



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0087522
(43) 공개일자 2025년06월16일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/21 (2006.01) C23C 16/34 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07F 7/21 (2013.01)
C23C 16/345 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2025-7008130
(22) 출원일자(국제) 2023년10월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년03월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/036524
(87) 국제공개번호 WO 2024/080237
국제공개일자 2024년04월18일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2022-163442 2022년10월11일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
스미토모 세이카 가부시카이가이샤
일본 효고켄 가코군 하리마초 미야니시 346반치노 1</p> <p>(72) 발명자
다이라 겐키
일본 효고켄 가코군 하리마초 미야니시 346반치노 1 스미토모 세이카 가부시카이가이샤 내
우에노 요시히데
일본 효고켄 가코군 하리마초 미야니시 346반치노 1 스미토모 세이카 가부시카이가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
제일특허법인(유)</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 12 항

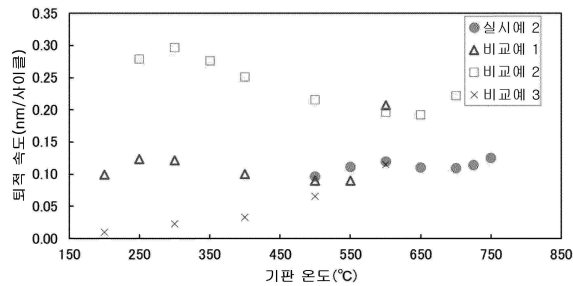
(54) 발명의 명칭 실리콘 함유막 전구체, 실리콘 함유막 형성용의 조성물, 황 함유 실록세인의 제조 방법, 및 실리콘 함유막의 제조 방법

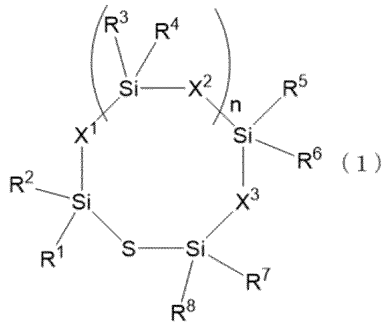
(57) 요약

식(1):

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2





[식(1) 중, R^1 - R^8 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 2~5의 알켄일기, 탄소수 2~5의 알킨일기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기이며, R^1 - R^8 은 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고, X^1 - X^3 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 산소 원자 또는 황 원자이고, n은 0~2의 정수이다.]로 표시되는, 황 함유 실록세인에 의해, 실리콘 함유막의 형성에 있어서, 고온 조건에서도 원자층 퇴적(ALD)법에 의한 성막을 가능하게 하는 실리콘 함유막 전구체로서 이용 가능한 실록세인 화합물을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C23C 16/401 (2013.01)

C23C 16/45553 (2013.01)

H01L 21/02164 (2013.01)

H01L 21/0217 (2013.01)

H01L 21/02216 (2013.01)

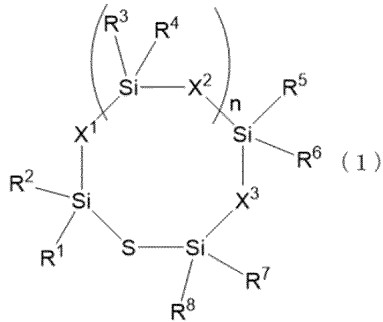
H01L 21/0228 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

식(1):



[식(1) 중,

R¹-R⁸은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 2~5의 알켄일기, 탄소수 2~5의 알킨일기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기이며, R¹-R⁸은 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고,

X¹-X³은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 산소 원자 또는 황 원자이고,

n은 0~2의 정수이다.]

로 표시되는 황 함유 실록세인을 포함하는, 실리콘 함유막 전구체.

청구항 2

제1항에 있어서,

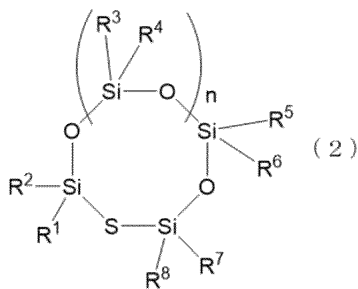
X¹-X³이 산소 원자인, 실리콘 함유막 전구체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 황 함유 실록세인이

식(2):



[식(2) 중,

R¹-R⁸은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기이며,

n은 0~2의 정수이다.]

로 표시되는, 실리콘 함유막 전구체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

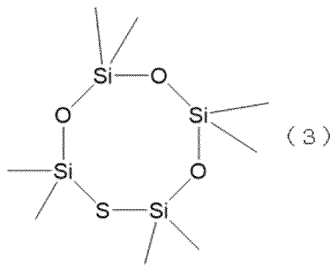
$R^1 \sim R^8$ 이, 각 출현에 있어서 독립적으로, 탄소수 1~5의 알킬기인, 실리콘 함유막 전구체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 황 함유 실록세인이

식(3):



으로 표시되는, 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인인, 실리콘 함유막 전구체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 실리콘 함유막이 화학 기상 성장에 의해 형성되는, 실리콘 함유막 전구체.

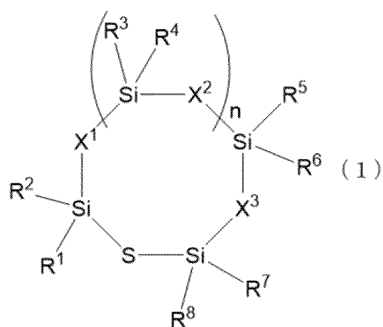
청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 실리콘 함유막이 원자층 퇴적법에 의해 형성되는, 실리콘 함유막 전구체.

