

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号

特許第6651663号
(P6651663)

(45) 発行日 令和2年2月19日 (2020.2.19)

(24) 登録日 令和2年1月24日 (2020.1.24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 7/02 (2006.01)

C O 7 F 7/02 C S P C

H O 1 L 21/316 (2006.01)

C O 7 F 7/02 F

H O 1 L 21/318 (2006.01)

H O 1 L 21/316 X

C 2 3 C 16/40 (2006.01)

H O 1 L 21/318 B

C 2 3 C 16/34 (2006.01)

C 2 3 C 16/40

請求項の数 12 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-42030 (P2019-42030)
 (22) 出願日 平成31年3月7日 (2019.3.7)
 審査請求日 令和1年7月29日 (2019.7.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2018-65369 (P2018-65369)
 (32) 優先日 平成30年3月29日 (2018.3.29)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2018-152488 (P2018-152488)
 (32) 優先日 平成30年8月13日 (2018.8.13)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000195661
 住友精化株式会社
 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
 (74) 代理人 100106518
 弁理士 松谷 道子
 (74) 代理人 100138863
 弁理士 言上 恵一
 (74) 代理人 100138885
 弁理士 福政 充睦
 (72) 発明者 平 元輝
 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
 住友精化株式会社内
 (72) 発明者 川上 純一
 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
 住友精化株式会社内

最終頁に続く

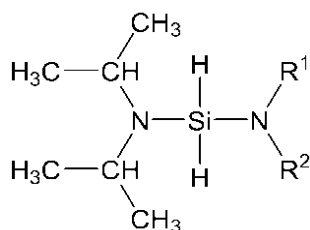
(54) 【発明の名称】 アミノシラン化合物、前記アミノシラン化合物を含むシリコン含有膜形成用の組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下式：

【化1】



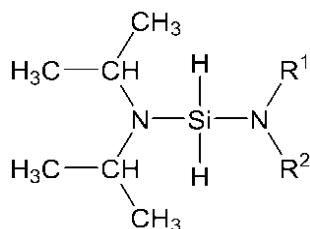
(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基およびtert-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。)

で表されるアミノシラン化合物。

【請求項2】

下式：

【化 2】



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基および *tert*-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。)

10

で表される、シリコン含有膜形成用の前駆体。

【請求項 3】

前記シリコン含有膜が化学気相成長により形成される、請求項 2 記載の前駆体。

【請求項 4】

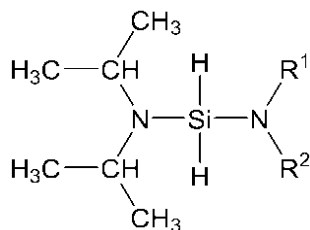
前記化学気相成長は原子層堆積である、請求項 3 記載の前駆体。

【請求項 5】

下式：

【化 3】

20



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基および *tert*-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。)

30

で表される化合物を含む、シリコン含有膜形成用の組成物。

【請求項 6】

前記シリコン含有膜が化学気相成長により形成される、請求項 5 記載の組成物。

【請求項 7】

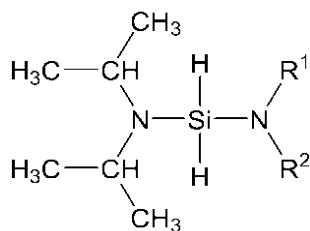
前記化学気相成長は、原子層堆積である請求項 6 記載の組成物。

【請求項 8】

下式：

【化 4】

40



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基および *tert*-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方はイソプロピル基である場合は含まれない。)

50

で表されるアミノシラン化合物の製造方法であって、

(a) ジクロロシランおよび第1のアミンを、溶媒に添加してアミノクロロシラン化合物を合成する合成工程；

(b) 副生塩を濾過により除去する濾過工程；

(c) ろ液に第2のアミンを添加してアミノシラン化合物を合成する合成工程；および

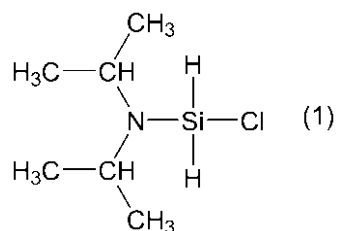
(d) 蒸留によりアミノシラン化合物を単離する蒸留工程を含む、製造方法。

【請求項9】

合成工程(a)における前記第1のアミンがジイソプロピルアミンであり、前記アミノクロロシラン化合物が、下式(1)：

10

【化5】



で表される中間体(1)であって、合成工程(c)における第2のアミンが

20

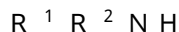


(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基およびtert-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。)

で表される $\text{R}^1 \text{R}^2 \text{NH}$ である、請求項8に記載の製造方法。

【請求項10】

合成工程(a)における前記第1のアミンが

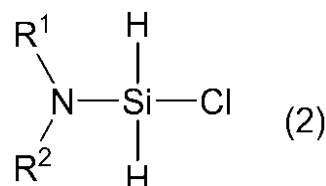


(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基およびtert-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。)

30

で表されるアミン化合物であり、前記アミノクロロシラン化合物が、下式(2)：

【化6】



40

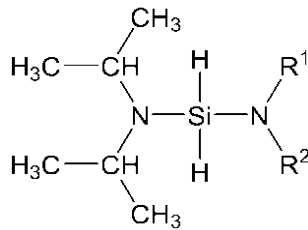
(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基およびtert-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。)

で表される中間体(2)であって、前記合成工程(c)における第2のアミンがジイソプロピルアミンである、請求項8に記載の製造方法。

【請求項11】

下式：

【化 7】



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基および *tert*-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。)

