

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】令和 3 年 1 月 14 日 (2021.1.14)

【公表番号】特表 2020-507199 (P2020-507199A)

【公表日】令和 2 年 3 月 5 日 (2020.3.5)

【年通号数】公開・登録公報 2020-009

【出願番号】特願 2019-528626 (P2019-528626)

【国際特許分類】

H 0 1 L 21/316 (2006.01)

C 2 3 C 16/42 (2006.01)

H 0 1 L 21/318 (2006.01)

C 0 7 F 7/10 (2006.01)

【F I】

H 0 1 L 21/316 X

C 2 3 C 16/42

H 0 1 L 21/318 B

C 0 7 F 7/10 W

C 0 7 F 7/10 F

C 0 7 F 7/10 J

【手続補正書】

【提出日】令和 2 年 11 月 24 日 (2020.11.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) $[(SiR_3)_2NSiH_2]_m - NH_2 - m - C \quad N$ (ここで、 $m = 1$ 又は 2 である)、

(b) $[(SiR_3)_2NSiH_2]_3N$ 、及び

(c) $(SiR'_3)_2N - SiH_2 - N(SiR'_3)_2$

(式中、

- 各 R は、H、式 $-NR^1R^2$ を有するジアルキルアミノ基、又はアミジナートから独立して選択され、

- 各 R' は、全ての R' が H ではないことを条件として、H、式 $-NR^1R^2$ を有するジアルキルアミノ基、又はアミジナートから独立して選択され、及び

- R^1 及び R^2 は、 R^1 及び R^2 が同時に H に等しいことはできず、且つ R^1 が H である場合、 R^2 が $C_2 - C_{12}$ ヒドロカルビル基であることを条件として、H 又は $C_{12} - C_{12}$ ヒドロカルビル基から独立して選択され、及び NR^1R^2 は、一緒に N 含有ヘテロ環配位子を形成し得る)

からなる群から選択される前駆体を含むケイ素含有膜形成組成物。

【請求項 2】

前記前駆体は、 $(SiH_3)_2N - SiH_2 - N(SiH_3)(SiH_2NR^1R^2)$ 、 $[(SiH_3)_2NSiH_2] - NH - C \quad N$ 、又は $[(SiH_3)_2NSiH_2]_2N - C \quad N$ である、請求項 1 に記載のケイ素含有膜形成組成物。

【請求項 3】

前記前駆体は、 $[(SiH_3)_2NSiH_2]_3N$ である、請求項 1 に記載のケイ素含有

有膜形成組成物。

【請求項 4】

前記前駆体は、 $(\text{SiH}_3)_2\text{N}-\text{SiH}_2-\text{N}(\text{SiH}_3)(\text{SiH}_2\text{NMe}_2)$ 、 $(\text{SiH}_3)_2\text{N}-\text{SiH}_2-\text{N}(\text{SiH}_3)(\text{SiH}_2\text{NEt}_2)$ 、 $(\text{SiH}_3)_2\text{N}-\text{SiH}_2-\text{N}(\text{SiH}_3)(\text{SiH}_2\text{NEtMe})$ 、 $(\text{SiH}_3)_2\text{N}-\text{SiH}_2-\text{N}(\text{SiH}_3)(\text{SiH}_2\text{NiPr}_2)$ 、 $(\text{SiH}_3)_2\text{N}-\text{SiH}_2-\text{N}(\text{SiH}_3)(\text{SiH}_2\text{NtBu}_2)$ 、 $(\text{SiH}_3)_2\text{N}-\text{SiH}_2-\text{N}(\text{SiH}_3)(\text{SiH}_2\text{NnBu}_2)$ 、 $(\text{SiH}_3)_2\text{N}-\text{SiH}_2-\text{N}(\text{SiH}_3)(\text{SiH}_2\text{NsecBu}_2)$ 、又は $(\text{SiH}_3)_2\text{N}-\text{SiH}_2-\text{N}(\text{SiH}_3)(\text{SiH}_2\text{NHtBu})$ である、請求項 1 に記載のケイ素含有膜形成組成物。

