



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0167001
(43) 공개일자 2024년11월26일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/21 (2006.01) C07F 7/08 (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)
C07F 7/0898 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7030904</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년03월27일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년09월13일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/012290</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/190386
국제공개일자 2023년10월05일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2022-054385 2022년03월29일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
스미토모 세이카 가부시카이가이사
일본 효고켄 가코군 하리마초 미야니시 346반치노 1</p> <p>(72) 발명자
다이라 겐키
일본 효고켄 가코군 하리마초 미야니시 346반치노 1 스미토모 세이카 가부시카이가이사 내
우에노 요시히데
일본 효고켄 가코군 하리마초 미야니시 346반치노 1 스미토모 세이카 가부시카이가이사 내
시마다 하지메
일본 효고켄 가코군 하리마초 미야니시 346반치노 1 스미토모 세이카 가부시카이가이사 내</p> <p>(74) 대리인
제일특허법인(유)</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 20 항

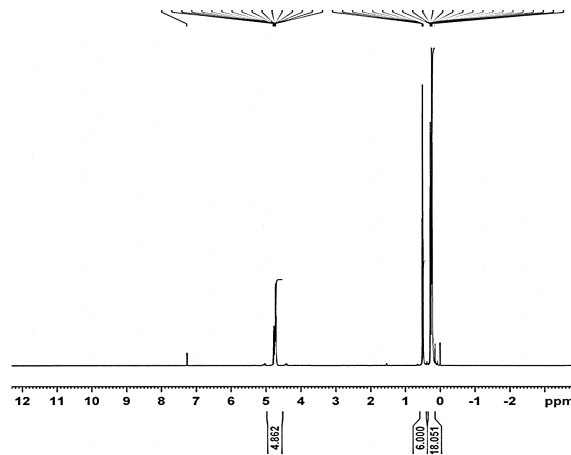
(54) 발명의 명칭 황 함유 실록세인, 상기 황 함유 실록세인을 포함하는 실리콘 함유막 형성용의 조성물, 황 함유 실록세인의 제조 방법, 실리콘 함유막, 및 실리콘 함유막의 제조 방법

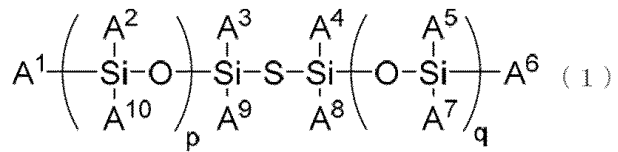
(57) 요약

본 발명은, 아래 식(1)

(뒷면에 계속)

대표도





[식(1) 중, $A^{1\sim 10}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 유기기, 할로젠, $\text{OSiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ 로 표시되는 실록시기, 또는 NR^dR^e 로 표시되는 아미노기이고, 단, A^1 과 A^3 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고, A^4 와 A^6 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고; $R^{a\sim e}$ 는 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 유기기이고, R^d 와 R^e 는 서로 결합하여 환을 형성해도 되고; p 및 q는 각각 독립적으로 1~5의 정수이다.]로 표시되는 황 함유 실록세인을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C23C 16/401 (2013.01)

C23C 16/45553 (2013.01)

H01L 21/02164 (2013.01)

H01L 21/02216 (2013.01)

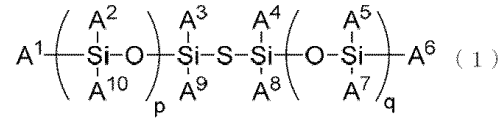
H01L 21/0228 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

아래 식(1):



[식(1) 중,

$A^{1\sim 10}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 유기기, 할로젠, $\text{OSiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ 로 표시되는 실록시기, 또는 NR^dR^e 로 표시되는 아미노기이고, 단, A^1 과 A^3 은 일체로서 산소 원자이며 실록세인환을 형성해도 되고, A^4 와 A^6 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고;

$R^a\sim e$ 는 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 유기기이고, R^d 와 R^e 는 서로 결합하여 환을 형성해도 되고;

p 및 q는 각각 독립적으로 1~5의 정수이다.]

로 표시되는 황 함유 실록세인.

청구항 2

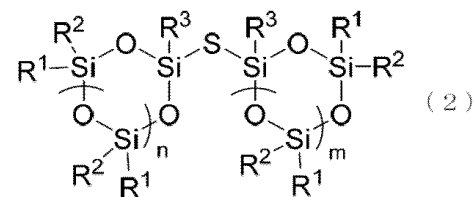
제 1 항에 있어서,

A^1 과 A^3 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성하고, 또한 A^4 와 A^6 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성하는, 황 함유 실록세인.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

아래 식(2)



[식(2) 중,

$R^{1\sim 3}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이고;

n 및 m은 각각 독립적으로 1~4의 정수이다.]

로 표시되는, 황 함유 실록세인.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

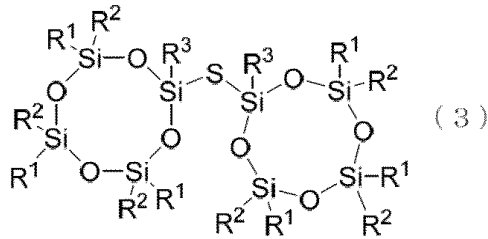
분자량이 1000 이하인, 황 함유 실록세인.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 황 함유 실록세인의 탄소수는 50 이하인, 황 함유 실록세인.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
아래 식(3):

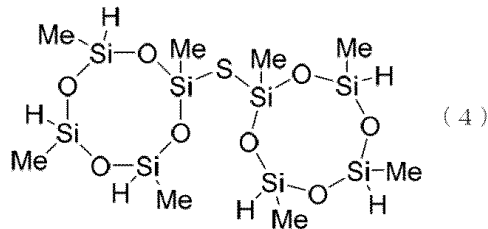


[식(3) 중,

$R^{1\sim3}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이다.]
으로 표시되는, 황 함유 실록세인.

청구항 7

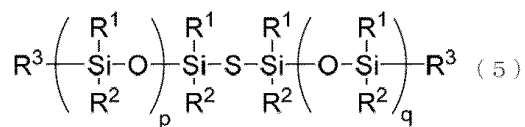
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
아래 식(4):



로 표시되는, 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드인, 황 함유 실록세인.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
아래 식(5):



[식(5) 중,

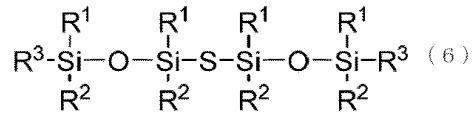
$R^{1\sim3}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이고;
 p 및 q 는 각각 독립적으로 1~5의 정수이다.]

로 표시되는, 황 함유 실록세인.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

아래 식(6):



[식(6) 중,

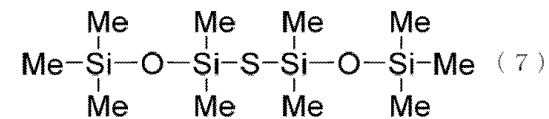
$R^{1\sim3}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이다.]

으로 표시되는, 황 함유 실록세인.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

아래 식(7):



로 표시되는, 비스(1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산-3-일)설파이드인, 황 함유 실록세인.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 상기 황 함유 실록세인을 포함하는, 실리콘 함유막의 전구체.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 실리콘 함유막이 화학 기상 성장에 의해 형성되는, 전구체.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

상기 실리콘 함유막이 원자층 퇴적법에 의해 형성되는, 전구체.

청구항 14

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 상기 황 함유 실록세인을 포함하는, 실리콘 함유막 형성용의 조성물.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 실리콘 함유막이 화학 기상 성장에 의해 형성되는, 조성물.

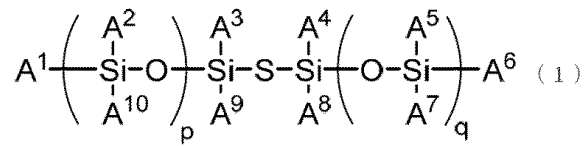
청구항 16

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

상기 실리콘 함유막이 원자층 퇴적법에 의해 형성되는, 조성물.

청구항 17

아래 식(1):



[식(1) 중,

$A^{1\sim 10}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 유기기, 할로젠, $OSiR^aR^bR^c$ 로 표시되는 실록시기, 또는 NR^dR^e 로 표시되는 아미노기이고, 단, A^1 과 A^3 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고, A^4 와 A^6 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고;

$R^{a\sim e}$ 는 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 유기기이고, R^d 와 R^e 는 서로 결합하여 환을 형성해도 되고;

p 및 q는 각각 독립적으로 1~5의 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 분리하는 증류 공정

을 포함하는, 황 함유 실록세인의 제조 방법.

청구항 18

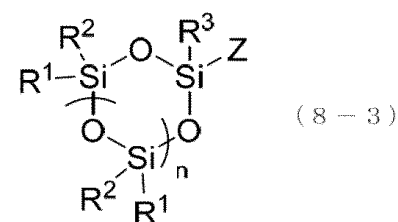
제 17 항에 있어서,

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

청구항 19

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,

상기 원료 실록세인이 아래 식(8-3):



[식(8-3) 중,

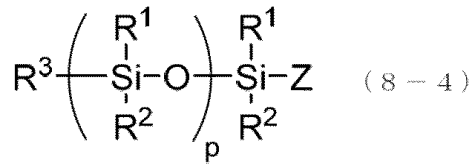
$R^{1\sim 3}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이고;

Z는 할로젠 또는 수소 원자이고;

n은 1~4의 정수이다.]