청구항 8

식(1):



[식(1) 중,

$R^1 \sim R^8$ 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 2~5의 알켄일기, 탄소수 2~5의 알킨일기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기이며, $R^1 \sim R^8$ 은 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고,

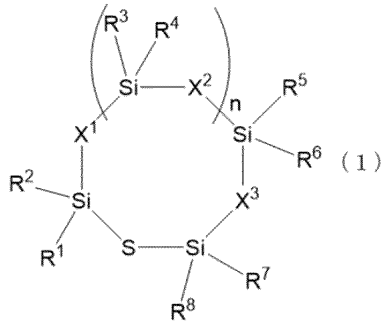
X^1-X^3 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 산소 원자 또는 황 원자이고,

n 은 0~2의 정수이다.]

로 표시되는 황 함유 실록세인을 포함하는, 실리콘 함유막 형성용의 조성물.

청구항 9

식(1):



[식(1) 중,

R^1-R^8 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 2~5의 알켄일기, 탄소수 2~5의 알킨일기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기이며, R^1-R^8 은 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고,

X^1-X^3 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 산소 원자 또는 황 원자이고,

n 은 0~2의 정수이다.]

로 표시되는 황 함유 실록세인의 제조 방법으로서,

- (a) 원료 실록세인으로부터 상기 황 함유 실록세인을 합성하는 공정; 및
- (b) 증류에 의해 상기 황 함유 실록세인을 단리하는 증류 공정을 포함하는, 황 함유 실록세인의 제조 방법.

청구항 10

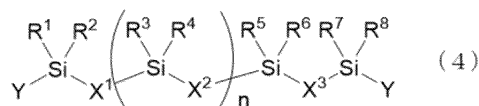
제9항에 있어서,

공정(a)에 있어서, 상기 원료 실록세인과 황화제를 반응시켜 상기 황 함유 실록세인을 합성하는, 황 함유 실록세인의 제조 방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 원료 실록세인이 아래 식(4):



[식(4) 중,

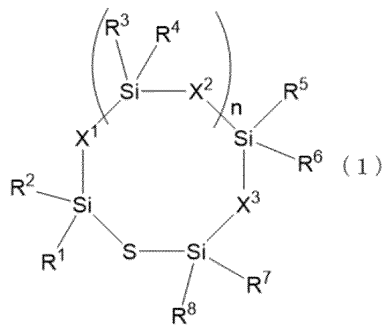
R^1-R^8 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 2~5의 알켄일기, 탄소수 2~5의 알킨일기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기이며, R^1-R^8 은 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고,

$X^1\sim X^3$ 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 산소 원자 또는 황 원자이고,
 Y 는 수소 원자 또는 할로젠 원자이며,
 n 은 0~2의 정수이다.]

로 표시되는, 황 함유 실록세인의 제조 방법.

청구항 12

식(1):



[식(1) 중,

$R^1\sim R^8$ 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 2~5의 알켄일기, 탄소수 2~5의 알킨일기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기이며, $R^1\sim R^8$ 은 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고,

$X^1\sim X^3$ 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 산소 원자 또는 황 원자이고,
 n 은 0~2의 정수이다.]

로 표시되는 황 함유 실록세인을 이용하는, 실리콘 함유막의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시의 기술 분야는, 황 함유 실록세인, 및 당해 화합물을 이용하는 실리콘 함유막의 제조 방법 등에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 디바이스의 제작에 있어서, 실리콘 함유 박막은, 다양한 증착 공정에 의해 실리콘막, 실리콘 산화막, 실리콘 질화막, 실리콘 탄질화막, 및 실리콘 옥시질화막 등의 여러 가지 형태의 박막으로 제조되고 있고, 다양한 분야에서 응용되고 있다. 그 중에서도 실리콘 산화막 및 실리콘 질화막은, 매우 우수한 차단 특성 및 내산화성을 갖기 때문에, 장치의 제작에 있어서 절연막, 금속간 유전 물질, 시드층, 스페이서, 하드 마스크, 트렌치 아이솔레이션, 확산 방지막, 에칭 정지층, 및 보호막층으로서 기능한다.

[0003] 근년에는 소자의 미세화, 어스펙트비의 증가, 및 소자 재료의 다양화에 수반하여, 균일한 막 형성이 가능한 원자층 퇴적(ALD)법으로 성막하는 기술이 요구되고 있다. 또한, 근년에는 불순물이 적고 전기 특성이 우수한 고품질인 막의 수요가 있다. 고품질인 막을 형성하기 위한 해결책의 하나로써, 500℃ 이상의 고온에서 성막하는 방법이 주목받고 있다. 그러나, 종래의 성막 재료에서는 고온에서 분해되어, 원자층 퇴적(ALD)법으로의 성막이 곤란해지는 경우가 많다. 분해가 생기면 성막의 자기 제어가 어렵기 때문에, 균일한 막의 형성이 곤란해져, 미세화 등에 수반하는 고어스펙트비의 성막을 실현할 수 없을 가능성이 있다. 이 때문에, 고온 조건에서도 분해되지 않아 ALD법으로 성막할 수 있는 재료가 요구되고 있다.

[0004] 종래의 성막 재료의 일례로서, 특허문헌 1에서는 원자층 퇴적(ALD)법으로, 실리콘원으로서 아미노실레인 화합물인 비스다이에틸아미노실레인(BDEAS)을 이용하는 것에 의해, 균일한 실리콘 산화막을 형성하는 방법이 제안되어

있다.