【請求項 5】

化学気相成長法によって基板上にケイ素含有膜を堆積する方法であって、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の Si 含有膜形成組成物を含む蒸気を、基板が入っている反応器内に導入すること、

化学気相成長法を使用して、前記前駆体の少なくとも一部を前記基板上に堆積して前記基板上にケイ素含有膜を形成すること

を含む方法。

【請求項 6】

前記化学気相成長法は、原子層堆積法又はプラズマ支援原子層堆積法である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記ケイ素含有膜は、ケイ素酸化物膜である、請求項 5 又は 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記ケイ素含有膜は、ケイ素窒化物膜である、請求項 5 又は 6 に記載の方法。

【請求項 9】

前記基板は、シリコンウェハである、請求項 5 又は 6 に記載の方法。

【請求項 10】

前記基板は、ガラスである、請求項 5 又は 6 に記載の方法。

【請求項 11】

前記基板は、有機材料である、請求項 5 又は 6 に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

ケイ素含有膜形成組成物が開示される。ケイ素含有膜形成組成物は、

(a) $[(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_2]_n-\text{NL}_3-n$ (ここで、 $n=2$ 又は 3 である)

、

(b) $(\text{SiH}_3)_2\text{NSiH}_2-\text{O}-\text{SiH}_2\text{N}(\text{SiH}_3)_2$ 、

(c) $(\text{SiR}'_3)_2\text{N}-\text{SiH}_2-\text{N}(\text{SiR}'_3)_2$ 、及び

(d) $[(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_2]_m-\text{NH}_2-m-\text{C}\equiv\text{N}$ (ここで、 $m=1$ 又は 2 である)

(式中、

- 各 R は、H、式 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ を有するジアルキルアミノ基、又はアミジナートから独立して選択され、

- 各 R' は、全ての R' が H ではないことを条件として、H、式 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ を有するジアルキルアミノ基、又はアミジナートから独立して選択され、

- R^1 及び R^2 は、 R^1 及び R^2 が同時に H に等しいことはできず、且つ R^1 が H である場合、 R^2 が C_2-C_{12} ヒドロカルビル基であることを条件として、H 又は $\text{C}_{11}-$

C₁₋₂ ヒドロカルビル基から独立して選択され、及び N R¹ R² は、一緒に N 含有ヘテロ環配位子を形成し得、及び

- L は、H 又は C₁ - C₆ ヒドロカルビル基から選択される) からなる群から選択される前駆体を含む。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

本明細書において、R = R' の場合の略語「N^R, R', R', - amd」又は N^R R', - amd は、アミジナート配位子 [R - N - C(R',) = N - R'] を指し、式中の R、R'、及び R' は、H 又は定義されたアルキル基 (Me、Et、nPr、iPr、nBu、iBu、sBu、又は tBu 等) である。R = R' の場合の略語「N^R, R', - fmd」又は N^R - fmd は、ホルムアミジナート配位子 [R - N - C(H) = N - R'] を指し、式中の R 及び R' は、Me、Et、nPr、iPr、nBu、iBu、sBu、又は tBu などの定義されたアルキル基である。アミジナート群において選択された配位子は、まとめて「AMD」と略される。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

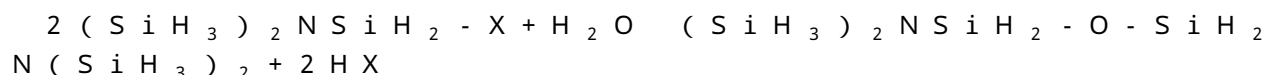
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

群 2

(3) 以下の反応：



に従う、(SiH₃)₂NSiH₂ - X (式中、X は、Cl、Br、I、SCN、NC O、又は N R¹ R² 基から選択され、N R¹ R² は、上で定義した通りである) と、H₂O である反応物との反応から、