으로 표시되는 화합물, 또는

아래 식(8-4):



[식(8-4) 중,

$R^{1\sim3}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이고,

Z는 할로젠 또는 수소 원자이고;

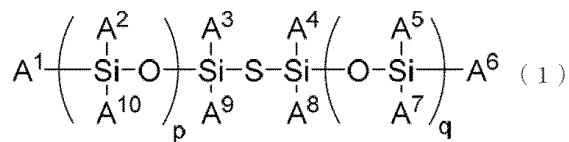
p는 1~5의 정수이다.]

로 표시되는 화합물

인, 황 함유 실록세인의 제조 방법.

청구항 20

아래 식(1):



[식(1) 중,

$A^{1\sim10}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 유기기, 할로젠, $OSiR^aR^bR^c$ 로 표시되는 실록시기, 또는 NR^dR^e 로 표시되는 아미노기이고, 단, A^1 과 A^3 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고, A^4 와 A^6 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고;

$R^a\sim e$ 는 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 유기기이고, R^d 와 R^e 는 서로 결합하여 환을 형성해도 되고;

p 및 q는 각각 독립적으로 1~5의 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 포함하는 실리콘 함유막 형성용의 조성물에 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 원

자층 퇴적(ALD)법으로 성막하는 기술이 요구되고 있다. 또한, 근년에는 불순물이 적고 전기 특성이 우수한 고품질인 막의 수요가 있다. 고품질인 막을 형성하기 위한 해결책의 하나로, 500℃ 이상의 고온에서 성막하는 방법이 주목받고 있다. 그렇지만, 종래의 성막 재료로는 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] 그렇지만, 특허문헌 1에 기재된 비스다이에틸아미노실레인은 200~400℃에서, 특허문헌 2에 기재된 2-다이메틸아미노-2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인은 100~300℃에서 각각 ALD법으로 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 어렵고, 나아가 성막 속도가 0.12nm/사이클 정도로 저속이기 때문에, 생산 비용의 점에서도 염려가 있다.

[0009] 본 개시는, 이와 같은 사정 아래에서 생각해낸 것으로서, 실리콘 함유막의 형성에 있어서, 고온 조건에서도 원자층 퇴적(ALD)법에 의한 성막이 가능한 신규 실리콘 전구체를 제공하는 것을 주된 과제로 한다.

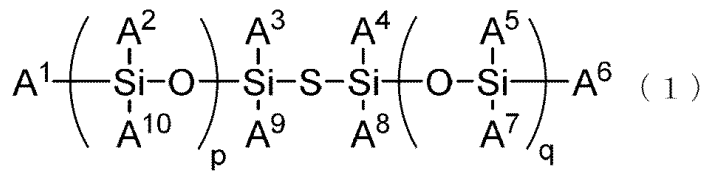
과제의 해결 수단

[0010] 종래, Si 원자에 대해서 아미노기가 결합한 아미노실레인 화합물을 실리콘 함유막 형성용의 전구체로 하는 것이 일반적이었지만, 본 발명자들은 예의 검토의 결과, 소망의 효과를 얻기 위해서는 Si 원자에 대해서 황 원자가 결합한 싸이오실레인 화합물을 실리콘 함유막 전구체로서 이용하는 것이 유용함을 발견했다. 특히, 실록세인 구조(-Si-O-Si-)의 Si 원자에 대해서 황 원자가 결합한 특정의 화합물을 실리콘 전구체로 함으로써, 고온 조건을 포함하는 넓은 온도 영역에서 원자층 퇴적(ALD)법에 의한 막 형성을 실현할 수 있음을 발견하여, 본 개시를 완성시키기에 이르렀다.

[0011] 본 개시에 있어서의 실시형태의 일례는 다음과 같다.

[0012] [항 1]

[0013] 아래 식(1):



[0014]

[0015] [식(1) 중,

[0016] $A^{1 \sim 10}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 유기기, 할로젠, $\text{OSiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ 로 표시되는 실록시기, 또는 NR^dR^e 로 표시되는 아미노기이고, 단, A^1 과 A^3 은 일체로서 산소 원자이며 실록세인환을 형성해도 되고, A^4 와 A^6 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고;

[0017] $\text{R}^{a \sim e}$ 는 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 유기기이고, R^d 와 R^e 는 서로 결합하여 환을 형성해도 되고;

[0018] p 및 q 는 각각 독립적으로 1~5의 정수이다.]

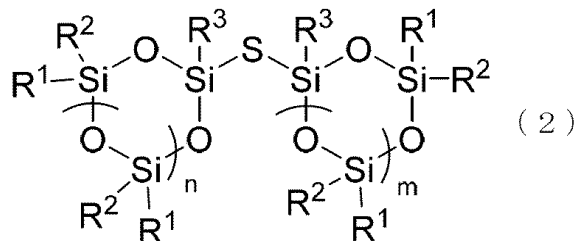
[0019] 로 표시되는 황 함유 실록세인.

[0020] [항 2]

[0021] A^1 과 A^3 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성하고, 또한 A^4 와 A^6 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성하는, 항 1에 기재된 황 함유 실록세인.

[0022] [항 3]

[0023] 아래 식(2)



[0024]

[0025] [식(2) 중,

[0026] $\text{R}^{1 \sim 3}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이고;

[0027] n 및 m 은 각각 독립적으로 1~4의 정수이다.]

[0028] 로 표시되는, 항 1 또는 2에 기재된 황 함유 실록세인.

[0029] [항 4]

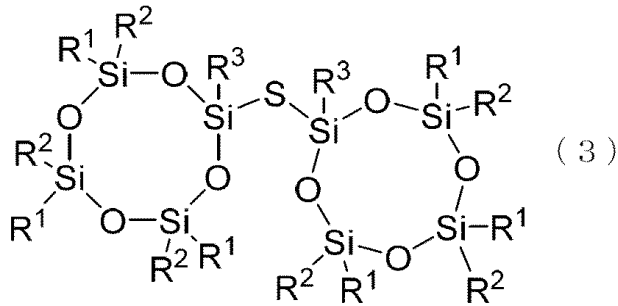
[0030] 분자량이 1000 이하인, 항 1~3 중 어느 한 항에 기재된 황 함유 실록세인.

[0031] [항 5]

[0032] 상기 황 함유 실록세인의 탄소수는 50 이하인, 항 1~4 중 어느 한 항에 기재된 황 함유 실록세인.

[0033] [항 6]

[0034] 아래 식(3):



[0035]

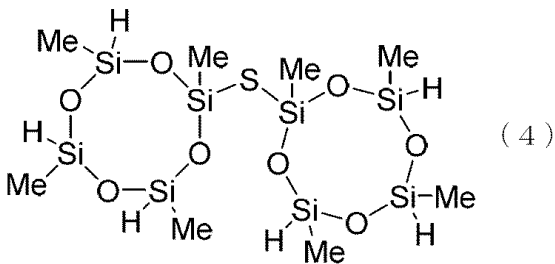
[0036] [식(3) 중,

[0037] $R^{1\sim3}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이다.]

[0038] 으로 표시되는, 항 1~5 중 어느 한 항에 기재된 황 함유 실록세인.

[0039] [항 7]

[0040] 아래 식(4):

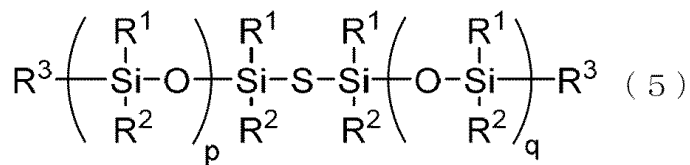


[0041]

[0042] 로 표시되는, 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드인, 항 1~6 중 어느 한 항에 기재된 황 함유 실록세인.

[0043] [항 8]

[0044] 아래 식(5):



[0045]

[0046] [식(5) 중,

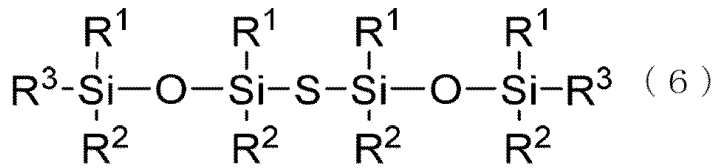
[0047] $R^{1\sim3}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이고;

[0048] p 및 q는 각각 독립적으로 1~5의 정수이다.]

[0049] 로 표시되는, 항 1~7 중 어느 한 항에 기재된 황 함유 실록세인.

[0050] [항 9]

[0051] 아래 식(6):



[0052]

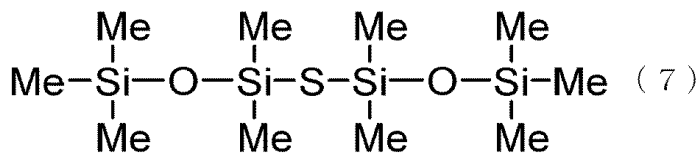
[0053] [식(6) 중,

[0054] $\text{R}^{1\sim3}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이다.]

[0055] 으로 표시되는, 항 1~8 중 어느 한 항에 기재된 황 함유 실록세인.

[0056] [항 10]

[0057] 아래 식(7):



[0058]

[0059] 로 표시되는, 비스(1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산-3-일)설파이드인, 항 1~9 중 어느 한 항에 기재된 황 함유 실록세인.

[0060] [항 11]

[0061] 항 1~10 중 어느 한 항에 기재된 상기 황 함유 실록세인을 포함하는, 실리콘 함유막의 전구체.