[0005] 특허문헌 2에서는 실리콘원으로서 아미노실레인 화합물인 2-다이메틸아미노-2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인을 사용하는 것에 의해, 원자층 퇴적(ALD)법으로 균일한 실리콘 산화막을 높은 퇴적 속도로 형성하는 방법이 제안되어 있다.

[0006] 또한, 특허문헌 3에서는 원자층 퇴적(ALD)법으로, 실리콘원으로서 아미노실레인 화합물인 다이메틸아미노트라이메틸실레인(DMATMS)을 이용하는 것에 의해, 균일한 실리콘 산화막을 고온에서 형성하는 방법이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허공표 2008-533731

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2018-154615

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2020-038978

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 비스다이에틸아미노실레인은 200~400℃에서, 특허문헌 2에 기재된 2-다이메틸아미노-2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인은 100~300℃에서 각각 원자층 퇴적(ALD)법으로 실리콘 산화막을 형성 가능하지만, 그 온도 범위는 저온이며, 500℃ 이상과 같은 고온에서 성막하는 경우는 성막 재료가 분해되어 균일하게 성막할 수 없을 우려가 있다. 또한, 특허문헌 3에 기재된 다이메틸아미노트라이메틸실레인은, 특허문헌 1에 기재된 비스다이에틸아미노실레인이나 특허문헌 2에 기재된 2-다이메틸아미노-2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인보다도 고온인 500~650℃에서 ALD법으로 실리콘 산화막을 형성 가능하지만, 고온 조건이 아직 충분하다고는 말하기 어렵다.

[0009] 본 개시는, 이와 같은 사정 하에서 생각해 낸 것으로서, 실리콘 함유막의 형성에 있어서, 고온 조건에서도 원자층 퇴적(ALD)법에 의한 성막이 가능한 신규 실리콘 함유막 전구체로서 이용 가능한 실록세인 화합물을 제공하는 것을 주된 과제로 한다.

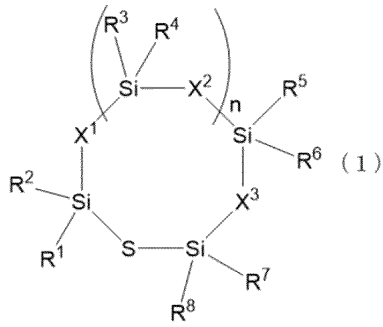
과제의 해결 수단

[0010] 종래, 실리콘 원자에 대해서 아미노기가 결합한 아미노실레인 화합물을 실리콘 함유막 형성용의 전구체(실리콘 함유막 전구체)로 하는 것이 일반적이었지만, 본 발명자들은 예의 검토의 결과, 원하는 효과를 얻기 위해서는 실리콘 원자에 대해서 황 원자가 결합한 싸이오실레인 화합물을 실리콘 함유막 전구체로서 이용하는 것이 유용한 것을 발견했다. 특히, 실록세인 구조(-Si-O-)의 실리콘 원자에 대해서 황 원자가 결합한 특성의 화합물을 실리콘 함유막 전구체로 함으로써, 보다 고온 조건에서 원자층 퇴적(ALD)법에 의한 막 형성을 실현할 수 있는 것을 발견하여, 본 개시를 완성시키기에 이르렀다.

[0011] 본 개시에 있어서의 실시형태의 일례는 다음과 같다.

[0012] [항 1]

[0013] 식(1):



[0014]

[0015] [식(1) 중,

[0016] R¹-R⁸은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 2~5의 알켄일기, 탄소수 2~5의 알킨일기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기이며, R¹-R⁸은 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고,

[0017] X¹-X³은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 산소 원자 또는 황 원자이고,

[0018] n은 0~2의 정수이다.]

[0019] 로 표시되는 황 함유 실록세인을 포함하는, 실리콘 함유막 전구체.

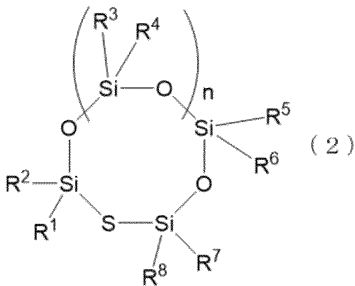
[0020] [항 2]

[0021] X¹-X³이 산소 원자인, 항 1에 기재된 실리콘 함유막 전구체.

[0022] [항 3]

[0023] 상기 황 함유 실록세인이

[0024] 식(2):



[0025]

[0026] [식(2) 중,

[0027] R¹-R⁸은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기이며,

[0028] n은 0~2의 정수이다.]

[0029] 로 표시되는, 항 1 또는 2에 기재된 실리콘 함유막 전구체.

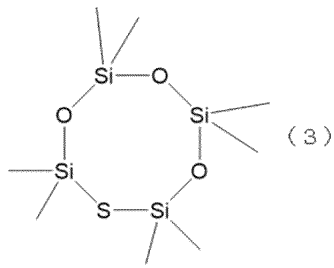
[0030] [항 4]

[0031] R¹-R⁸이, 각 출현에 있어서 독립적으로, 탄소수 1~5의 알킬기인, 항 1~3 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 함유막 전구체.

[0032] [항 5]

[0033] 상기 황 함유 실록세인이

[0034] 식(3):



[0035]

[0036] 으로 표시되는, 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인인, 항 1~4 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 함유막 전구체.

[0037] [항 6]

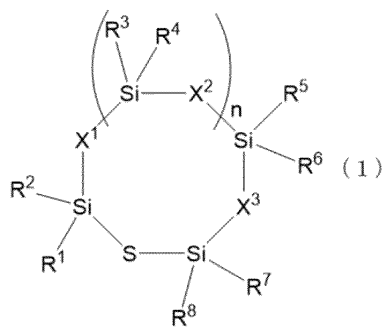
[0038] 상기 실리콘 함유막이 화학 기상 성장에 의해 형성되는, 항 1~5 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 함유막 전구체.