- 反応は、好ましくは、限定するものではないが、C₃ - C₂₄ 炭化水素溶媒、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテル、アセトニトリル、又は THF など、無水又は非プロトン性の溶媒又は溶媒混合物中で行われる。

- 反応全体を通してシラン部位が絶えず過剰に維持されるように、H₂O は、シラン含有組成物内にゆっくり添加される。

- 反応は、- 40 ~ 100 の温度、好ましくは - 20 ~ 室温で行われる。

- 任意選択的に、水は、キャリアガス中の蒸気として表面下に添加される。

- 任意選択的に、添加される水は、極性非プロトン性溶媒中に典型的には 1% ~ 50%、より好ましくは 5% ~ 30% で希釈される。

- 任意選択的に且つ好ましくは、X がハロゲンである場合、反応混合物は、ハライド捕捉剤 (限定するものではないが、ピリジン、トリアルキルアミン等) を、モル濃度基準で HX の見込まれる放出量よりも多い量で含む。ハライド捕捉剤は、溶媒として使用され得る。反応混合物は、その後、最終生成物の分離前に形成された HX - 捕捉剤塩を除去するために濾過され得る。

- 任意選択的に、群 (2) の化合物は、半導体グレードの前駆体に典型的な > 98%、より好ましくは > 99%、更に好ましくは > 99.5% の分析値に達するように真空蒸留によって精製される。

- 任意選択的に、群 (2) の生成物は、例えば、生成物を活性炭、乾燥した Amberlyst 樹脂、又は他のそのようなイオン交換樹脂などの固体吸着剤に曝露することに

より、溶解している塩の含有量を減らすために更に処理され得る。

- 任意選択的に、生成物は、半導体産業において使用される典型的な製品の仕様に達するように濾過され得る。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

$\text{SiH}_2[\text{N}(\text{SiH}_3)_2]_2 + n\text{HN}R^1R^2 \rightarrow \text{SiH}_2[\text{N}(\text{SiH}_3-x(\text{NR}^1R^2)_x)]_2[\text{SiH}_3-y(\text{NR}^1R^2)_y] + (x+y)\text{H}_2$ (ここで、 $x = 0 \sim 3$ であり、 $y = 1 \sim 3$ である)

- 反応は、無溶媒又は非プロトン性溶媒中(限定するものではないが、 $\text{C}_3 - \text{C}_{24}$ 炭化水素溶媒、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテル、アセトニトリル、又はTHF等)で行われる。

- 反応は、室温 $\sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30 \sim 60^\circ\text{C}$ の温度で行われる。

- 任意選択的に、触媒は、反応混合物から濾過され、残りの液体組成物の成分は、蒸留によって分離される。

- 任意選択的に、反応混合物は、限定するものではないが、三級アミン又は配位化合物(XNR_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{R} = \text{アルキル}$))、 $\text{R}-\text{CN}$ 、 R_2S 若しくは PR_3 等)から選択される触媒を失活させるための試薬で処理される。

- 任意選択的に、群(3)の化合物は、半導体グレードの前駆体に典型的な $> 98\%$ 、より好ましくは $> 99\%$ 、更に好ましくは $> 99.5\%$ の分析値に達するように蒸留によって精製される。

- 任意選択的に、生成物は、半導体産業において使用される典型的な製品の仕様に達するように濾過され得る。

- 反応物である $(\text{SiR}_3)_2\text{NSiH}_2-\text{X}$ は、同時継続出願である米国特許出願公開第2018/0072571号明細書に開示の通り、より具体的にはトリシリルアミンを NH_3 反応物又は熱なしで触媒($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、 BPh_3 、 PdCl_2 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、又はゼオライトY(H)、 $\text{Si}:\text{Al}$ 等)と混合することによって合成することができる。