で表されるアミノシラン化合物を用いる、シリコン含有膜の製造方法。

【請求項 1 2】

シリコン含有膜は酸化シリコン膜である、請求項 1 1 に記載のシリコン含有膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の技術分野は、新規アミノシラン化合物、および当該化合物を含むシリコン含有膜形成用の組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスの製作において、シリコン含有薄膜は、様々な蒸着工程によりシリコン膜、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン炭窒化膜、およびシリコンオキシ窒化膜等の種々の形態の薄膜に製造されており、様々な分野で応用されている。中でもシリコン酸化膜およびシリコン窒化膜は、非常に優れた遮断特性および耐酸化性を有するため、装置の製作において絶縁膜、金属間誘電物質、シード層、スペーサー、ハードマスク、トレンチアイソレーション、拡散防止膜、エッチング停止層、および保護膜層として機能する。

【0003】

近年は素子の微細化、アスペクト比の増加、及び素子材料の多様化に伴い、電気特性に優れた超微細薄膜を低温で成膜する技術が要求されているが、従来のシリコン前駆体を用いた成膜方法では成膜温度を 600 以上にする必要があり、ステップカバレッジ、エッチング特性、薄膜の物理的および電気的特性の低下が問題となっている。

【0004】

この問題を解決すべく、原子層堆積 (ALD) 法で、ジクロロシラン ($\text{DCS} : \text{SiH}_2\text{Cl}_2$) とアンモニア (NH_3) とをプラズマにより活性化したアンモニアラジカル ($\text{NH}_3 \cdot$) を交互に供給することにより、低温 (300 ~ 600) でシリコン窒化膜を成膜する方法 (特許文献 1) や、ALD 法で、テトラクロロシラン ($\text{TCS} : \text{SiCl}_4$) と水 (H_2O) とを反応させることにより、低温 (300 ~ 400) でシリコン酸化膜を成膜する方法 (特許文献 2) が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2004 - 281853 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 11904 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

20

30

40

50

しかしながら、特許文献 1 の方法では、シリコン窒化膜中に炭素を導入することが構造欠陥の要因となり得るため、絶縁耐性を劣化させるおそれがある。また特許文献 2 の方法では、塩化物である T C S が水と反応して H C l が生成し、排気系配管を腐食させるという問題がある。

【 0 0 0 7 】

本発明は、このような事情の下で考え出されたものであって、炭素およびハロゲン化物を含有せず、かつシリコン含有膜の形成において成膜時の基板表面への吸着性の向上による成膜速度の向上、分解温度の低温化によって、より低温で膜形成を可能とするシリコン前駆体を提供することを主たる課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

従来、S i 原子に対して同一のアミノ基が結合したアミノシラン化合物をシリコン含有膜形成用の前駆体とすることが、合成の容易性等の理由から一般的であったが、本発明者らは、鋭意検討の結果、所望の効果をを得るためには、S i 原子に対して異なるアミノ基が結合したアミノシラン化合物をシリコン含有膜前駆体として用いることが有用であることを見いだした。中でもS i 原子に対してジイソプロピルアミノ基および非ジイソプロピルアミノ基である特定のアミノ基の 2 個のアミノ基が結合しているアミノシラン化合物をシリコン含有膜前駆体として用いることで、シリコン含有膜前駆体の基板への吸着性が向上することで成膜速度が向上し、分解温度の低温化によってより低温での膜形成ができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

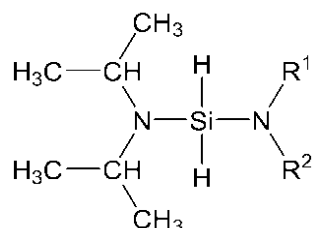
【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は、以下に掲げる態様の発明を提供する。

項 1 下式：

【 0 0 1 0 】

【化 1】



(式中、R¹ および R² はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、イソブチル基および tert - ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、R¹ および R² の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。)

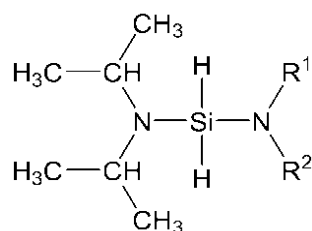
で表されるアミノシラン化合物。

【 0 0 1 1 】

項 2 下式：

【 0 0 1 2 】

【化 2】



(式中、R¹ および R² はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、n - プロピル基

10

20

30

40

50

、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基および *tert*-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。))

で表される、シリコン含有膜形成用の前駆体。

【0013】

項3 前記シリコン含有膜が化学気相成長により形成される、項2記載の前駆体。

【0014】

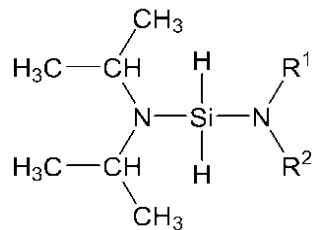
項4 前記化学気相成長は原子層堆積である、項3記載の前駆体。

【0015】

項5 下式：

【0016】

【化3】



10

20

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基および *tert*-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。)

で表されるアミノシラン化合物を含む、シリコン含有膜形成用の組成物。

【0017】

項6 前記シリコン含有膜が化学気相成長により形成される、項5記載の組成物。

【0018】

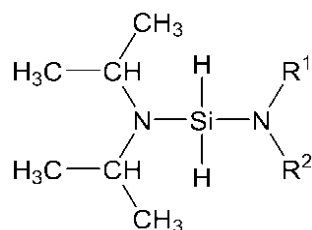
項7 前記化学気相成長は、原子層堆積である項6記載の組成物。

【0019】

項8 下式：

【0020】

【化4】



30

40

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基および *tert*-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。)