[0039] [항 7]

[0040] 상기 실리콘 함유막이 원자층 퇴적법에 의해 형성되는, 항 1~6 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 함유막 전구체.

[0041] [항 8]

[0042] 식(1):



[0043]

[0044] [식(1) 중,

[0045] R^1 - R^8 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 2~5의 알켄일기, 탄소수 2~5의 알킨일기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기이며, R^1 - R^8 은 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고,

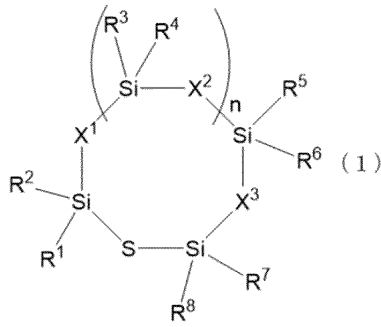
[0046] X^1 - X^3 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 산소 원자 또는 황 원자이고,

[0047] n은 0~2의 정수이다.]

[0048] 로 표시되는 황 함유 실록세인을 포함하는, 실리콘 함유막 형성용의 조성물.

[0049] [항 9]

[0050] 식(1):



[0051]

[0052] [식(1) 중,

[0053] R^1 - R^8 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 2~5의 알켄일기, 탄소수 2~5의 알킨일기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기이며, R^1 - R^8 은 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고,

[0054] X^1 - X^3 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 산소 원자 또는 황 원자이고,

[0055] n 은 0~2의 정수이다.]

[0056] 로 표시되는 황 함유 실록세인의 제조 방법으로서,

[0057] (a) 원료 실록세인으로부터 상기 황 함유 실록세인을 합성하는 공정; 및

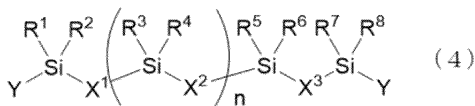
[0058] (b) 증류에 의해 상기 황 함유 실록세인을 단리하는 증류 공정을 포함하는, 황 함유 실록세인의 제조 방법.

[0059] [항 10]

[0060] 공정(a)에 있어서, 상기 원료 실록세인과 황화제를 반응시켜 상기 황 함유 실록세인을 합성하는, 항 9에 기재된 황 함유 실록세인의 제조 방법.

[0061] [항 11]

[0062] 상기 원료 실록세인이 아래 식(4):



[0063]

[0064] [식(4) 중,

[0065] R^1 - R^8 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 2~5의 알켄일기, 탄소수 2~5의 알킨일기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기이며, R^1 - R^8 은 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고,

[0066] X^1 - X^3 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 산소 원자 또는 황 원자이고,

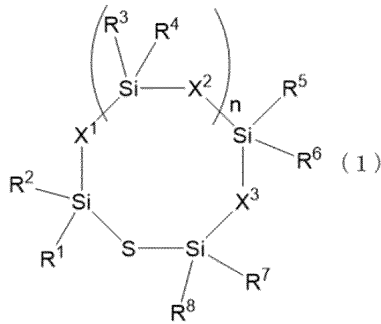
[0067] Y 는 수소 원자 또는 할로젠 원자이며,

[0068] n 은 0~2의 정수이다.]

[0069] 로 표시되는, 항 9 또는 10에 기재된 황 함유 실록세인의 제조 방법.

[0070] [항 12]

[0071] 식(1):



[0072]

[0073] [식(1) 중,

[0074] R^1 - R^8 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 2~5의 알켄일기, 탄소수 2~5의 알킨일기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기이며, R^1 - R^8 은 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고,

[0075] X^1 - X^3 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 산소 원자 또는 황 원자이고,

[0076] n 은 0~2의 정수이다.]

[0077] 로 표시되는 황 함유 실록세인을 이용하는, 실리콘 함유막의 제조 방법.

발명의 효과

[0078] 본 개시에 의하면, 특정의 황 원자를 갖는 실록세인 화합물을 실리콘 함유막 전구체로서 사용함으로써, 보다 고온 조건에서 ALD법에 의해 균일하고 양질인 막을 형성할 수 있다. 예를 들면, 본 개시의 방법에 의해, 얻어지는 실리콘막은, 양호한 수축률 및/또는 양호한 에칭 레이트를 나타낼 수 있다. 따라서, 본 개시의 방법에 의하면, 고온 조건에서도 균일하고 막 특성이 우수한 성막이 가능해지기 때문에, 고성능인 반도체 디바이스를 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0079] 도 1은 본 개시의 실시예 1에 있어서의 제조 방법에 의해 얻어진 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-사이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인의 $^1\text{H-NMR}$ 차트를 나타낸다.

도 2는 본 개시의 실시예 2 및 비교예 1~3에 있어서의 기관 온도와 퇴적 속도의 관계를 나타낸다.

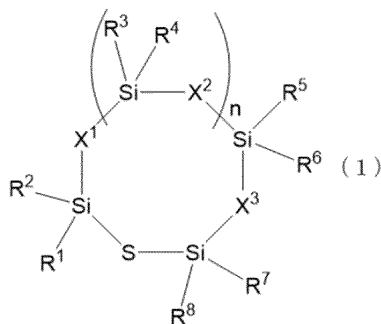
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0080] <황 함유 실록세인>

[0081] 본 개시의 황 함유 실록세인은, 적어도 하나의 황 원자를 갖고, 환상 구조를 갖는다.