[0062] [항 12]

[0063] 상기 실리콘 함유막이 화학 기상 성장에 의해 형성되는, 항 11에 기재된 전구체.

[0064] [항 13]

[0065] 상기 실리콘 함유막이 원자층 퇴적법에 의해 형성되는, 항 11 또는 12에 기재된 전구체.

[0066] [항 14]

[0067] 항 1~10 중 어느 한 항에 기재된 상기 황 함유 실록세인을 포함하는, 실리콘 함유막 형성용의 조성물.

[0068] [항 15]

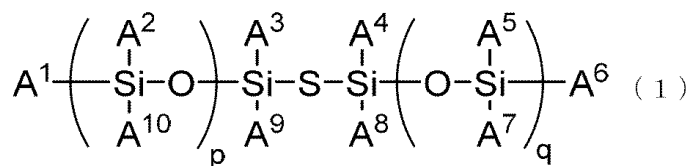
[0069] 상기 실리콘 함유막이 화학 기상 성장에 의해 형성되는, 항 14에 기재된 조성물.

[0070] [항 16]

[0071] 상기 실리콘 함유막이 원자층 퇴적법에 의해 형성되는, 항 14 또는 15에 기재된 조성물.

[0072] [항 17]

[0073] 아래 식(1):



[0074]

[0075] [식(1) 중,

[0076] $\text{A}^{1\sim10}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 유기기, 할로젠, $\text{OSiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ 로 표시되는 실록시기, 또는

NR^dR^e 로 표시되는 아미노기이고, 단, A^1 과 A^3 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고, A^4 와 A^6 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고;

[0077] $R^{a\sim e}$ 는 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 유기기이고, R^d 와 R^e 는 서로 결합하여 환을 형성해도 되고;

[0078] p 및 q는 각각 독립적으로 1~5의 정수이다.]

[0079] 로 표시되는 황 함유 실록세인의 제조 방법으로서,

[0080] (a) 원료 실록세인으로부터 상기 황 함유 실록세인을 합성하는 공정; 및

[0081] (b) 증류에 의해 상기 황 함유 실록세인을 분리하는 증류 공정

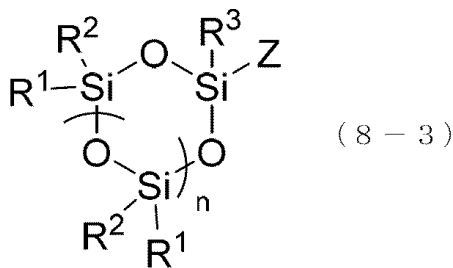
[0082] 을 포함하는, 황 함유 실록세인의 제조 방법.

[0083] [항 18]

[0084] 공정(a)에 있어서, 상기 원료 실록세인과 황화제를 반응시켜 상기 황 함유 실록세인을 합성하는, 항 17에 기재된 황 함유 실록세인의 제조 방법.

[0085] [항 19]

[0086] 상기 원료 실록세인이 아래 식(8-3):



[0087]

[0088] [식(8-3) 중,

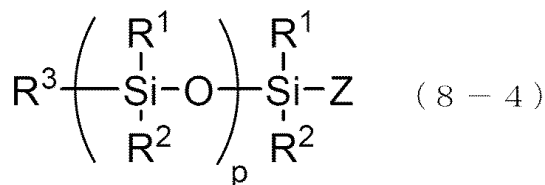
[0089] $R^{1\sim3}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이고;

[0090] Z는 할로젠 또는 수소 원자이고;

[0091] n은 1~4의 정수이다.]

[0092] 으로 표시되는 화합물, 또는

[0093] 아래 식(8-4):



[0094]

[0095] [식(8-4) 중,

[0096] $R^{1\sim3}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이고,

[0097] Z는 할로젠 또는 수소 원자이고;

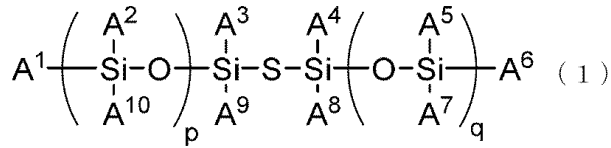
[0098] p는 1~5의 정수이다.]

[0099] 로 표시되는 화합물

[0100] 인, 항 17 또는 18에 기재된 황 함유 실록세인의 제조 방법.

[0101] [항 20]

[0102] 아래 식(1):



[0103]

[0104] [식(1) 중,

[0105] $A^{1\sim 10}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 유기기, 할로젠, $OSiR^aR^bR^c$ 로 표시되는 실록시기, 또는 NR^dR^e 로 표시되는 아미노기이고, 단, A^1 과 A^3 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고, A^4 와 A^6 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고;

[0106] $R^{a\sim e}$ 는 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 유기기이고, R^d 와 R^e 는 서로 결합하여 환을 형성해도 되고;

[0107] p 및 q는 각각 독립적으로 1~5의 정수이다.]

[0108] 로 표시되는 황 함유 실록세인을 이용하는, 실리콘 함유막의 제조 방법.

발명의 효과

[0109] 본 개시에 의하면, 황 원자를 갖는 실록세인 화합물을 실리콘 전구체로서 사용함으로써, 고온 조건을 포함하는 넓은 온도 영역에 있어서 ALD법에 의해 균일하고 양질의 막을 형성할 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

[0110] 도 1은 본 개시의 실시예 1에 있어서의 제조 방법에 의해 얻어진 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산 일)설파이드의 1H -NMR 차트를 나타낸다.

도 2는 본 개시의 실시예 2 및 4, 및 비교예 1 및 2 및 3에 있어서의 기판 온도와 퇴적 속도의 관계를 나타낸다.

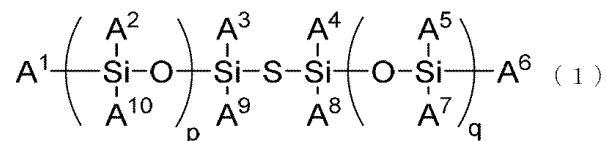
도 3은 본 개시의 실시예 3에 있어서의 제조 방법에 의해 얻어진 비스(1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산-3-일)설파이드의 1H -NMR 차트를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0111] <황 함유 실록세인>

[0112] 본 개시에 있어서의 황 함유 실록세인은, 아래 식(1):

[0113] 아래 식(1):



[0114]

[0115] [식(1) 중,

[0116] $A^{1\sim 10}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 유기기, 할로젠, $OSiR^aR^bR^c$ 로 표시되는 실록시기, 또는

NR^dR^e 로 표시되는 아미노기이고, 단, A^1 과 A^3 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고, A^4 와 A^6 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고;

[0117] $R^{a\sim e}$ 는 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 유기기이고, R^d 와 R^e 는 서로 결합하여 환을 형성해도 되고;

[0118] p 및 q는 각각 독립적으로 1~5의 정수이다.]

[0119] 로 표시되는 황 함유 실록세인이어도 된다. 본 개시에 있어서의 황 함유 실록세인에는, 식(1)에 있어서 $A^{1\sim7}$ 및 A^{10} 이 메틸기 또한 A^8 및 A^9 가 트라이메틸실록시기 또한 p 및 q가 1인 화합물은 포함되지 않아도 된다.

[0120] $A^{1\sim10}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 유기기, 할로젠, $OSiR^aR^bR^c$ 로 표시되는 실록시기, 또는 NR^dR^e 로 표시되는 아미노기이다. 단, A^1 과 A^3 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고(즉, $-A^1-A^3-$ 이 $-O-$ 여도 되고), A^4 와 A^6 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 된다(즉, $-A^4-A^6-$ 이 $-O-$ 여도 된다). A^1 과 A^3 및 A^4 와 A^6 의 어느 한쪽이 환상 실록세인을 형성해도 된다.

[0121] 모든 $A^{1\sim10}$ 중 수소 원자 이외의 기(예를 들어 유기기, 특히 1가의 지방족 탄화수소기)의 수의 비율은, 0% 이상, 10% 이상, 30% 이상, 50% 이상, 또는 70% 이상이면 되고, 예를 들어 50% 이상, 예를 들어 100%이다. 모든 $A^{1\sim10}$ 중 수소 원자 이외의 기(예를 들어 유기기, 특히 1가의 지방족 탄화수소기)의 수의 비율은, 90% 이하, 70% 이하, 50% 이하, 30% 이하, 또는 0이어도 된다. 각 $-Si$ 가 0개 또는 적어도 1개(1개, 2개, 또는 3개)의 수소 원자 이외의 기(예를 들어 유기기, 특히 1가의 지방족 탄화수소기)를 갖고 있어도 된다.

[0122] 모든 $A^{1\sim10}$ 의 적어도 1개(예를 들어, 1개 이상, 2개 이상)가 수소 원자여도 된다. 예를 들어, 각 $-SiA^2A^{10}O-$ 에 있어서의 A^2 및 A^{10} 의 적어도 한쪽(예를 들어, 한쪽 또는 양쪽)은 수소 원자여도 되고, 또한 각 $-SiA^5A^7O-$ 에 있어서의 A^5 및 A^7 의 적어도 한쪽(예를 들어, 한쪽 또는 양쪽)은 수소 원자여도 된다. 예를 들어, 각 Si 가 적어도 1개의 수소 원자와 결합하고 있어도 된다.

[0123] A^2 및 A^{10} 의 각각은 서로 동일 또는 상이해도 되고, A^5 및 A^7 의 각각은 서로 동일 또는 상이해도 된다. $A^{1\sim10}$ 의 각각은 서로 동일 또는 상이해도 된다. A^2 , A^5 및 $A^{7\sim10}$ 의 각각은 서로 동일 또는 상이해도 된다.