で表されるアミノシラン化合物の製造方法であって、

(a) ジクロロシランおよび第1のアミンを、溶媒に添加してアミノクロロシラン化合物を合成する合成工程；

(b) 副生塩を濾過により除去する濾過工程；

(c) ろ液に第2のアミンを添加してアミノシラン化合物を合成する合成工程；および

50

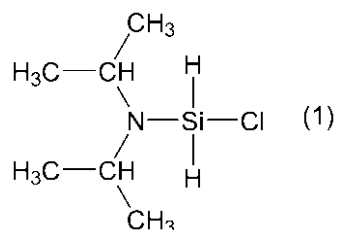
(d) 蒸留によりアミノシラン化合物を単離する蒸留工程を含む、製造方法。

【0021】

項9 合成工程(a)における前記第1のアミンがジイソプロピルアミンであり、前記アミノクロロシラン化合物が、下式(1)：

【0022】

【化5】



10

で表される中間体(1)であって、合成工程(c)における第2のアミンが

$\text{R}^1 \text{R}^2 \text{NH}$

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基およびtert-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。)

20

で表される $\text{R}^1 \text{R}^2 \text{NH}$ である、項8に記載の製造方法。

【0023】

項10 合成工程(a)における前記第1のアミンが

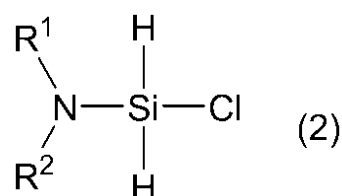
$\text{R}^1 \text{R}^2 \text{NH}$

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基およびtert-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。)

で表されるアミン化合物であり、前記アミノクロロシラン化合物が、下式(2)：

【0024】

【化6】



30

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基およびtert-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。)

40

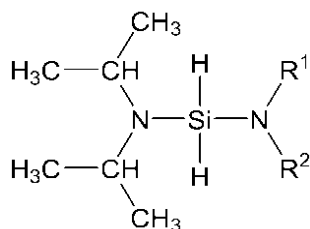
で表される中間体(2)であって、前記合成工程(c)における第2のアミンがジイソプロピルアミンである、項8に記載の製造方法。

【0025】

項11 下式：

【0026】

【化 7】



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基および *tert*-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。)

10

で表されるアミノシラン化合物を用いる、シリコン含有膜の製造方法。

項 1 2 シリコン含有膜は酸化シリコン膜である、項 1 1 に記載のシリコン含有膜の製造方法。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、特定のアミノシラン化合物をシリコン前駆体として用いることで、構造欠陥や腐食性ガスを発生させずに膜形成をより低温で行うことが可能となった。しかも、本発明の方法によれば、成膜速度が向上するのでより安価かつより高生産性で半導体デバイスを作製することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図 1】本発明の製造方法により得られたアミノシラン化合物（ジイソプロピルアミノターシャリーブチルアミノシラン）の ^1H -NMRチャート。

【図 2】本発明の製造方法により得られたアミノシラン化合物（ジイソプロピルアミノジメチルアミノシラン）の ^1H -NMRチャート。

【発明を実施するための形態】

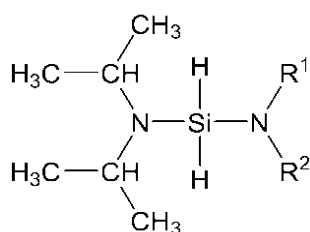
【0029】

本発明は、下式：

30

【0030】

【化 8】



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル(*i*-Pr)基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基および *tert*-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。)

40

で表されるアミノシラン化合物を提供する。

【0031】

NR^1R^2 の好ましい具体例は、 $\text{NH}(\text{t-Bu})$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ である。

【0032】

アミノシラン化合物の双極子モーメントは、0.85 D 以上であってよく、例えば 1.0 D 以上であり、かつ、2.0 D 以下であってよく、例えば 1.35 D 以下である。ここで、アミノシラン化合物の双極子モーメントとは、アミノシラン化合物の分子内の原子上

50

の部分電荷に由来する負電荷から正電荷に向かうベクトル量を意味する。双極子モーメントは、市販の分子化学計算プログラムを用いることにより計算することが可能である。例えば、Gaussian社製 Gaussian 09を用いて密度汎関数法 (B3LYP/cc-pVDZ) で計算することができる。

【0033】

本発明によるアミノシラン化合物の製造方法は、(a)ジクロロシランおよび第1のアミンを、溶媒に添加してアミノクロロシラン化合物を合成する合成工程、(b)副生塩を濾過により除去する濾過工程、(c)ろ液に第2のアミンを添加してアミノシラン化合物を合成する合成工程、および(d)蒸留によりアミノシラン化合物を単離する蒸留工程を含む。

10

【0034】

本発明に用いることができる溶媒は、例えばヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカンなどの炭化水素類；ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、トリクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；およびこれらの混合物を用いることができる。これらの中でもヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカン等の炭化水素類が好ましく、とりわけヘキサンが好ましく用いられる。溶媒の使用量はジクロロシランに対して、通常0.1～50倍質量である。

【0035】

ジクロロシラン、アミノクロロシラン、アミノシランの加水分解を回避するため、反応系は全て無水条件で行うことが望ましく、使用する全ての原料中の水分を全ての原料質量に対して0～5000質量ppm、好ましくは0～400質量ppmの範囲にして反応を行う。また、反応装置は加熱乾燥および減圧、窒素やアルゴンなどの不活性ガス置換を行うことで乾燥されたものを用いることが望ましい。

20

【0036】

工程(a)では、最初に第1のアミンを有機溶媒に溶解させて、そこにジクロロシランを加えていく方法、あるいは、ジクロロシランを有機溶媒に溶かしておきそこに第1のアミンを加えていく方法のいずれでも本反応には適用可能である。

【0037】

第1のアミンの使用量は、原料であるジクロロシランに対して、通常1～4倍モル、収率向上の観点から好ましくは1.5～2.5倍モルである。

30

【0038】

反応は発熱反応であるため、反応温度は低温で行われることが好まれるが、低すぎると収率低下のおそれがあるため、-20～60、好ましくは-10～50の範囲で行われる。反応時間は通常0.5～10時間の範囲である。

