の方法。

#### 《態様24》

前記窒素含有源が、アンモニア、ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン、ジアルキルヒドラジン、窒素、窒素／水素、アンモニアプラズマ、窒素プラズマ、窒素／水素プラズマ及びこれらの混合物からなる群より選択される、態様19に記載の方法。

#### 《態様25》

前記ケイ素含有膜が、窒化ケイ素及び炭窒化ケイ素からなる群より選択される、態様19に記載の方法。

30

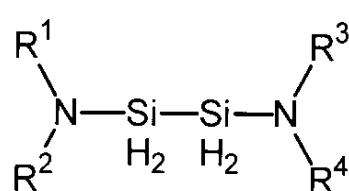
#### 《態様26》

次の工程を含む、プラズマ原子層堆積(PEALD)プロセスを用いて、基材の少なくとも1つの表面にケイ素含有膜を形成するための方法：

a. 基材をALD反応器に与える工程；

b. 前記ALD反応器に、次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を与える工程：

#### 【化5】



式I

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～

50

～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない）；

c. 前記ALD反応器を、不活性ガスでバージする工程；

d. プラズマ窒素含有源を、前記ALD反応器に与える工程；及び

e. 前記ALD反応器を、不活性ガスでバージする工程、

又は上記反応器を排気して反応副生成物を除去する工程；

ここで、所望の厚みの前記ケイ素含有膜が得られるまで、工程b～eを繰り返す。

《態様27》

前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体が、1,2-ビス(ジ-イソ-プロピルアミノ)ジシラン、1,2-ビス(ジ-sec-ブチルアミノ)ジシラン、1,2-ビス(ピロリジノジシラン)ジシラン、及び1,2-ビス(2,6-ジメチルピペリジノ)ジシランからなる群より選択される、態様26に記載の方法。

《態様28》

前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体が、1,2-ビス(ジ-イソ-プロピルアミノ)ジシランを含む、態様27に記載の方法。

《態様29》

前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体が、1,2-ビス(ジ-sec-ブチルアミノ)ジシランを含む、態様27に記載の方法。

《態様30》

前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体が、1,2-ビス(2,6-ジメチルピペリジノ)ジシランを含む、態様27に記載の方法。

《態様31》

前記窒素含有源が、アンモニア、ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン、ジアルキルヒドラジン、窒素、窒素／水素、アンモニアプラズマ、窒素プラズマ、窒素／水素プラズマ及びこれらの混合物からなる群より選択される、態様26に記載の方法。

《態様32》

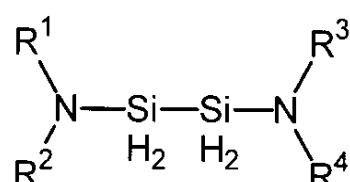
前記ケイ素含有膜が、窒化ケイ素及び炭窒化ケイ素からなる群より選択される、態様26に記載の方法。

《態様33》

次の工程を含む、基材に酸化ケイ素膜を形成する方法：

前記基材に前記酸化ケイ素膜を形成するために、気相成長プロセスにおいて、次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を含む前駆体を、酸素含有源と反応させる工程：

【化6】



式I

10

20

30

40

50

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)。

10

## 《態様34》

前記気相成長が、化学気相成長、低圧気相成長、プラズマ化学気相成長、サイクリック化学気相成長、プラズマサイクリック化学気相成長、原子層堆積、及びプラズマ原子層堆積から選択される少なくとも1つからなる群より選択される少なくとも1つである、態様33に記載の方法。

## 《態様35》

前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体が、1,2-ビス(ジ-イソ-プロピルアミノ)ジシラン、1,2-ビス(ジ-sec-ブチルアミノ)ジシラン、1,2-ビス(ピロリジノジシラン)ジシラン、及び1,2-ビス(2,6-ジメチルピペリジノ)ジシランからなる群より選択される、態様33に記載の方法。

20

## 《態様36》

前記反応工程を、200以下の温度で行う、態様33に記載の方法。

## 《態様37》

前記反応工程を、100以下の温度で行う、態様33に記載の方法。

## 《態様38》

前記反応工程を、50以下の温度で行う、態様33に記載の方法。

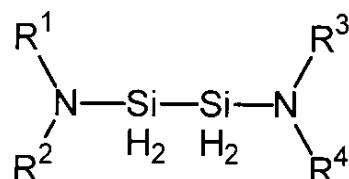
## 《態様39》

次の工程を含む、基材に酸化ケイ素膜を形成する方法：

次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を含む組成物から、気相成長によって、前記基材に前記酸化ケイ素膜を形成する工程：