[0124] $A^{1\sim10}$ 의 유기기는 지방족기 또는 방향족기여도 되고, 바람직하게는 지방족기(예를 들어 지방족 탄화수소기)이다. $A^{1\sim10}$ 의 유기기는 헤테로원소 함유기 또는 탄화수소기여도 되고, 바람직하게는 탄화수소기(예를 들어 지방족 탄화수소기)이다. $A^{1\sim10}$ 의 유기기는, 직쇄상, 분기쇄상, 또는 환상이어도 되고, 바람직하게는 직쇄상이다. $A^{1\sim10}$ 의 유기기의 탄소수는 1 이상, 2 이상, 3 이상, 5 이상, 또는 7 이상이어도 된다. $A^{1\sim10}$ 의 유기기의 탄소수는 20 이하, 15 이하, 10 이하, 5 이하, 또는 3 이하여도 되고, 바람직하게는 5 이하이다.

[0125] $OSiR^aR^bR^c$ 또는 NR^dR^e 에 있어서의 $R^{a\sim e}$ 는 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 유기기이다. R^d 와 R^e 는 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0126] $R^{a\sim e}$ 의 유기기는 지방족기 또는 방향족기여도 되고, 바람직하게는 지방족기(예를 들어 지방족 탄화수소기)이다. $A^{1\sim10}$ 의 유기기는 헤테로원소 함유기 또는 탄화수소기여도 되고, 바람직하게는 탄화수소기(예를 들어 지방족 탄화수소기)이다. $R^{a\sim e}$ 의 유기기는, 직쇄상, 분기쇄상, 또는 환상이어도 되고, 바람직하게는 직쇄상이다. $R^{a\sim e}$ 의 유기기의 탄소수는 1 이상, 2 이상, 또는 3 이상, 5 이상, 또는 7 이상이어도 된다. $R^{a\sim e}$ 의 유기기의 탄소수는 20 이하, 15 이하, 10 이하, 5 이하, 또는 3 이하여도 되고, 바람직하게는 5 이하이다.

[0127] 예를 들어, $A^{1\sim10}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~10의 알킬기(예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, n-뷰틸, sec-뷰틸, 아이소뷰틸, tert-뷰틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 또는 데칸일), 탄소수 2~10의 알켄일기(예를 들어, 바이닐 또는 2-프로펜일), 탄소수 2~10의 알킨일기(예를 들어, 에

틴일 또는 프로핀일), 탄소수 3~10의 사이클로알킬기(예를 들어, 사이클로펜틸 또는 사이클로뷰틸), 탄소수 4~10의 아릴기(예를 들어, 사이클로펜타다이엔일 또는 페닐), 할로젠(예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자 또는 아이오딘 원자 등), $OSiR^aR^bR^c$ 로 표시되는 실록시기(예를 들어, 트라이메틸실록시 또는 다이메틸실록시) 또는 NR^dR^e 로 표시되는 아미노기(예를 들어, 메틸아미노, 에틸아미노, 다이메틸아미노, 다이에틸아미노, 프로필아미노, 아이소프로필아미노, 다이프로필아미노, 다이아이소프로필아미노, 피롤리디노 또는 피페리디노)여도 되고, 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기(메틸, 에틸, 프로필 또는 아이소프로필)이다. A^1 과 A^3 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고, A^4 와 A^6 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 된다. A^{1-10} 에 있어서의 탄화수소기의 각각은 독립적으로 분기쇄상 또는 직쇄상이어도 되고, 바람직하게는 직쇄상이다.

[0128] 식(1)에 있어서의 p 및 q는 각각 1~5로부터 선택되는 정수이며, 예를 들어, (p, q)=(1, 1), (2, 2), (3, 3), (4, 4), (5, 5), (1, 2), (4, 5)이다.

[0129] 황 함유 실록세인의 분자량은 200 이상, 250 이상, 300 이상, 또는 350 이상이어도 된다. 황 함유 실록세인의 분자량은 1000 이하, 900 이하, 800 이하, 또는 700 이하여도 되고, 바람직하게는 700 이하이다.

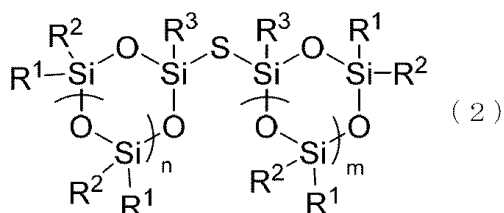
[0130] 황 함유 실록세인의 탄소수는 0 이상, 1 이상, 5 이상, 10 이상, 15 이상, 20 이상, 25 이상, 또는 30 이상이어도 된다. 황 함유 실록세인의 탄소수는 50 이하, 45 이하, 40 이하, 35 이하, 30 이하, 또는 25 이하여도 된다.

[0131] 1분자 중에 다수의 Si-O 구조가 존재하는 편이, 실리콘 산화막을 형성하는 데 있어서는 구성 원소가 막 조성과 유사하기 때문에, 막 특성의 관점에서 바람직하다. 또한, 상세한 이유는 불명하지만, Si-S 구조가 존재하는 편이, 고온 조건에 있어서의 막 형성 방법의 관점에서 바람직하다. 한편으로, 성막성의 관점이나 증기압 제어의 관점에서 말하면, 분자 사이즈도 중요하다. 본원 발명자들은 예의 검토를 거듭한 결과, 상기에서 특정한 바와 같은 적당한 Si-O 구조의 수 및 적당한 분자량을 갖는 황 함유 실록세인에 의해 양호한 효과를 발휘할 수 있음을 발견했다.

[0132] [환상 실록세인]

[0133] 본 개시에 있어서의 황 함유 실록세인은 환상 실록세인이어도 된다. 예를 들어, 본 개시에 있어서의 황 함유 실록세인은 비스(사이클로트라이실록산일)설파이드 화합물, 비스(사이클로테트라실록산일)설파이드 화합물, 비스(사이클로펜타실록산일)설파이드 화합물, 비스(사이클로헥사실록산일)설파이드 화합물, (사이클로트라이실록산일)싸이오사이클로테트라실록세인 화합물, (사이클로트라이실록산일)싸이오사이클로펜타실록세인 화합물, (사이클로트라이실록산일)싸이오사이클로헥사실록세인 화합물, (사이클로테트라실록산일)싸이오사이클로헥사실록세인 화합물 또는 (사이클로펜타실록산일)싸이오사이클로헥사실록세인 화합물이어도 된다.

[0134] 본 개시에 있어서의 황 함유 실록세인은, 특히, 아래 식(2):



[0135]

[0136] [식(2) 중,

[0137] R^{1-3} 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이고;

[0138] n 및 m은 각각 독립적으로 1~4의 정수이다.]

[0139] 로 표시되는 환상 실록세인인 황 함유 실록세인이어도 된다.

[0140] 식(2)에 있어서, R^{1-3} 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기(예를 들어 탄소수 1~10의 알킬기(예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, n-뷰틸, sec-뷰틸, 아이소뷰

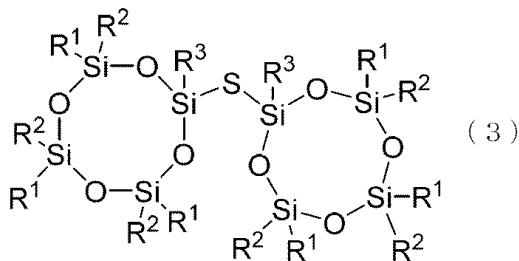
틸, tert-뷰틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 또는 데칸일), 탄소수 2~10의 알켄일기(예를 들어, 바이닐 또는 2-프로펜일), 탄소수 2~10의 알킨일기(예를 들어, 에틴일 또는 프로핀일)이며, 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기(메틸, 에틸, 프로필 또는 아이소프로필)이다. R^{1-3} 에 있어서의 탄화수소기는 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 분기쇄상 또는 직쇄상이어도 되고, 바람직하게는 직쇄상이다.

[0141] 식(2)에 있어서, 모든 R^{1-3} 중 수소 원자 이외의 기(1가의 지방족 탄화수소기)의 수의 비율은, 0% 이상, 10% 이상, 30% 이상, 50% 이상, 또는 70% 이상이어도 되고, 예를 들어 50% 이상, 예를 들어 100%이다. 모든 R^{1-3} 중 수소 원자 이외의 기(1가의 지방족 탄화수소기)의 수의 비율은, 90% 이하, 70% 이하, 50% 이하, 30% 이하, 또는 0이어도 된다. 각 -Si가 0개 또는 1개 이상(예를 들어 1개, 또는 2개)의 수소 원자 이외의 기(1가의 지방족 탄화수소기)를 갖고 있어도 된다.

[0142] 식(2)에 있어서, 황 함유 실록세인에 있어서, 모든 R^1 및 R^2 의 적어도 1개(예를 들어, 1개 이상, 2개 이상)가 수소 원자여도 된다. 각 -SiR¹R²O-에 있어서의 R^1 및 R^2 의 적어도 한쪽(예를 들어, 한쪽 또는 양쪽)은 수소 원자여도 된다.

[0143] 식(2)에 있어서, R^1 및 R^2 의 각각은 서로 동일 또는 상이해도 되고, R^{1-3} 의 각각은 서로 동일 또는 상이해도 된다.