【0039】

工程(b)では、反応器内の粗生成物から副生塩を除去する。アミノクロロシランの分解を抑えるために乾燥した不活性ガス下で、例えば窒素またはアルゴン下で行うことが望ましい。濾過温度は一意的に決まるものではないが、10から使用溶媒の沸点まで適用可能である。好ましくは20から65の範囲で行うのが望ましい。

40

【0040】

工程(c)では、工程(b)で得られたる液に対して第2のアミンを滴下することによって合成する。

【0041】

第2のアミンの使用量は、中間体であるアミノクロロシランの総量1モルに対して、2モル以上の量であることが好まれるが、経済的な観点から、2～3倍モルの範囲であることが好ましい。

【0042】

反応は発熱反応であるため、反応温度は低温で行われることが好まれるが、低すぎると収率低下のおそれがあるため、-5～60、好ましくは0～50の範囲で行われる

50

。反応時間は通常 0.5 ~ 10 時間の範囲である。

【0043】

工程(d)では、蒸留、例えば減圧蒸留を行うことによってアミノシラン化合物が単離される。アミン、有機溶媒は容易に除去され、アミノシラン化合物を十分に高い純度で精製することができる。

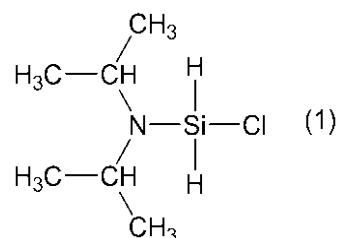
【0044】

本発明の第1の態様の製造方法は、まず、ジクロロシランにジイソプロピルアミンを反応させることによって、下式(1)：

【0045】

【化9】

10



で表される中間体(1)を製造し、中間体(1)に

$\text{R}^1 \text{R}^2 \text{NH}$

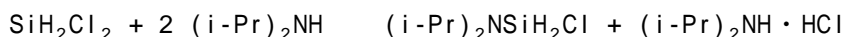
20

で表されるアミン化合物を反応させることにより製造する方法である。ここで、 R^1 および R^2 の具体的構造および $\text{NR}^1 \text{R}^2$ の好ましい例は、アミノシラン化合物の説明において上記で述べたとおりである。

【0046】

ジクロロシランとジイソプロピルアミン($(i\text{-Pr})_2\text{NH}$)の反応式を以下に示す。

【0047】



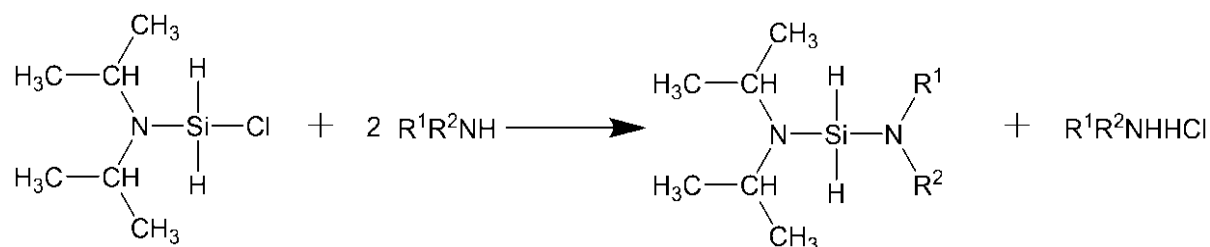
【0048】

中間体(1)と $\text{R}^1 \text{R}^2 \text{NH}$ の反応式を以下に示す。

【0049】

30

【化10】



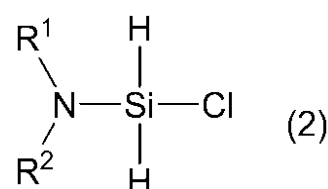
【0050】

本発明の第2の態様の製造方法は、まず、ジクロロシランに $\text{R}^1 \text{R}^2 \text{NH}$ を反応させることによって、下式(2)：

40

【0051】

【化11】



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、n-プロピル基

50

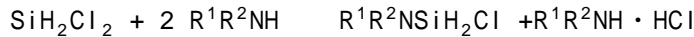
、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基および *tert*-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。)

で表される中間体 (2) を製造し、中間体 (2) にジイソプロピルアミンを反応させることにより製造する方法である。

【0052】

ジクロロシランと $R^1 R^2 NH$ の反応式を以下に示す。

【0053】

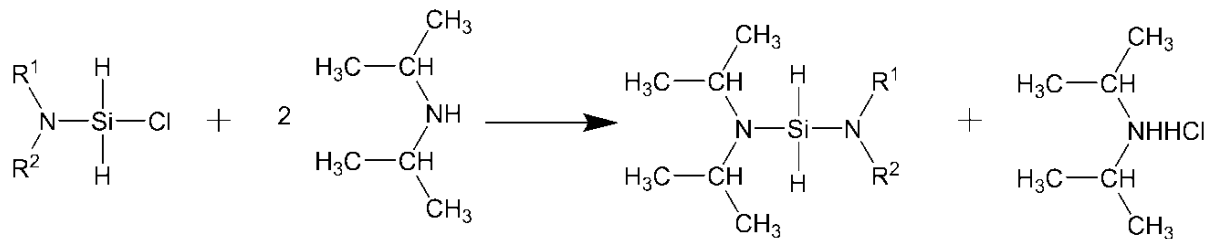


【0054】

中間体 (2) とジイソプロピルアミンの反応式を以下に示す。

【0055】

【化12】



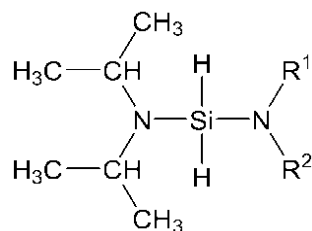
【0056】

本発明によるアミノシラン化合物をシリコン含有膜の中間体として用いて、基板上にシリコン含有膜、例えば窒化シリコン膜、酸化シリコン膜等を形成することができる。より詳しくは、本発明によるシリコン含有膜の形成方法は、