[0082] 본 개시에 있어서의 황 함유 실록세인은,

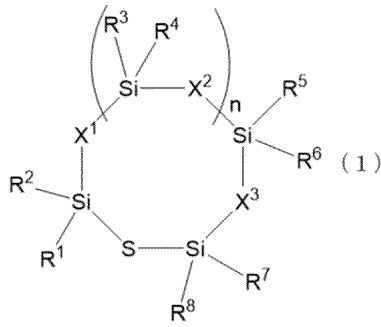
[0083] 아래 식(1):



[0084]

- [0085] [식(1) 중,
- [0086] $R^1\text{-}R^8$ 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 2~5의 알켄일기, 탄소수 2~5의 알킨일기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기이며, $R^1\text{-}R^8$ 은 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고,
- [0087] $X^1\text{-}X^3$ 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 산소 원자 또는 황 원자이고,
- [0088] n은 0~2의 정수이다.]
- [0089] 로 표시된다.
- [0090] [$R^1\text{-}R^8$]
- [0091] $R^1\text{-}R^8$ 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~5(예를 들면, 1~3, 1~2, 1)의 알킬기(예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, n-뷰틸, sec-뷰틸, 아이소뷰틸, tert-뷰틸, 펜틸), 탄소수 2~5(예를 들면, 2~4, 2~3, 및 2)의 알켄일기(예를 들면, 바이닐 또는 2-프로펜일), 탄소수 2~5(예를 들면, 2~4, 2~3, 및 2)의 알킨일기(예를 들면, 에틴일 또는 프로핀일), 또는 탄소수 1~5(예를 들면, 1~3, 1~2, 및 1)의 알콕시기(예를 들면, 메톡시, 에톡시, 프로폭시)이다.
- [0092] $R^1\text{-}R^8$ 의 평균 탄소수는, 0.5 이상, 1 이상, 2 이상, 또는 3 이상이어도 되고, 바람직하게는 1 이상이다. $R^1\text{-}R^8$ 의 평균 탄소수는, 5 이하, 4 이하, 3 이하, 2 이하, 또는 1이어도 되고, 바람직하게는 3 이하, 예를 들면 2 이하이다.
- [0093] $R^1\text{-}R^8$ 은 직쇄상, 분기쇄상, 또는 환상이어도 되고, 바람직하게는 직쇄상 또는 분기쇄상이며, 보다 바람직하게는 직쇄상이다.
- [0094] 여기에서, $R^1\text{-}R^8$ 은 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고, 형성하고 있지 않아도 된다(환이 형성되어 있는 경우, 하나의 $R^1\text{-}R^8$ 과, 예를 들면 동일 실리콘 원자, 또는 인접 실리콘 원자에 결합하고 있는 $R^1\text{-}R^8$ 로 환을 형성하고 있어도 된다). 한편, 여기에서, 결합이란, $R^1\text{-}R^8$ 의 각각이 갖는 결합손(예를 들면, 각 $R^1\text{-}R^8$ 의 수소 원자가 탈리하여 생기는 결합손)이 서로 결합하는 것을 의미해도 된다.
- [0095] $R^1\text{-}R^8$ 중 적어도 1개(예를 들면, 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상, 또는 5개 이상)가 탄화수소기 또는 알콕시기(예를 들면, 탄화수소기, 특히 알킬기)여도 된다. $R^1\text{-}R^8$ 모두가 수소 원자 이외여도 된다. 탄화수소기 또는 알콕시기(예를 들면, 탄화수소기, 특히 알킬기)인 $R^1\text{-}R^8$ 의 수는, $R^1\text{-}R^8$ 의 합계의 수에 대해서, 10% 이상, 20% 이상, 30% 이상, 40% 이상, 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 또는 90% 이상이어도 되고, 바람직하게는 50% 이상이다. 탄화수소기 또는 알콕시기(예를 들면, 탄화수소기, 특히 알킬기)인 $R^1\text{-}R^8$ 의 수는, $R^1\text{-}R^8$ 의 합계의 수에 대해서, 100% 이하, 95% 이하, 85% 이하, 75% 이하, 또는 65% 이하여도 된다. $R^1\text{-}R^8$ 모두가, 탄화수소기 또는 알콕시기(예를 들면, 탄화수소기, 특히 알킬기)여도 된다.
- [0096] $R^1\text{-}R^8$ 은, 동일 또는 상이해도 되고, 예를 들면 동일해도 된다. 적합한 예로서, $R^1\text{-}R^8$ 모두가 알킬기, 특히 메틸기인 경우를 들 수 있다.
- [0097] [$X^1\text{-}X^3$]
- [0098] $X^1\text{-}X^3$ 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 산소 원자 또는 황 원자이다.
- [0099] $X^1\text{-}X^3$ 중 적어도 1개(예를 들면, 1개 이상, 2개 이상, 3개 이상, 또는 4개)가 산소 원자여도 된다. 산소 원자인 $X^1\text{-}X^3$ 의 수는, $X^1\text{-}X^3$ 의 합계의 수에 대해서, 20% 이상, 40% 이상, 60% 이상, 또는 80% 이상이어도 되고, 바람직하게는 40% 이상이다. 산소 원자인 $X^1\text{-}X^3$ 의 수는, $X^1\text{-}X^3$ 의 합계의 수에 대해서, 100% 이하, 70% 이하, 또는 40% 이하여도 된다. $X^1\text{-}X^3$ 모두가, 산소 원자여도 된다.