[0144] 또한, 식(2)에 있어서의 n 및 m은 1~4로부터 선택되는 정수이며, 예를 들어 n=m=2이다. p, q, n 및 m이 상기 범위에 있음으로써, 성막성이 우수할 수 있다. 예를 들어, 황 함유 실록세인은, n 및 m이 2이며, 아래 식(3):



[0145]

[0146] [식(3) 중,

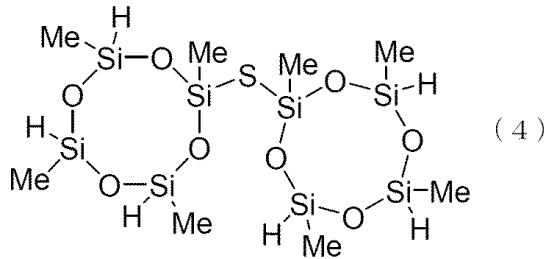
[0147] R^{1-3} 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이다.]

[0148] 으로 표시되는 화합물이어도 된다.

[0149] 환상 실록세인인 황 함유 실록세인의 예로서는, 비스(사이클로트라이실록산일)설파이드, 비스(2,4,6-트라이메틸사이클로트라이실록산일)설파이드, 비스(2,4,6-트라이에틸사이클로트라이실록산일)설파이드, 비스(2,4,4,6,6-펜타메틸사이클로트라이실록산일)설파이드, 비스(2,4,4,6,6-펜타에틸사이클로트라이실록산일)설파이드, 비스(2,4,4,6,6-펜타페닐사이클로트라이실록산일)설파이드, 비스(사이클로테트라실록산일)설파이드, 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드, 비스(2,4,6,8-테트라에틸사이클로테트라실록산일)설파이드, 비스(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸사이클로테트라실록산일)설파이드, 비스(2,4,4,6,6,8,8-헵타에틸사이클로테트라실록산일)설파이드, 비스(2,4,4,6,6,8,8-헵타페닐사이클로테트라실록산일)설파이드, 비스(사이클로펜타실록산일)설파이드, 비스(2,4,6,8,10-펜타메틸사이클로펜타실록산일)설파이드, 비스(2,4,6,8,10-펜타에틸사이클로펜타실록산일)설파이드, 비스(2,4,4,6,6,8,8,10,10-노나메틸사이클로펜타실록산일)설파이드, 비스(2,4,4,6,6,8,8,10,10-노나에틸사이클로펜타실록산일)설파이드, 비스(2,4,4,6,6,8,8,10,10-노나페닐사이클로펜타실록산일)설파이드, 비스(사이클로헥사실록산일)설파이드, 비스(2,4,6,8,10,12-헥사메틸사이클로헥사실록산일)설파이드, 비스(2,4,6,8,10,12-헥사에틸사이클로헥사실록산일)설파이드, 비스(2,4,4,6,6,8,8,10,10,12,12-운데카메틸사이클로헥사실록산일)설파이드, 비스(2,4,4,6,6,8,8,10,10,12,12-운데카에틸사이클로헥사실록산일)설파이드, 비스(2,4,4,6,6,8,8,10,10,12,12-운데카페닐사이클로헥사실록산일)설파이드, 2-[(2',4',6'-트라이메틸사이클로트라이실록산-2'-일)싸이오]-2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인, 2-[(2',4',6'-트라이메틸사이클로트라이실록산-2'-일)싸이오]-2,4,6,8,10-펜타메틸사이클로펜타실록세인, 2-[(2',4',6'-트라이메틸사이클로트라이실록산-2'-일)싸이오]-2,4,6,8,10,12-헥사메틸사이클로헥사실록세인, 2-[(2',4',6',8'-테트라메틸사이클로테트라실록산-2'-일)싸이오]-2,4,6,8,10-펜타메틸사이클로펜타실록세인, 2-[(2',4',6',8'-테트라메틸사이클로테트라실록산-

2'-일)싸이오]-2,4,6,8,10,12-헥사메틸사이클로헥사실록세인 또는 2-[(2',4',6',8',10'-펜타메틸사이클로펜타실록산-2'-일)싸이오]-2,4,6,8,10,12-헥사메틸사이클로헥사실록세인 등을 들 수 있다.

[0150] 본 개시에 있어서의 황 함유 실록세인은, 아래 식(4):



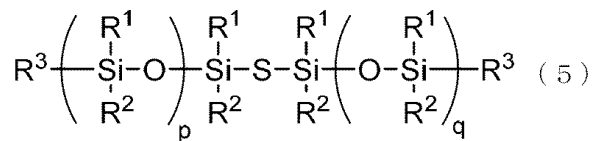
[0151]

[0152] 로 표시되는, 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드여도 된다.

[0153] [비환상 실록세인]

[0154] 본 개시에 있어서의 황 함유 실록세인은 비환상 실록세인이어도 된다. 예를 들어, 본 개시에 있어서의 황 함유 실록세인은 비스(다이실록산일)설파이드 화합물, 비스(트라이실록산일)설파이드 화합물, 비스(테트라실록산일)설파이드 화합물, 비스(펜타실록산일)설파이드 화합물, (다이실록산일)싸이오테트라실록세인 화합물, (다이실록산일)싸이오텐타실록세인 화합물, (트라이실록산일)싸이오텐타실록세인 화합물, (테트라실록산일)싸이오텐타실록세인 화합물이어도 된다.

[0155] 본 개시에 있어서의 황 함유 실록세인은, 특히, 아래 식(5):



[0156]

[0157] [식(5) 중,

[0158] $R^{1\sim3}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이고;

[0159] p 및 q는 각각 독립적으로 1~5의 정수이다.]

[0160] 로 표시되는 비환상 실록세인인 황 함유 실록세인이어도 된다.

[0161] 식(5)에 있어서, $R^{1\sim3}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기 (예를 들어 탄소수 1~10의 알킬기(예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 아이소부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 또는 데칸일), 탄소수 2~10의 알켄일기(예를 들어, 바이닐 또는 2-프로펜일), 탄소수 2~10의 알킨일기(예를 들어, 에틴일 또는 프로핀일)이며, 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기(메틸, 에틸, 프로필 또는 아이소프로필))이다. $R^{1\sim3}$ 에 있어서의 탄화수소기는 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 분기쇄상 또는 직쇄상이어도 되고, 바람직하게는 직쇄상이다.

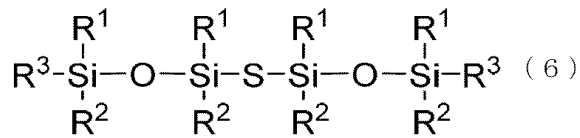
[0162] 식(5)에 있어서, 모든 $R^{1\sim3}$ 중 수소 원자 이외의 기(1가의 지방족 탄화수소기)의 수의 비율은, 0% 이상, 10% 이상, 30% 이상, 50% 이상, 또는 70% 이상이어도 되고, 예를 들어 50% 이상, 예를 들어 100%이다. 모든 $R^{1\sim3}$ 중 수소 원자 이외의 기(1가의 지방족 탄화수소기)의 수의 비율은, 90% 이하, 70% 이하, 50% 이하, 30% 이하, 또는 0%이어도 된다. 각 -Si가 0개 또는 1개 이상(예를 들어 1개, 또는 2개)의 수소 원자 이외의 기(1가의 지방족 탄화수소기)를 갖고 있어도 된다.

[0163] 식(5)에 있어서, 황 함유 실록세인에 있어서, 모든 R^1 및 R^2 의 적어도 1개(예를 들어, 1개 이상, 2개 이상)가 수소 원자여도 되지만, 황 함유 실록세인은 1가의 지방족 탄화수소기를 복수 갖고 있는 것이 바람직하다. 각 $-SiR^1R^2O-$ 에 있어서의 R^1 및 R^2 의 적어도 한쪽(예를 들어, 한쪽 또는 양쪽)이 1가의 지방족 탄화수소기여도

되고, $R^{1\sim3}$ 의 모두가 1가의 지방족 탄화수소기여도 된다.

[0164] 식(5)에 있어서, R^1 및 R^2 의 각각은 서로 동일 또는 상이해도 되고, $R^{1\sim3}$ 의 각각은 서로 동일 또는 상이해도 된다.

[0165] 또한, 식(5)에 있어서의 p 및 q 는 각각 1~5로부터 선택되는 정수이며, 예를 들어, $(p, q)=(1, 1), (2, 2), (3, 3), (4, 4), (5, 5), (1, 2), (4, 5)$ 이다. 예를 들어, 황 함유 실록세인은, p 및 q 가 1이며, 하기 식(6):



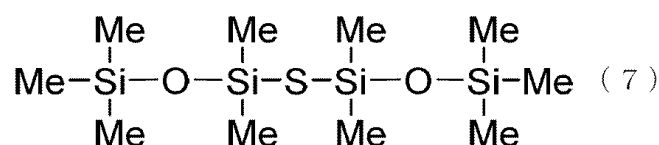
[0166]
[0167] [식(6) 중,

[0168] $R^{1\sim10}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이다.]

[0169] 으로 표시되는 화합물이어도 된다.