(e) 基板上に、下式：

【0057】

【化13】



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、H、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基および *tert*-ブチル基からなる群から選択される置換基を表す。ただし、 R^1 および R^2 の両方がイソプロピル基である場合は含まれない。)

で表されるアミノシラン化合物を含むアミノシラン組成物を接触させて、基板上に前記アミノシラン組成物を吸着させる工程；

(f) 未吸着のアミノシラン組成物および副生物をパージする工程；

(g) 前記アミノシラン組成物が吸着した基板上に反応ガスを注入することで、アミノシランが分解され原子層を形成する工程；および

(h) 未反応の反応ガスと副生物をパージする工程を含む、原子層堆積法である。

【0058】

基板の温度 (成膜温度) は 100 ~ 600 で行われてよく、好ましくは 100 ~ 550 である。得られる膜物性、省エネルギー性等の観点から、基板の温度は 550 以下であってよく、例えば 450 以下であり、好ましくは 400 以下であり、より好まし

10

20

30

40

50

くは350度以下であり、さらに好ましくは325度以下である。また、基板の温度は100度以上であってよく、例えば150度以上である。なお、成膜温度は、(e)~(h)の少なくとも一工程の温度であってよく、例えば、工程(e)におけるアミノシラン組成物と接触する際の基板の温度である。

【0059】

シリコン含有膜の形成は窒素やアルゴンなどの不活性ガス置換を行った後に行うことが望ましい。すなわち、反応系内部を不活性ガス置換した後に、上記工程(e)を行ってもよい。

【0060】

工程(e)におけるアミノシラン組成物ガスまたは反応ガス注入時の圧力は0.05~100 Torrであってよく、好ましくは0.05~50 Torrで行われる。省エネルギー性等の観点から、原料アミノシラン組成物ガスの供給時間は10秒以下であってよく、例えば5秒以下、好ましくは3秒以下、より好ましくは2秒以下である。

【0061】

工程(f)におけるパージは、アルゴンなどの不活性ガスを導入することで行うことができる。省エネルギー性等の観点から、工程(f)におけるパージ時間は、60秒以下であってよく、例えば30秒以下、好ましくは25秒以下である。

【0062】

工程(g)におけるアミノシラン組成物ガスまたは反応ガス注入時の圧力は0.05~100 Torrであってよく、好ましくは0.05~50 Torrで行われる。省エネルギー性等の観点から、反応ガスの供給時間は、30秒以下であってよく、例えば10秒以下、好ましくは5秒以下である。

【0063】

工程(g)では、反応ガスとして、Si-N結合を有する窒化シリコン膜を形成する際は窒素、アンモニア、一酸化二窒素、一酸化窒素、二酸化窒素から選択される一つ以上のガスを用いることができる。Si-O結合を有する酸化シリコン膜を形成する際は酸素、オゾン、一酸化窒素から選択される一つ以上のガスを用いることができる。

【0064】

工程(h)におけるパージは、アルゴンなどの不活性ガスを導入することで行うことができる。省エネルギー性等の観点から、工程(f)におけるパージ時間は、120秒以下であってよく、例えば60秒以下、好ましくは45秒以下である。

【0065】

本発明におけるアミノシラン化合物は、ALD法によるシリコン含有膜(シリコン酸化膜、シリコン窒化膜等)の製造に好適に用いられる。本発明におけるシリコン含有膜の製造方法においては、そのALDウィンドウの下限が、300度であってよく、好ましくは275度である。また、本発明におけるシリコン含有膜の製造方法においては、ALDウィンドウの上限が、550度であってよく、好ましくは525度である。ここで、ALDウィンドウとは、一般にはシリコン含有膜前駆体化合物の蒸気化する温度とシリコン含有膜前駆体化合物の熱分解温度との間の温度範囲を指し、本願明細書においてはALDウィンドウは成膜温度を横軸にとって堆積速度を縦軸にとったときに堆積速度が極大となる点から極小となる点までの温度範囲と定義することができる。

【実施例】

【0066】

以下に本発明を実施例により詳細に説明する。

【0067】

<アミノシラン化合物の合成>

[実施例1：ジイソプロピルアミノターシャリーブチルアミノシランの合成]

窒素置換後、吹込み管、温度計、冷却管、モーター攪拌機をセットした2000 mLのフラスコにジイソプロピルアミン101.2 g(1.0モル)とヘキサン800 gを添加し冷媒にアセトンを用いて投げ込みクーラーで0度以下に冷却した。0度以下で保温、攪拌しながら

らジクロロシラン 50.5 g (0.5 モル) のガスを毎分 50 mL の速度で 4 時間液中に吹き込むことで導入したところ白煙が生じると共に白色の塩が生じた。ジクロロシランの吹き込み後、フラスコの内温を室温まで徐々に 3 時間かけて温め、5 時間攪拌しながら保温した。その後、窒素置換したグローブボックス内で減圧濾過により副生物であるアミン塩酸塩が主である固形物を取り除きジイソプロピルアミノクロロシランを含むヘキサン溶液を得た。

【0068】

このジイソプロピルアミノクロロシラン溶液を温度計、冷却管、モーター攪拌機がセットされ、窒素置換された 2000 mL フラスコに添加し、冷媒にアセトンを用いて投げ込みクーラーで 0 °C に冷却した。0 °C で保温、攪拌しながらターシャリーブチルアミン 73.14 g (1.0 モル) を 2 時間かけてゆっくり滴下した。その後、窒素置換したグローブボックス内で減圧濾過により副生するアミン塩酸塩が主である固形物を取り除き、ジイソプロピルアミノターシャリーブチルアミノシランを含むヘキサン溶液を得た。