30

## 【化7】



式I

40

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)。

50

環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)、

ここで、前記気相成長は、化学気相成長、低圧気相成長、プラズマ化学気相成長、サイクリック化学気相成長、プラズマサイクリック化学気相成長、原子層堆積、及びプラズマ原子層堆積からなる群より選択される少なくとも1つである。

《態様40》

前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体が、1,2-ビス(ジ-イソ-プロピルアミノ)ジシラン、1,2-ビス(ジ-sec-ブチルアミノ)ジシラン、1,2-ビス(ピロリジノジシラン)ジシラン、及び1,2-ビス(2,6-ジメチルピペリジノ)ジシランからなる群より選択される、態様39に記載の方法。

10

《態様41》

前記反応工程を、200以下の温度で行う、態様39に記載の方法。

《態様42》

前記反応工程を、100以下の温度で行う、態様39に記載の方法。

《態様43》

前記反応工程を、50以下の温度で行う、態様39に記載の方法。

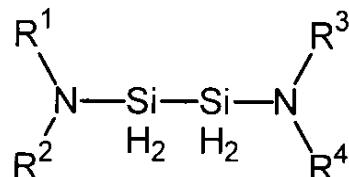
《態様44》

次の工程を含む、基材に酸化ケイ素膜を形成する方法：

次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を反応器に導入する工程：

20

【化8】



式I

30

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)；及び

40

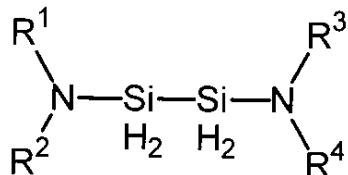
少なくとも1種の酸素含有源を前記反応器に導入し、前記少なくとも1種の酸素含有源と前記有機アミノジシランとを反応させて、前記基材に前記酸化ケイ素膜を与える工程。

《態様45》

次の工程を含む、厚みを有する酸化ケイ素膜を基材に形成する方法：

a. 次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程：

【化9】



式 I

10

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)；

20

b. 前記基材に、前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を化学吸着させる工程；

c. 未反応の前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体を、パージガスを用いてパージする工程；

d. 酸素源を、加熱した前記基材上の前記有機アミノジシラン前駆体に与えて、前記吸着されている少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体と反応させる工程；及び

e. 隨意に、あらゆる未反応の酸素含有源をパージする工程。

## 《態様46》

前記厚みのフィルムが得られるまで、工程a～d及び隨意の工程eを繰り返す、態様45に記載の方法。

30

## 《態様47》

前記少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体が、1,2-ビス(ジ-イソ-プロピルアミノ)ジシラン、1,2-ビス(ジ-sec-ブチルアミノ)ジシラン、1,2-ビス(ピロリジノジシラン)ジシラン、及び1,2-ビス(2,6-ジメチルピペリジノ)ジシランからなる群より選択される、態様45に記載の方法。

## 《態様48》

前記反応工程を、200以下の温度で行う、態様45に記載の方法。

## 《態様49》

前記反応工程を、100以下の温度で行う、態様48に記載の方法。

## 《態様50》

前記反応工程を、50以下の温度で行う、態様48に記載の方法。

40

## 《態様51》

原子層堆積プロセスである、態様45に記載の方法。

## 《態様52》

プラズマサイクリック化学気相成長プロセスである、態様45に記載の方法。

## 《態様53》

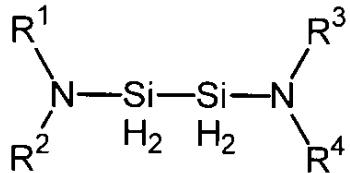
以下の工程を含む、ALD堆積プロセス又はサイクリックCVD堆積プロセスから選択される堆積法を用いて、ケイ素含有膜を形成する方法：

a. 基材を反応器に配置し、これを約25から約700の範囲の1以上の温度に加熱する工程；

50

b. 次の式 I によって表される Si - N 結合、Si - Si 結合、及び Si - H<sub>2</sub> 基を有する少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程：