[0170] 비환상 실록세인인 황 함유 실록세인의 예로서는, 비스(다이실록산일)설파이드, 비스(1,1,3,3-테트라메틸다이실록산일)설파이드, 비스(1,1,3,3-테트라에틸다이실록산일)설파이드, 비스(1,1,3,3-테트라프로필다이실록산일)설파이드, 비스(1,1,3,3-테트라이소프로필다이실록산일)설파이드, 비스(1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산일)설파이드, 비스(1,1,1,3,3-펜타프로필다이실록산일)설파이드, 비스(1,1,1,3,3-펜타이소프로필다이실록산일)설파이드, 비스(트라이실록산일)설파이드, 비스(1,1,3,3,5,5-헥사메틸트라이실록산일)설파이드, 비스(1,1,3,3,5,5-헥사에틸트라이실록산일)설파이드, 비스(1,1,3,3,5,5-헥사프로필트라이실록산일)설파이드, 비스(1,1,3,3,5,5-헥사이소프로필트라이실록산일)설파이드, 비스(1,1,1,3,3,5,5-헵타메틸트라이실록산일)설파이드, 비스(1,1,1,3,3,5,5-헵타에틸트라이실록산일)설파이드, 비스(1,1,1,3,3,5,5-헵타프로필트라이실록산일)설파이드, 비스(1,1,1,3,3,5,5-헵타이소프로필트라이실록산일)설파이드, (다이실록산일)싸이오프트라이실록세인, (1,1,3,3-테트라메틸다이실록산일)싸이오프트라이실록세인, (1,1,3,3-테트라에틸다이실록산일)싸이오프트라이실록세인, (1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산일)싸이오프트라이실록세인, (1,1,1,3,3-펜타에틸다이실록산일)싸이오프트라이실록세인, (1,1,3,3-테트라메틸다이실록산일)싸이오-1,1,3,3,5,5,5-헵타메틸트라이실록세인, (1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산일)싸이오-1,1,3,3,5,5,5-헵타에틸트라이실록세인, (1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산일)싸이오-1,1,3,3,5,5,5-헵타에틸트라이실록세인 등을 들 수 있다.

[0171] 본 개시에 있어서의 황 함유 실록세인은, 아래 식(7):



[0172]
[0173] 로 표시되는, 비스(1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산-3-일)설파이드여도 된다.

[0174] < 황 함유 실록세인의 제조 방법 >

[0175] 본 개시에 있어서의 황 함유 실록세인의 제조 방법은,

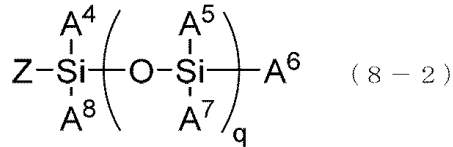
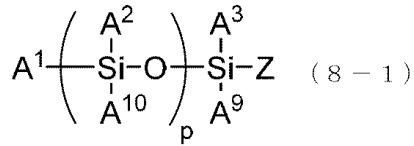
[0176] (a) 원료의 실록세인으로부터 황 함유 실록세인을 합성하는 공정, 및 (b) 증류에 의해 황 함유 실록세인을 분리하는 증류 공정

[0177] 을 포함하는 제조 방법을 포함해도 된다.

[0178] [합성 공정(a)]

[0179] 합성 공정(a)에 있어서, 원료 실록세인을 황화제와 반응시키는 공정을 포함해도 된다.

[0180] 상기 원료 실록세인은 아래 식(8-1) 및 (8-2):



[0181]

[0182] [식(8-1) 및 식(8-2) 중,

[0183] $A^{1 \sim 10}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 유기기, 할로젠, $\text{OSiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ 로 표시되는 실록시기, 또는 NR^dR^e 로 표시되는 아미노기이고, 단, A^1 과 A^3 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고, A^4 와 A^6 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고;

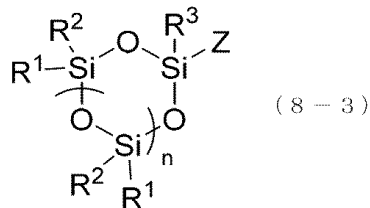
[0184] $R^a \sim e$ 는 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 유기기이고, R^d 와 R^e 는 서로 결합하여 환을 형성해도 되고;

[0185] p 및 q는 각각 독립적으로 1~5의 정수이고;

[0186] Z는 할로젠 또는 수소 원자이다.]

[0187] 로 표시되는 화합물이어도 된다. 여기에서, $A^{1 \sim 10}$ 및 p 및 q의 태양은 상기에서 설명한 바와 같다.

[0188] 상기 원료 실록세인은 아래 식(8-3):



[0189]

[0190] [식(8-3) 중,

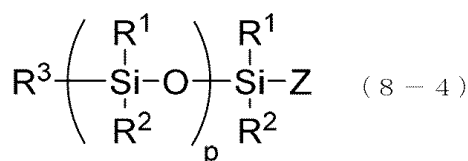
[0191] $R^{1 \sim 3}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이고;

[0192] Z는 할로젠 또는 수소 원자이고;

[0193] n은 1~4의 정수이다.]

[0194] 으로 표시되는 화합물이어도 된다. 여기에서, R^1 , R^2 , R^3 및 n의 태양은 상기에서 설명한 바와 같다.

[0195] 상기 원료 실록세인은 아래 식(8-4):



[0196]

[0197] [식(8-4) 중,

[0198] $R^{1 \sim 3}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~10의 1가의 지방족 탄화수소기이고,

[0199] Z는 할로젠 또는 수소 원자이고;

[0200] p는 1~5의 정수이다.]

[0201] 로 표시되는 화합물이어도 된다. 여기에서, $R^{1\sim3}$, p 및 q의 태양은 상기에서 설명한 바와 같다.

[0202] Z의 예로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자, 및 수소 원자를 들 수 있다.

[0203] 원료 실록세인의 분자량은 100 이상, 150 이상, 200 이상, 또는 250 이상이어도 된다. 원료 실록세인의 분자량은 750 이하, 600 이하, 500 이하, 또는 400 이하여도 되고, 바람직하게는 500 이하이다.

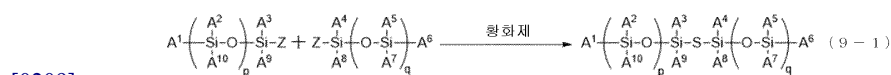
[0204] 원료 실록세인의 탄소수는 0 이상, 1 이상, 3 이상, 5 이상, 7 이상, 10 이상, 12 이상, 또는 15 이상이어도 된다. 황 함유 실록세인의 탄소수는 30 이하, 25 이하, 20 이하, 15 이하, 또는 10 이하여도 된다.

[0205] 상기 원료 실록세인은, 미리 합성하고 나서 사용해도 된다. 예를 들어, Z가 수소 원자인 실록세인 화합물은, 그 대로 합성 공정(a)에 사용해도 되고, 할로젠화제를 이용하여 Z를 할로젠으로 치환하고 나서 합성 공정(a)를 실시해도 된다. 할로젠화제는 불소화제, 염소화제, 브로민화제, 아이오딘화제여도 된다. 이들 중에서도 N-클로로 석신이미드, N-클로로프탈이미드 등의 염소화제가 바람직하게 이용된다.

[0206] 상기 황화제는 -SiZ에 있어서의 Z를 황으로 치환 가능한 황 화합물이며, 예를 들어 황화 리튬, 황화 나트륨, 황화 수소 등의 황화물을 이용할 수 있다.

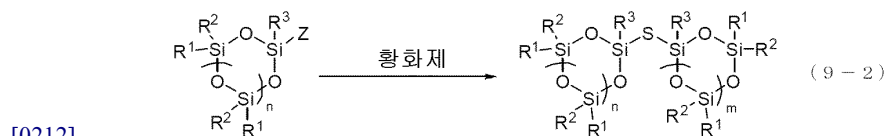
[0207] 원료 실록세인(8-1) 및 (8-2)와 황화제의 반응식의 예를 이하에 나타낸다.

[0208] 식(9-1):



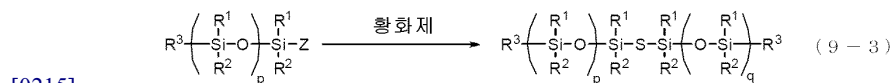
[0210] 원료 실록세인(8-3)과 황화제의 반응식의 예를 이하에 나타낸다.

[0211] 식(9-2):



[0213] 원료 실록세인(8-4)와 황화제의 반응식의 예를 이하에 나타낸다.

[0214] 식(9-3):



[0216] 공정(a)에서는, 최초에 원료 실록세인을 유기 용매에 용해시키고, 거기에 황화제를 가해 가는 방법, 및 황화제를 유기 용매에 녹여 두고, 원료 실록세인을 가해 가는 방법의 어느 것도 본 반응에는 적용 가능하다.

[0217] 황화제의 사용량은, 원료 실록세인 1.0몰에 대해서, 통상 0.2~3.0몰, 바람직하게는 0.4~2.0몰(예를 들어 0.5~1.0몰)이다.

[0218] 반응은 -20℃~100℃, 바람직하게는 -10℃~60℃의 범위에서 반응이 행해져도 된다. 반응 시간은 통상 0.5~30 시간의 범위이다.

[0219] 본 개시에 이용할 수 있는 용매는, 예를 들어 헥세인, 사이클로헥세인, 헵테인, 노네인, 데케인 등의 탄화수소류; 다이클로로에테인, 다이클로로메테인, 클로로폼 등의 할로젠화 탄화수소류; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 클로로벤젠, 트라이클로로벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 다이에틸 에터, 테트라하이드로퓨란(THF), 에틸렌 글라이콜 다이메틸 에터 등의 에테르류 및 이들의 혼합물을 이용할 수 있다. 이들 중에서도 다이에틸 에터, 테트라하이드로퓨란(THF) 등의 에테르류가 바람직하고, 특히 테트라하이드로퓨란(THF)이 바람직하게 이용된다. 용매의 사용량은 원료 실록세인 화합물에 대해서, 통상 0.1~50배 질량이다.