10

【0069】

この粗ジイソプロピルアミノターシャリーブチルアミノシラン溶液を内温 80 °C で常圧蒸留することで粗ジイソプロピルアミノターシャリーブチルアミノシラン溶液からヘキサンを除去し、さらに蒸留塔を用いて内温 90 °C、10 Torr で減圧蒸留することで最終生成物を高純度で得た。

【0070】

蒸留後の GC 分析により、99.6 面積% の純度で 62.7 g (収率 62%) のアミノシラン化合物が得られたことが確認された。得られたアミノシラン化合物は $^1\text{H-NMR}$ および GC-MS によって同定した。 $^1\text{H-NMR}$ の帰属は以下の通りである。

20

【0071】

(ppm)=0.79 ($(\text{CH}_3)_3\text{-C-NH-}$, 1H, s), 1.12 ($[(\text{CH}_3)_2\text{-CH}]_2\text{-N-}$, 12H, d, $J=7.0\text{Hz}$), 1.19 ($(\text{CH}_3)_3\text{-C-NH-}$, 9H, s), 3.27 ($[(\text{CH}_3)_2\text{-CH}]_2\text{-N-}$, 2H, sep), 4.57 ($-\text{SiH}_2-$, 2H, d, $J=3.0\text{Hz}$)

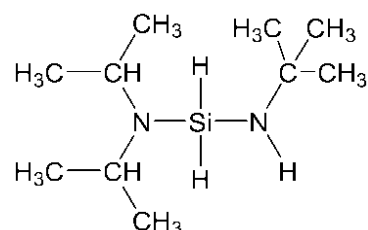
【0072】

上記 $^1\text{H-NMR}$ および GC-MS の結果により、得られたアミノシラン化合物は、下式：

【0073】

【化 14】

30



で表されるジイソプロピルアミノターシャリーブチルアミノシランと同定した。

【0074】

【実施例 2：ジイソプロピルアミノジメチルアミノシランの合成】

40

窒素置換後、吹き込み管、温度計、冷却管、モーター攪拌機をセットした 2000 mL のフラスコにジイソプロピルアミン 101.2 g (1.0 モル) とヘキサン 800 g を添加し冷媒にアセトンを用いて投げ込みクーラーで 0 °C に冷却した。0 °C で保温、攪拌しながらジクロロシラン 50.5 g (0.5 モル) のガスを毎分 50 mL の速度で 4 時間液中に吹き込むことで導入したところ白煙が生じると共に白色の塩が生じた。ジクロロシランの吹き込み後、フラスコの内温を室温まで徐々に 3 時間かけて温め、5 時間攪拌しながら保温した。その後、窒素置換したグローブボックス内で減圧濾過により副生物であるアミン塩酸塩が主である固形物を取り除きジイソプロピルアミノクロロシランを含むヘキサン溶液を得た。

【0075】

50

このジイソプロピルアミノクロロシラン溶液を温度計、冷却管、モーター攪拌機がセットされ、窒素置換された2000 mL フラスコに添加し、冷媒にアセトンを用いて投げ込みクーラーで0℃に冷却した。0℃で保温、攪拌しながらジメチルアミン45.08 g (1.0モル)を4時間かけてゆっくり吹き込んだ。その後、窒素置換したグローブボックス内で減圧濾過により副生するアミン塩酸塩が主である固形物を取り除き、ジイソプロピルアミノジメチルアミノシランを含むヘキサン溶液を得た。

【0076】

この粗ジイソプロピルアミノジメチルアミノシラン溶液を内温80℃で常圧蒸留することで粗ジイソプロピルアミノジメチルアミノシラン溶液からヘキサンを除去し、さらに蒸留塔を用いて内温90℃、10 Torrで減圧蒸留することで最終生成物を高純度で得た。

10

【0077】

蒸留後のGC分析により、96.1面積%の純度で28.0 g (収率32%)のアミノシラン化合物が得られたことが確認された。得られたアミノシラン化合物は¹H-NMRおよびGC-MSによって同定した。¹H-NMRの帰属は以下の通りである。

【0078】

(ppm)=1.10 ([(CH₃)₂-CH]₂-N-, 12H, d, J=7.0Hz), 2.51 ((CH₃)₂-N-, 6H, s), 3.18 ([(CH₃)₂-CH]₂-N-, 2H, sep), 4.47 (-SiH₂-, 2H, s)

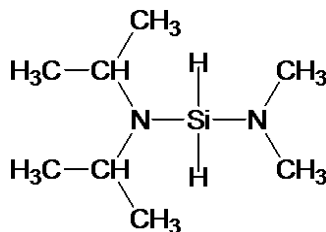
【0079】

上記¹H-NMRおよびGC-MSの結果により、得られたアミノシラン化合物は、下式：

20

【0080】

【化15】



で表されるジイソプロピルアミノジメチルアミノシランと同定した。

【0081】

30

<シリコン含有膜の製造方法>

[実施例3：ジイソプロピルアミノターシャリーブチルアミノシランを用いた酸化シリコン膜の形成]

真空装置内にシリコン基板を設置し、150～600℃の所定温度に加熱した。実施例1で得られたジイソプロピルアミノターシャリーブチルアミノシランおよびキャリアガスを含むアミノシラン組成物を1～6秒の所定時間注入し、加熱したシリコン基板に吸着させた。次いで、装置内にアルゴンガスを6～30秒の所定時間、導入することで未吸着のアミノシラン組成物および副生物をパージした。その後、反応ガスとしてオゾンを経8 Torrの圧力で3秒注入し、基板上に堆積したジイソプロピルアミノターシャリーブチルアミノシラン由来の酸化シリコンの原子層を形成した。次いで、アルゴンガスを30秒、導入することで未反応のオゾンガスと副生物をパージした。上記のサイクルを繰り返して、所望の膜厚の酸化シリコン膜を得た。