【化 10】



10

式 I

(ここで、R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup> は、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキニル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> のジアルキルアミノ基、電子求引基、及び C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> は、水素、直鎖又は分岐鎖の C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキニル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> のジアルキルアミノ基、電子求引基、及び C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつ R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup>、R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup>、若しくは R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> のいずれか 1 つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがこれらの環を形成しない)；

c. 未反応の前記少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を、パージガスを用いてパージする工程；

d. 隨意に、あらゆる未反応の還元剤をパージする工程、  
ここで、所望の厚みの前記ケイ素含有膜が得られるまで、工程 b ~ c を繰り返す。

《態様 5 4》

前記還元剤は、水素、水素プラズマ、及び塩化水素からなる群より選択される少なくとも 1 種である、態様 5 3 に記載の方法。

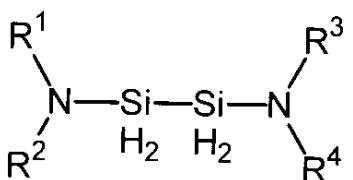
《態様 5 5》

以下の工程を含む、原子層堆積、サイクリック化学気相成長、及び化学気相成長から選択される堆積プロセスを用いて、シリコン膜を堆積する方法：

a. 反応器に基材を与える工程；

b. 前記反応器に、次の式 I によって表される Si - N 結合、Si - Si 結合、及び Si - H<sub>2</sub> 基を有する少なくとも 1 種の有機アミノジシラン前駆体を導入する工程：

【化 11】



30

式 I

(ここで、R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup> は、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキニル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> のジアルキルアミノ基、電子求引基、及び C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> は、水素、直鎖又は分岐鎖の C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキニル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> のジアルキルアミノ基、電子求引基、及び C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつ R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup>、R<sup>1</sup> 及び R<sup>3</sup>、若しくは R<sup>2</sup> 及び R<sup>4</sup> のいずれか 1 つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがこれらの環を形成しない)；

50

キニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)；

c. 隨意に、バージガスを用いて前記反応器をバージする、又は前記反応器を排気する工程、

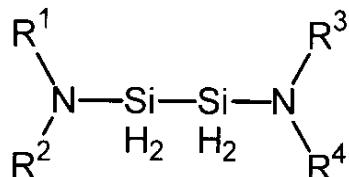
ここで、所望の厚みの前記シリコン膜が得られるまで、工程b～cを繰り返す。

《態様56》

以下を含有する、ケイ素含有膜の堆積のための前駆体を提供するために用いられる容器：

次の式Iによって表されるSi-N結合、Si-Si結合、及びSi-H<sub>2</sub>基を有する少なくとも1種の有機アミノジシラン前駆体：

【化12】



10

20

式I

(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>は、水素、直鎖又は分岐鎖のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>のアルキル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>のアルキニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のジアルキルアミノ基、電子求引基、及びC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>のアリール基からそれぞれ独立して選択され；かつR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>、若しくはR<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>のいずれか1つ又は全ては、共に結合して置換若しくは非置換の芳香環、又は置換若しくは非置換の脂肪族環から選択される環を形成し、又はこれら全てがそれらの環を形成しない)；

ここで、前記前駆体の純度は、約98%以上である。

《態様57》

ステンレス鋼で構成されている、態様56に記載の容器。

30

## フロントページの続き

(74)代理人 100077517  
弁理士 石田 敬

(74)代理人 100087413  
弁理士 古賀 哲次

(74)代理人 100128495  
弁理士 出野 知

(74)代理人 100123593  
弁理士 關根 宣夫

(74)代理人 100170874  
弁理士 塩川 和哉

(72)発明者 マンチャオ シャオ  
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92130, サンディエゴ カバロス プレイス 5534

(72)発明者 シンチャン レイ  
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92081, ビスタ, チェリーウッド 1928

(72)発明者 ダニエル ピー. スペンス  
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92008, カールスバッド, ホスプ ウェイ 2334 ナンバー311

(72)発明者 ハリピン チャンドラ  
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92081, ビスタ, アンドーラ コート 1415

(72)発明者 マーク レオナルド オニール  
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92078, サンマルコス, ホルムグローブ ドライブ 1296

審査官 境 周一

(56)参考文献 特表2008-547200 (JP, A)  
特開2006-310865 (JP, A)  
特表2006-517517 (JP, A)  
特表2011-511881 (JP, A)  
特表2007-509836 (JP, A)  
特開2008-074847 (JP, A)  
特開2000-195801 (JP, A)  
特開平11-147889 (JP, A)  
特開2003-075234 (JP, A)  
特表2008-514605 (JP, A)  
MARCUS SOLDNER (他2名), 1,2-Disilanediyl Bis(triflate), F3CS03-SiH2SiH2-03SCF3, as the Key Intermediate for a Facile Preparation of Open-Chain and Cyclic 1,1- and 1,2-Diaminodisilanes, INORGANIC CHEMISTRY, 1997年 4月23日, Vol.36, No.9, p.1758-1763, ISSN: 0020-1669

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 L 21/00 - 21/98  
C 23 C 14/00 - 16/56