[0220] 실록세인, 황 함유 실록세인의 가수분해를 회피하기 위해, 반응계는 모두 무수 조건에서 행하는 것이 바람직하고, 사용하는 모든 원료 중의 수분을 모든 원료 질량에 대해서 0~5000질량ppm, 바람직하게는 0~500질량ppm의 범위로 하여 반응을 행한다. 또한, 반응 장치는 가열 건조 및 감압, 질소나 아르곤 등의 불활성 가스 치환을 행함으로써 건조된 것을 이용하는 것이 바람직하다.

[0221] 공정(a)에서는, 부생염 등의 고체가 반응액 중에 존재하는 경우는, 필요에 따라서 반응 종료 후에 여과를 행해도 된다. 여과를 행하는 경우는, 황 함유 실록세인의 분해를 억제하기 위해서 건조한 불활성 가스하에서, 예를 들어 질소 또는 아르곤하에서 행하는 것이 바람직하다. 여과 온도는 일의적으로 정해지는 것은 아니지만, 10℃부터 사용 용매의 비점까지 적용 가능하다. 바람직하게는 20℃ 내지 65℃의 범위에서 행하는 것이 바람직하다.

[0222] [증류 공정(b)]

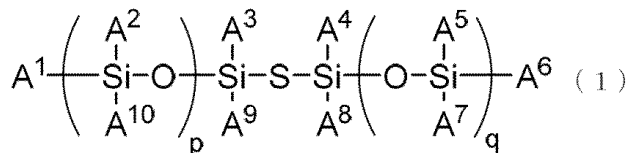
[0223] 공정(b)에서는, 증류, 예를 들어 감압 증류를 행하는 것에 의해 황 함유 실록세인이 단리된다. 황화제 및 유기 용매는 용이하게 제거되어, 황 함유 실록세인을 충분히 높은 순도로 정제할 수 있다.

[0224] <실리콘 함유막의 제조 방법>

[0225] 본 개시에 의한 황 함유 실록세인을 실리콘 함유막의 중간체로서 이용하여, 기판 상에 실리콘 함유막을 형성할 수 있다. 본 개시에 의한 실리콘 함유막의 형성 방법은, 화학 기상 성장, 특히 원자층 퇴적이어도 된다. 보다 상세하게는, 본 개시에 의한 실리콘 함유막의 형성 방법은,

[0226] (c) 기판에, 아래 식(1):

[0227] 아래 식(1):



[0228]

[0229] [식(1) 중,

[0230] $A^{1\sim10}$ 은 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 유기기, 할로젠, $OSiR^aR^bR^c$ 로 표시되는 실록시기, 또는 NR^dR^e 로 표시되는 아미노기이고, 단, A^1 과 A^3 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고, A^4 와 A^6 은 일체로서 산소 원자이며 환상 실록세인을 형성해도 되고;

[0231] $R^{a\sim e}$ 는 각 출현에 있어서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 유기기이고, R^d 와 R^e 는 서로 결합하여 환을 형성해도 되고;

[0232] p 및 q는 각각 독립적으로 1~5의 정수이다.]

[0233] 로 표시되는 황 함유 실록세인을 포함하는 황 함유 실록세인 조성물을 접촉시켜, 기판에 상기 황 함유 실록세인 조성물을 흡착시키는 공정;

[0234] (d) 미흡착의 황 함유 실록세인 조성물 및 부생물을 폐징하는 공정;

[0235] (e) 상기 황 함유 실록세인 조성물이 흡착된 기판에 반응 가스를 주입함으로써, 황 함유 실록세인이 분해되어 원자층을 형성하는 공정; 및

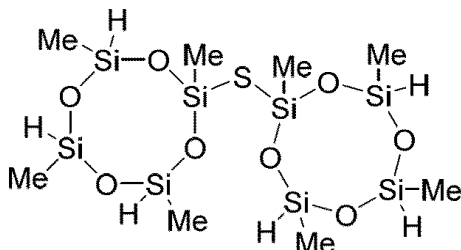
[0236] (f) 미반응의 반응 가스와 부생물을 폐징하는 공정

[0237] 을 포함하는, 원자층 퇴적법이어도 된다.

[0238] 기판의 온도는 100~800℃에서 행해져도 되고, 바람직하게는 100~750℃이다. 얻어지는 막 특성의 관점에서, 기판의 온도는 200℃ 이상, 300℃ 이상, 400℃ 이상, 500℃ 이상, 600℃ 이상, 또는 700℃ 이상이어도 되고, 예를 들어 250℃ 이상이며, 바람직하게는 300℃ 이상, 400℃ 이상, 또는 500℃ 이상이다. 한편, 성막 온도는, (c)~(f)의 적어도 일 공정의 온도여도 되고, 예를 들어, 공정(c)에 있어서의 황 함유 실록세인 조성물과 접촉할 때의 기판의 온도이다. 본 개시의 황 함유 실록세인으로부터 얻어지는 실리콘 함유막은 고온에 있어서도 안정되어 있어, 본 개시의 황 함유 실록세인은 고온의 기판 온도를 채용하는 실리콘 함유막의 제조 방법에 있어서도 호적

하게 이용할 수 있다.

- [0239] 공정(c) 및 공정(e)에서 가스 주입 시의 압력은 0.05~100Torr, 바람직하게는 0.05~50Torr이다.
- [0240] 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.
- [0241] 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.
- [0242] 본 개시에 있어서의 황 함유 실록세인은, ALD법에 의한 실리콘 함유막(실리콘 산화막, 실리콘 질화막 등)의 제조에 효과적으로 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 있어서는 ALD 원도는 성막 온도를 가로축에 취하고 퇴적 속도를 세로축에 취했을 때에 퇴적 속도가 극대가 되는 점에서 극소가 되는 점까지의 온도 범위라고 정의할 수 있다.
- [0243] **실시예**
- [0244] 이하에 본 개시를 실시예에 의해 상세히 설명한다.
- [0245] [실시예 1: 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드의 합성]
- [0246] 질소 치환 후, 온도계, 냉각관, 모터 교반기를 세팅한 500mL의 플라스크에 황화 리튬 7.7g(0.17몰)과 테트라하이드로퓨란 82.1g을 첨가했다. 실온에서 교반하면서 2-클로로-2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인 72.6g(0.26몰)을 포함하는 용액 145.9g을 30분에 걸쳐 천천히 적하했다. 적하 후, 26~33℃를 유지하면서 23시간 교반했다. 그 후, 질소 치환한 글러브 박스 내에서 감압 여과에 의해 부생하는 염화 리튬이 주가 되는 고형물을 제거하여, 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드를 포함하는 테트라하이드로퓨란 용액을 얻었다. 이 테트라하이드로퓨란 용액을 내온 60~80℃에서 감압 증류함으로써 테트라하이드로퓨란을 제거하고, 추가로 증류탑을 이용하여 내온 145℃, 0.6Torr로 감압 증류함으로써 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드를 고순도로 얻었다.
- [0247] 증류 후의 GC 분석에 의해, 96.2면적%의 순도로 19.0g(수율 28.1%)의 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드가 얻어졌음이 확인되었다. 얻어진 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드는 ¹H-NMR 및 GC-MS에 의해 동정했다. ¹H-NMR의 귀속은 이하와 같다. ¹H-NMR 차트는 도 1에 나타내는 바와 같다.
- [0248] ¹H-NMR(400MHz, CDC13): δ 0.21-0.28(m, 18H, [CH₃-SiH-]), δ 0.48-0.51, 6H, [CH₃-SiS]), δ 4.71-4.79(m, 6H, [Si-H])
- [0249] 상기 ¹H-NMR 및 GC-MS의 결과에 의해, 얻어진 황 함유 실록세인은, 아래 식:



- [0250]
- [0251] 으로 표시되는, 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드라고 동정했다.

- [0252] [실시예 2: 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드를 이용한 실리콘 함유막의 형성]

- [0253] 진공 장치 내에 실리콘 기관을 설치하고, 100~750℃의 소정 온도로 가열했다. 실시예 1에서 얻어진 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드 및 캐리어 가스를 포함하는 실록세인 조성물을 0.05~100Torr의 압력으로 주입하여, 가열한 실리콘 기관에 흡착시켰다. 그 다음에, 아르곤 가스를 도입함으로써 장치

내에 미흡착의 황 함유 실록세인 조성물 및 부생물을 퍼징했다. 그 후, 반응 가스로서 오존을 0.05~100Torr의 압력으로 주입하여, 기판 상에 퇴적된 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드 유래의 산화 실리콘의 원자층을 형성했다. 그 다음에, 아르곤 가스를 도입함으로써 미반응의 오존과 부생물을 퍼징했다. 상기의 사이클을 반복하여, 산화 실리콘막을 얻었다.