40

【0082】

[実施例4：ジイソプロピルアミノジメチルアミノシランを用いた酸化シリコン膜の形成]

真空装置内にシリコン基板を設置し、150～600℃の所定温度に加熱した。実施例2で得られたジイソプロピルアミノジメチルアミノシランおよびキャリアガスを含むアミノシラン組成物を1～6秒の所定時間、注入し、加熱したシリコン基板に吸着させた。次いで、装置内にアルゴンガスを6～30秒の所定時間、導入することで未吸着のアミノシラン組成物および副生物をパージした。その後、反応ガスとしてオゾンを経8 Torrの圧

50

力で3秒注入し、基板上に堆積したジイソプロピルアミノジメチルアミノシラン由来の酸化シリコンの原子層を形成した。次いで、アルゴンガスを30秒、導入することで未反応のオゾンガスと副生物をパージした。上記のサイクルを繰り返して、所望の膜厚の酸化シリコン膜を得た。

【0083】

〔実施例5：ジイソプロピルアミノターシャリーブチルアミノシランを用いた窒化シリコン膜の形成〕

真空装置内にシリコン基板を設置し、100～600の所定の温度に加熱した。実施例1で得られたジイソプロピルアミノターシャリーブチルアミノシランおよびキャリアガスを含むアミノシラン組成物を0.05～100 Torrの所定の圧力で注入し、加熱したシリコン基板に吸着させた。次いで、装置内に未吸着のアミノシラン組成物および副生物をパージした。その後、反応ガスとしてアンモニアを0.05～100 Torrの圧力で注入し、基板上に堆積したジイソプロピルアミノターシャリーブチルアミノシラン由来の窒化シリコンの原子層を形成した。次いで、未反応のアンモニアガスと副生物をパージした。上記のサイクルを繰り返して、所望の膜厚の窒化シリコン膜を得た。

【0084】

〔実施例6：ジイソプロピルアミノジメチルアミノシランを用いた窒化シリコン膜の形成〕

真空装置内にシリコン基板を設置し、100～600の所定の温度に加熱した。実施例2で得られたジイソプロピルアミノジメチルアミノシランおよびキャリアガスを含むアミノシラン組成物を0.05～100 Torrの所定の圧力で注入し、加熱したシリコン基板に吸着させた。次いで、装置内に未吸着のアミノシラン組成物および副生物をパージした。その後、反応ガスとしてアンモニアを0.05～100 Torrの圧力で注入し、基板上に堆積したジイソプロピルアミノジメチルアミノシラン由来の窒化シリコンの原子層を形成した。次いで、未反応のアンモニアガスと副生物をパージした。上記のサイクルを繰り返して、所望の膜厚の窒化シリコン膜を得た。

【0085】

〔比較例1：ビスジエチルアミノシランを用いたシリコン含有膜の形成〕

ビスジエチルアミノシランを用いてシリコン含有膜の形成を実施した。真空装置内にシリコン基板を設置し、150～600の所定温度に加熱した。ビスジエチルアミノシランおよびキャリアガスを含むアミノシラン組成物を1～6秒の所定時間、注入し、加熱したシリコン基板に吸着させた。次いで、アルゴンガスを6～90秒の所定時間導入することで装置内に未吸着のアミノシラン組成物および副生物をパージした。その後、反応ガスとしてオゾンを3秒注入し、基板上に堆積したビスジエチルアミノシラン由来の酸化シリコンの原子層を形成した。次いで、アルゴンガスを30秒導入することで未反応のオゾンガスと副生物をパージした。上記のサイクルを繰り返して、所望の膜厚の酸化シリコン膜を得た。

【0086】

以下、表1に具体的な蒸着方法を示し、表2に基板温度300での原料アミノシランの供給時間と堆積速度の関係を示し、表3に基板温度300での原料アミノシランのパージ時間と堆積速度の関係を示し、表4に基板温度と堆積速度の関係を示した。なお、形成した層の厚さはエリブソメータで測定した。

【0087】

【表1】

原料アミノシラン供給	1～6秒の所定時間	アルゴンガスを同伴させて供給
アルゴンガスパージ①	6～90秒の所定時間	50～170 sccm
オゾン供給	3秒	100 sccm
アルゴンガスパージ②	30秒	50～170 sccm

【0088】

【表 2】

アミノシラン供給時間 (秒)	堆積速度 (nm/サイクル) (実施例 3)	堆積速度 (nm/サイクル) (実施例 4)	堆積速度 (nm/サイクル) (比較例 1)
1	0. 1 2 2	0. 1 3 2	0. 1 2 9
2	0. 1 2 4	0. 1 3 3	0. 1 3 6
3	—	0. 1 3 2	0. 1 3 8
6	0. 1 2 2	0. 1 3 2	0. 1 3 8

【0089】

10

【表 3】

アルゴンパージ①時間 (秒)	堆積速度 (nm/サイクル) (実施例 3)	堆積速度 (nm/サイクル) (実施例 4)	堆積速度 (nm/サイクル) (比較例 1)
6	0. 1 6 4	0. 2 3 1	0. 2 4 1
20	0. 1 2 2	0. 1 3 2	—
30	0. 1 2 2	0. 1 3 2	0. 1 4 5
40	—	—	0. 1 4 2
60	—	—	0. 1 3 8
90	—	—	0. 1 3 8