[0147] (c) 기관에, 아래 식(1):



[0148]

[0149] [식(1) 중,

[0150] R^1 ~ R^8 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 2~5의 알켄일기, 탄소수 2~5의 알킨일기, 또는 탄소수 1~5의 알콕시기이며, R^1 ~ R^8 은 각각 서로 결합하여 환을 형성해도 되고,

[0151] X^1 ~ X^3 은, 각 출현에 있어서 독립적으로, 산소 원자 또는 황 원자이고,

[0152] n 은 0~2의 정수이다.]

[0153] 로 표시되는 황 함유 실록세인을 포함하는 황 함유 실록세인 조성물을 접촉시켜, 기관에 상기 황 함유 실록세인 조성물을 흡착시키는 공정;

[0154] (d) 미흡착의 황 함유 실록세인 조성물 및 부생물을 폐지하는 공정;

[0155] (e) 상기 황 함유 실록세인 조성물이 흡착된 기관에 반응 가스를 주입함으로써, 황 함유 실록세인이 분해되어 원자층을 형성하는 공정; 및

[0156] (f) 미반응의 반응 가스와 부생물을 폐지하는 공정

[0157] 을 포함하는, 화학 기상 성장법(특히 원자층 퇴적법)이어도 된다.

[0158] 기관의 온도는 100~800℃에서 행해져도 되고, 바람직하게는 100~750℃이다. 얻어지는 막 특성의 관점에서, 기관의 온도는 200℃ 이상, 300℃ 이상, 400℃ 이상, 500℃ 이상, 600℃ 이상, 또는 700℃ 이상이어도 되고, 예를 들면 250℃ 이상이며, 바람직하게는 300℃ 이상, 400℃ 이상, 또는 500℃ 이상이다. 한편, 성막 온도는, (c)~(f) 중 적어도 일 공정의 온도여도 되고, 예를 들면, 공정(c)에 있어서의 황 함유 실록세인 조성물과 접촉할 때의 기관의 온도이다. 본 개시의 황 함유 실록세인으로부터 얻어지는 실리콘 함유막은 고온에 있어서도 안정되어 있어, 본 개시의 황 함유 실록세인은 고온의 기관 온도를 채용하는 실리콘 함유막의 제조 방법에 있어서도 적합하게 이용할 수 있다.

[0159] 공정(c) 및 공정(e)에서 가스 주입 시의 압력은 0.05~100Torr, 바람직하게는 0.05~50Torr이다. 황 함유 실록세인 조성물은, 질소나 아르곤 등의 불활성 가스를 캐리어 가스로서 함유해도 된다.

[0160] 공정(e)에서는, 반응 가스로서, Si-O 결합을 갖는 산화 실리콘막을 형성할 때는 산소, 오존, 및 일산화 질소로부터 선택되는 1종류 이상의 가스를 이용할 수 있다. Si-N 결합을 갖는 질화 실리콘막을 형성할 때는 질소, 암모니아, 일산화 이질소, 일산화 질소, 이산화 질소로부터 선택되는 1종류 이상의 가스를 이용할 수 있다.

[0161] 실리콘 함유막의 형성은 질소나 아르곤 등의 불활성 가스 치환을 행한 후에 행하는 것이 바람직하다. 즉, 반응계 내부를 불활성 가스 치환한 후에, 상기 공정(c)를 행하는 것이 바람직하다.

[0162] 본 개시에 있어서의 황 함유 실록세인은, 화학 기상 성장법(특히 원자층 퇴적법)에 의한 실리콘 함유막(실리콘 산화막, 실리콘 질화막 등)의 제조에 적합하게 이용된다. 본 개시에 있어서의 실리콘 함유막의 제조 방법에 있어서는, 그 ALD 원도의 하한이, 300℃여도 되고, 바람직하게는 350℃이다. 또한, 본 개시에 있어서의 실리콘 함유막의 제조 방법에 있어서는, ALD 원도의 상한이, 800℃여도 되고, 바람직하게는 750℃이다. 여기에서, ALD 원도란, 일반적으로는 실리콘 함유막 전구체 화합물의 증기화되는 온도와 실리콘 함유막 전구체 화합물의 열분해 온도 사이의 온도 범위를 가리키고, 본원 명세서에 있어서 ALD 원도는 성막 온도를 가로축에 취하고 퇴적 속도를 세로축에 취했을 때에 퇴적 속도가 극대가 되는 점부터 극소가 되는 점까지의 온도 범위라고 정의할 수

있다.

[0163] 이상, 실시형태를 설명했지만, 특허청구의 범위의 취지 및 범위로부터 이탈하지 않고, 형태나 상세의 다양한 변경이 가능한 것이 이해될 것이다.

[0164] **실시예**

[0165] 이하, 실시예를 들어 본 개시를 상세하게 설명하지만, 본 개시는 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

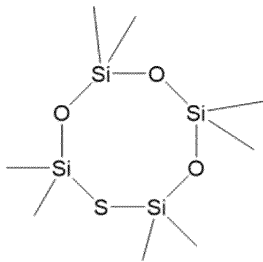
[0166] [실시예 1: 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인의 합성]

[0167] 질소 치환 후, 온도계, 냉각관, 모터 교반기를 세팅한 500mL의 플라스크에 황화 리튬 1.98g(0.043몰)과 테트라하이드로퓨란 317g을 첨가했다. 실온에서 교반하면서 1,7-다이클로로-옥타메틸테트라실록세인 10.9g(0.031몰)을 천천히 적하했다. 적하 후, 20~26℃를 유지하면서 6시간 교반했다. 그 후, 내온 50~60℃에서 감압 증류함으로써 테트라하이드로퓨란을 제거했다. 그 후 질소 치환한 글러브 박스 내에서 감압 여과에 의해 부생하는 염화 리튬이 주가 되는 고형물을 제거하여, 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인을 포함하는 용액을 얻었다. 그 후, 내온 68℃, 1.9Torr로 감압 증류함으로써 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인을 고순도로 얻었다.

[0168] 증류 후의 GC 분석에 의해, 면적 98.3%의 순도로 5.7g(수율 58%)의 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인이 얻어진 것이 확인되었다. 얻어진 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인은 ¹H-NMR 및 GC-MS에 의해 동정했다. ¹H-NMR의 귀속은 이하와 같다. ¹H-NMR 차트는 도 1에 나타내는 대로이다.

[0169] ¹H-NMR(400MHz, CDC13): δ 0.12(s, 12H, [CH₃-Si]), δ 0.43(s, 12H, [CH₂-SiS])

[0170] 상기 ¹H-NMR 및 GC-MS의 결과에 의해, 얻어진 황 함유 실록세인은, 아래 식:



[0171]

[0172] 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인이라고 동정했다.

[0173] [실시예 2: 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인을 이용한 실리콘 함유막의 형성]

[0174] 진공 장치 내에 실리콘 기판을 설치하고, 500~750℃의 소정 온도로 가열했다. 실시예 1에서 얻어진 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인 및 캐리어 가스를 포함하는 실록세인 조성물을 0.05~100Torr의 압력으로 주입하여, 가열한 실리콘 기판에 흡착시켰다. 이어서, 아르곤 가스를 도입함으로써 장치 내에 미흡착의 황 함유 실록세인 조성물 및 부생물을 퍼지했다. 그 후, 반응 가스로서 오존을 0.05~100Torr의 압력으로 주입하여, 기판 상에 퇴적된 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인 유래의 산화 실리콘의 원자층을 형성했다. 이어서, 아르곤 가스를 도입함으로써 미반응의 오존과 부생물을 퍼지했다. 상기의 사이클을 반복하여, 산화 실리콘막을 얻었다.

[0175] [비교예 1: 비스다이에틸아미노실레인을 이용한 실리콘 함유막의 형성]

[0176] 진공 장치 내에 실리콘 기판을 설치하고, 100~750℃의 소정 온도로 가열했다. 비스다이에틸아미노실레인 및 캐리어 가스를 포함하는 아미노실레인 조성물을 0.05~100Torr의 압력으로 주입하여, 가열한 실리콘 기판에 흡착시켰다. 이어서, 아르곤 가스를 도입함으로써 장치 내에 미흡착의 아미노실레인 조성물 및 부생물을 퍼지했다. 그 후, 반응 가스로서 오존을 0.05~100Torr의 압력으로 주입하여, 기판 상에 퇴적된 비스다이에틸아미노실레인 유래의 산화 실리콘의 원자층을 형성했다. 이어서, 아르곤 가스를 도입함으로써 미반응의 오존 가스와 부생물을 퍼지했다. 상기의 사이클을 반복하여, 산화 실리콘막을 얻었다.

[0177] [비교예 2: 2-다이메틸아미노-2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인을 이용한 실리콘 함유막의 형성]

[0178] 진공 장치 내에 실리콘 기판을 설치하고, 100~750℃의 소정 온도로 가열했다. 2-다이메틸아미노-2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인 및 캐리어 가스를 포함하는 실록세인 조성물을 0.05~100Torr의 압력으로 주입하여, 가열한 실리콘 기판에 흡착시켰다. 이어서, 아르곤 가스를 도입함으로써 장치 내에 미흡착의 아미노실록세인 조성물 및 부생물을 퍼지했다. 그 후, 반응 가스로서 오존을 0.05~100Torr의 압력으로 주입하여, 기판 상에 퇴적된 2-다이메틸아미노-2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인 유래의 산화 실리콘의 원자층을 형성했다. 이어서, 아르곤 가스를 도입함으로써 미반응의 오존 가스와 부생물을 퍼지했다. 상기의 사이클을 반복하여, 산화 실리콘막을 얻었다.

[0179] [비교예 3: 2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인을 이용한 실리콘 함유막의 형성]

[0180] 진공 장치 내에 실리콘 기판을 설치하고, 200~750℃의 소정 온도로 가열했다. 2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인 및 캐리어 가스를 포함하는 실록세인 조성물을 0.05~100Torr의 압력으로 주입하여, 가열한 실리콘 기판에 흡착시켰다. 이어서, 아르곤 가스를 도입함으로써 장치 내에 미흡착의 아미노실록세인 조성물 및 부생물을 퍼지했다. 그 후, 반응 가스로서 오존을 0.05~100Torr의 압력으로 주입하여, 기판 상에 퇴적된 2-다이메틸아미노-2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인 유래의 산화 실리콘의 원자층을 형성했다. 이어서, 아르곤 가스를 도입함으로써 미반응의 오존 가스와 부생물을 퍼지했다. 상기의 사이클을 반복하여, 산화 실리콘막을 얻었다.