20

【0090】

【表 4】

温度 (℃)	堆積速度 (nm/サイクル) (実施例 3)	堆積速度 (nm/サイクル) (実施例 4)	堆積速度 (nm/サイクル) (比較例 1)
150	0. 0 4 8	0. 0 6 4	0. 0 5 9
200	0. 0 9 5	0. 1 1 1	0. 1 0 3
250	0. 1 2 8	0. 1 3 6	0. 1 3 2
300	0. 1 2 2	0. 1 3 2	0. 1 3 8
500	0. 1 2 2	0. 1 3 3	0. 1 0 5
550	0. 2 2 3	0. 2 4 1	0. 1 0 6
600	0. 4 4 1	0. 4 9 0	0. 2 2 7

30

【0091】

表 2 に示したように、実施例 3 および実施例 4 で製造した酸化シリコン膜は共に 1 秒以上で堆積速度が一定となるのに対し、同条件である比較例 1 の酸化シリコン膜は 3 秒以上で堆積速度が一定となり、実施例 3 および 4 は堆積速度が一定となるまでの時間が比較例 1 よりも短時間であることを確認することができた。

【0092】

表 3 に示したように、実施例 3 および実施例 4 で製造した酸化シリコン膜はアルゴンパージ時間 20 秒以上で堆積速度が一定になるのに対し、比較例 1 の酸化シリコン膜はアルゴンパージ時間 60 秒以上で堆積速度が一定になり、実施例 3 および実施例 4 は堆積速度が一定となるまでの時間が短時間であることを確認することができた。

40

【0093】

表 4 に示したように、実施例 3 および実施例 4 で製造した酸化シリコン膜は、ALD 成膜が可能となる温度領域 (ALD ウインドウ) が基板温度 250 ~ 500 であるのに対し、比較例 1 の酸化シリコン膜は 300 ~ 550 であることを確認することができた。ここでの ALD ウインドウとは堆積速度が極大となる点から極小となる点までと定義した。

【0094】

すなわち、本発明におけるアミノシラン化合物を用いて、原子層堆積法で酸化シリコン

50

膜を製造する場合、原料の供給時間およびパージ時間を短時間化することができ、なおかつ、成膜温度も低温化できることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0095】

原子堆積法を用いれば、アスペクト比が高い構造が形成された半導体基板やナノワイヤーなどにも、極薄かつ原子欠陥がなく窒化シリコン膜、酸化シリコン膜等のシリコン膜などを形成することができる。本発明によるアミノシラン化合物は、より低温、より短時間で成膜する原子堆積法に有用である。

【要約】

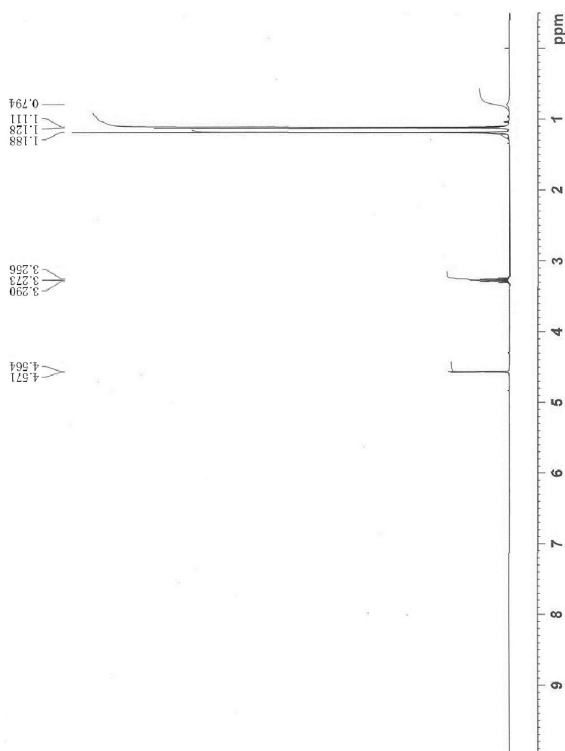
【課題】シリコン含有膜の形成において成膜時の基板表面への吸着性の向上による成膜速度の向上、分解温度の低温化によって、より低温で膜形成を可能とするシリコン前駆体を提供する。

10

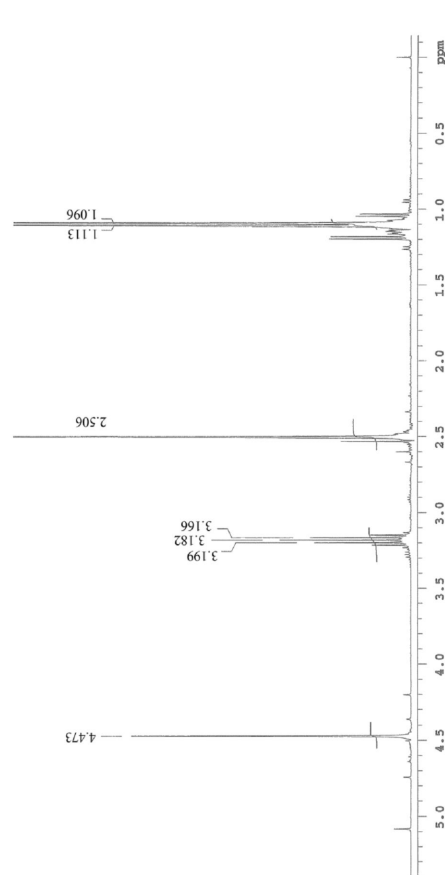
【解決手段】低温で分解可能なアミノシラン化合物をシリコン前駆体として用いて、より低温で膜形成を行い、基板への吸着性を向上し、かつ、成膜速度を向上する。

【選択図】なし

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 3 C 16/34

審査官 山本 吾一

(56)参考文献 特開2007-005365(JP,A)
国際公開第97/024391(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C 0 7 F 7 / 0 2
CAplus/REGISTRY(STN)
CASREACT(STN)