[0181] 이하 표 1에 구체적인 증착 방법을 나타냈다. 도 2에는 기판 온도와 퇴적 속도의 관계를 나타냈다. 도 2의 각 플롯의 측정에 있어서, 퇴적 속도 최대가 되는 실록세인 공급 시간을 선택했다. 표 2에는 실시예 2에서 ALD 원도의 최고 온도인 기판 온도 725℃ 및 ALD 원도 외인 750℃에서 50사이클 반복했을 때의 퇴적 속도를 나타냈다. 여기에서의 ALD 원도란 도 2에 있어서 퇴적 속도가 극대가 되는 점부터 극소가 되는 점까지의 온도 영역을 나타낸다. 또한, 표 3에 실시예 1, 비교예 1 및 2에 대한 ALD 원도의 온도 범위를 정리한다. 한편, 층의 두께는 엘립소미터로 측정했다. 표 4에 ALD 원도의 상한 부근(실시예는 700℃, 비교예 1은 550℃)에서 성막한 후에 800℃에서 30분 어닐링했을 때의 수축률을 나타냈다. 표 5에 ALD 원도의 상한 부근(실시예는 700℃, 비교예 1은 500℃)에서 성막한 후에 0.5% 불화 수소산에 60초 침지했을 때의 에칭 레이트를 나타냈다. 에칭 레이트는, 0.5% 불화 수소산으로의 침지 전후의 막 두께를 엘립소미터로 측정하여, 막 두께의 감소량을 산출하고, 침지 시간으로 나눔으로써 산출했다.

표 1

원료 공급	3~12초	Ar을 동반시켜서 공급
Ar 퍼지①	45초	50~170 sccm
오존 공급	6초	100 sccm
Ar 퍼지②	45초	50~170 sccm

[0182]

표 2

실록세인 공급 시간 (초) (실시예 2)	퇴적 속도 (nm/사이클) (725℃)
3	0.113
6	0.116
9	—
12	0.114

[0183]

표 3

화합물	실시에	비교예 1	비교예 2	비교예 3
	2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인	비스다이에틸아미노실레인	2-다이메틸아미노-2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인	2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인
ALD 온도	600~725 °C	250~550 °C	300~650 °C	ALD 성막 불가

[0184]

표 4

화합물	실시에	비교예 1
	2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인	비스다이에틸아미노실레인
어닐링 전 막 두께	30.95 nm	32.76 nm
어닐링 후 막 두께	30.60 nm	32.24 nm
수축률	1.1%	1.6%

[0185]

표 5

화합물	실시에	비교예 1
	2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인	비스다이에틸아미노실레인
에칭 레이트	0.82	1.66

[0186]

[0187] 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 2에서 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인 화합물 유래의 산화 실리콘의 원자층을 형성하기 위해서, 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인 조성물의 공급 시간을 검토했다. 기판 온도 725°C에서는 6초 이상에서 퇴적 속도가 최대가 되어, ALD 성막이 되는 것을 확인했다.

[0188] 표 3 및 도 2에 나타난 바와 같이, 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라사이클로옥테인은, 비스다이에틸아미노실레인 및 2-다이메틸아미노-2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인

보다도 ALD 성막이 가능해지는 온도 영역(ALD 윈도우)이 고온 측에 위치하는 것을 확인했다.

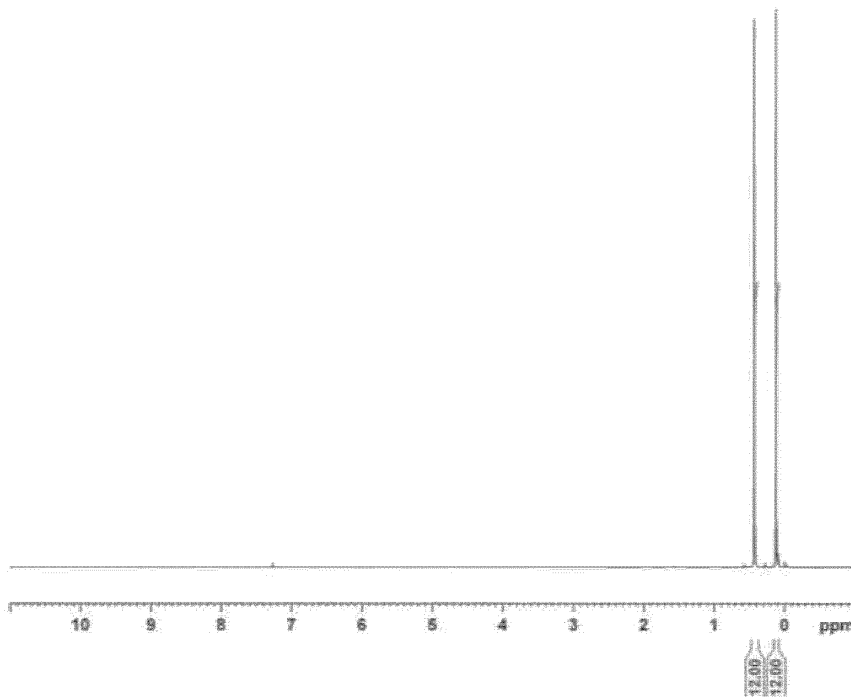
[0189] 표 4 및 표 5에 나타난 바와 같이, 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸-1,3,5-트라이옥사-7-싸이아-2,4,6,8-테트라실라 사이클로옥테인은, 비스다이에틸아미노실레인보다도 ALD 성막에 있어서 수축률, 에칭 레이트가 낮은 양질의 막을 형성할 수 있는 것을 확인했다.

산업상 이용가능성

[0190] 본 개시에 기재된 방법을 이용하면, 어스펙트비가 높은 구조가 형성된 반도체 기판이나 나노와이어 등에도, 극박(極薄)이고 또한 원자 결함이 없는 산화 실리콘막 등을 형성할 수 있다. 특히, 본 개시에 의한 황 함유 실록세인은, 고온에서 성막하는 원자 퇴적법에 유용하다.

도면

도면1



도면2