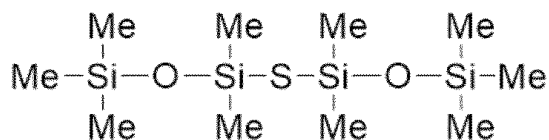
[0254] [실시예 3: 비스(1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산-3-일)설파이드의 합성]

[0255] 질소 치환 후, 온도계, 냉각관, 모터 교반기를 세팅한 3L의 플라스크에 펜타메틸다이실록세인 274g(1.85몰)과 테트라하이드로퓨란 1700g을 첨가했다. 실온에서 교반하면서 N-클로로석신이미드 244g(1.83몰)을 첨가했다. 첨가 후, 56~59℃를 유지하면서 5시간 교반했다. 그 후, 내온 60~80℃에서 감압 증류함으로써 테트라하이드로퓨란을 제거하고, 질소 치환한 글러브 박스 내에서 감압 여과에 의해 부생하는 고형물을 제거하여, 클로로펜타메틸다이실록세인을 포함하는 테트라하이드로퓨란 용액을 얻었다. 이 테트라하이드로퓨란 용액을 추가로 증류탑을 이용하여 내온 100℃, 175Torr로 감압 증류함으로써 고순도의 클로로펜타메틸다이실록세인을 포함하는 테트라하이드로퓨란 용액을 얻었다. 계속해서 질소 치환 후, 온도계, 냉각관, 모터 교반기를 세팅한 300mL의 플라스크에 황화 리튬 8.7g(0.19몰)과 테트라하이드로퓨란 96g을 첨가했다. 실온에서 교반하면서 조금 전 얻어진 클로로펜타메틸다이실록세인 56g(0.31몰)을 포함하는 테트라하이드로퓨란 용액 68g을 40분에 걸쳐 천천히 적하했다. 적하 후, 26~33℃를 유지하면서 4시간 교반했다. 그 후, 질소 치환한 글러브 박스 내에서 감압 여과에 의해 부생하는 염화 리튬이 주가 되는 고형물을 제거하여, 비스(1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산-3-일)설파이드를 포함하는 테트라하이드로퓨란 용액을 얻었다. 이 테트라하이드로퓨란 용액을 내온 60~80℃에서 감압 증류함으로써 테트라하이드로퓨란을 제거하고, 추가로 증류탑을 이용하여 내온 84℃, 2.2Torr로 감압 증류함으로써 비스(1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산-3-일)설파이드를 고순도로 얻었다.

[0256] 증류 후의 GC 분석에 의해, 98.0면적%의 순도로 27g(수율 18%)의 비스(1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산-3-일)설파이드가 얻어졌음이 확인되었다. 얻어진 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드는 1H-NMR 및 GC-MS에 의해 동정했다. 1H-NMR의 귀속은 이하와 같다. 1H-NMR 차트는 도 3에 나타내는 바와 같다.

[0257] 1H-NMR(400MHz, CDCl₃): δ 0.12(s, 18H, [CH₃-Si]), δ 0.40(s, 12H, [CH₃-Si])

[0258] 상기 1H-NMR 및 GC-MS의 결과에 의해, 얻어진 황 함유 실록세인은, 아래 식:



[0259]

[0260] 으로 표시되는, 비스(1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산-3-일)설파이드라고 동정했다.

[0261] [실시예 4: 비스(1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산-3-일)설파이드를 이용한 실리콘 함유막의 형성]

[0262] 진공 장치 내에 실리콘 기판을 설치하고, 100~750℃의 소정 온도로 가열했다. 실시예 3에서 얻어진 비스(1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산-3-일)설파이드 및 캐리어 가스를 포함하는 실록세인 조성물을 0.05~100Torr의 압력으로 주입하여, 가열한 실리콘 기판에 흡착시켰다. 그 다음에, 아르곤 가스를 도입함으로써 장치 내에 미흡착의 황 함유 실록세인 조성물 및 부생물을 퍼징했다. 그 후, 반응 가스로서 오존을 0.05~100Torr의 압력으로 주입하여, 기판 상에 퇴적된 비스(1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산-3-일)설파이드 유래의 산화 실리콘의 원자층을 형성했다. 그 다음에, 아르곤 가스를 도입함으로써 미반응의 오존과 부생물을 퍼징했다. 상기의 사이클을 반복하여, 산화 실리콘막을 얻었다.

[0263] [비교예 1: 비스다이에틸아미노실레인을 이용한 실리콘 함유막의 형성]

[0264] 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. 그 다음에, 아르곤 가스를 도입함으로써 장치 내에 미흡착의 아미노실레인 조성물 및 부생물을 퍼징했다. 그 후, 반응 가스로서 오존을 0.05~100Torr의 압력으로 주입하여, 기판 상에 퇴적된 비스다이에틸아미노실레인 유래의 산화 실리콘의 원자층을 형성했다. 그 다음에, 아르곤 가스를 도입함으로써 미반응의 오존과 부생물을 퍼징했다. 상기의 사이클을 반복하여, 산화 실리콘막을 얻었다.

[0265] [비교예 2: 2-다이메틸아미노-2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인을 이용한 실리콘 함유막의 형성]

[0266] 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. 그 다음에, 아르곤 가스를 도입함으로써 장치 내에 미흡착의 아미노실록세인 조성물 및 부생물을 퍼징했다. 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. 그 다음에, 아르곤 가스를 도입함으로써 미반응의 오존 가스와 부생물을 퍼징했다. 상기의 사이클을 반복하여, 산화 실리콘막을 얻었다.

[0267] [비교예 3: 트라이에톡시-[3-(트라이메톡시실릴)프로필싸이오]실레인을 이용한 실리콘 함유막의 형성]

[0268] 진공 장치 내에 실리콘 기판을 설치하고, 100~750℃의 소정 온도로 가열했다. 트라이에톡시-[3-(트라이메톡시실릴)프로필싸이오]실레인 및 캐리어 가스를 포함하는 실록세인 조성물을 0.05~100Torr의 압력으로 주입하여, 가열한 실리콘 기판에 흡착시켰다. 그 다음에, 아르곤 가스를 도입함으로써 장치 내에 미흡착의 아미노실록세인 조성물 및 부생물을 퍼징했다. 그 후, 반응 가스로서 오존을 0.05~100Torr의 압력으로 주입하여, 기판 상에 퇴적된 트라이에톡시-[3-(트라이메톡시실릴)프로필싸이오]실레인 유래의 산화 실리콘의 원자층을 형성했다. 그 다음에, 아르곤 가스를 도입함으로써 미반응의 오존 가스와 부생물을 퍼징했다. 상기의 사이클을 반복하여, 산화 실리콘막을 얻었다.

[0269] 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 최저 온도 및 최고 온도인 기판 온도 400℃ 및 725℃에서 50사이클 반복했을 때의 퇴적 속도를 나타냈다. 표 3에는 실시예 4에서 ALD 원도의 최저 온도 및 최고 온도인 기판 온도 500℃ 및 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 4에 실시예 2 및 실시예 4, 비교예 1, 2 및 3에 대한 ALD 원도의 온도 범위를 정리한다. 한편, 층의 두께는 엘립소미터로 측정했다.

표 1

원료 공급	3 ~ 18 초	A r 을 동반시켜 공급
A r 퍼징①	25 ~ 60 초	50 ~ 170 s c c m
오존 공급	3 초	100 s c c m
A r 퍼징②	30 ~ 45 초	50 ~ 170 s c c m

[0270]

표 2

실록세인 공급 시간 (초) (실시예 2)	퇴적 속도 (nm/사이클) (400℃)	퇴적 속도 (nm/사이클) (725℃)
3	—	0.131
6	—	0.144
9	0.138	0.145
12	0.153	—
15	0.166	—
18	0.167	—

[0271]

표 3

실록세인 공급 시간 (초) (실시예 4)	퇴적 속도 (nm/사이클) (500℃)	퇴적 속도 (nm/사이클) (750℃)
6	0.116	0.109
9	0.116	0.110
12	0.116	0.112

[0272]

표 4

화합물	실시예 2 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드	비교예 1 비스다이에틸아미노실레인	비교예 2 2-다이에틸아미노-2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인	실시예 4 비스(1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산-3-일)설파이드	비교예 3 트라이에톡시-[3-(트라이메톡시실릴)프로필싸이오]실레인
ALD 온도	400 ~ 725 °C	250 ~ 550 °C	300 ~ 650 °C	500 ~ 750 °C	550 ~ 600 °C

[0273]

[0274]

표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 2에서 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드 화합물 유래의 산화 실리콘의 원자층을 형성하기 위해서, 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드 조성물의 공급 시간을 검토했다. 기판 온도 400°C에서는 15초 이상에서 퇴적 속도가 최대가 되고, 기판 온도 725°C에서는 6초 이상에서 퇴적 속도가 최대가 되어, 어느 온도에 있어서도 ALD 성막이 됨을 확인했다.

[0275]

표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 4에서 비스(1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산-3-일)설파이드 화합물 유래의 산화 실리콘의 원자층을 형성하기 위해서, 비스(1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산-3-일)설파이드 조성물의 공급 시간을 검토했다. 기판 온도 500°C에서는 6초 이상에서 퇴적 속도가 최대가 되고, 기판 온도 750°C에서는 6초 이상에서 퇴적 속도가 최대가 되어, 어느 온도에 있어서도 ALD 성막이 됨을 확인했다.

[0276]

표 4 및 도 2에 나타난 바와 같이, 비스(2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록산일)설파이드 및 비스(1,1,1,3,3-펜타메틸다이실록산-3-일)설파이드는, 비스다이에틸아미노실레인, 2-다이에틸아미노-2,4,6,8-테트라메틸사이클로테트라실록세인 및 트라이에톡시-[3-(트라이메톡시실릴)프로필싸이오]실레인보다도 ALD 성막이 가능해지는 온도 영역(ALD 온도)이 고온 측에 위치함을 확인했다.

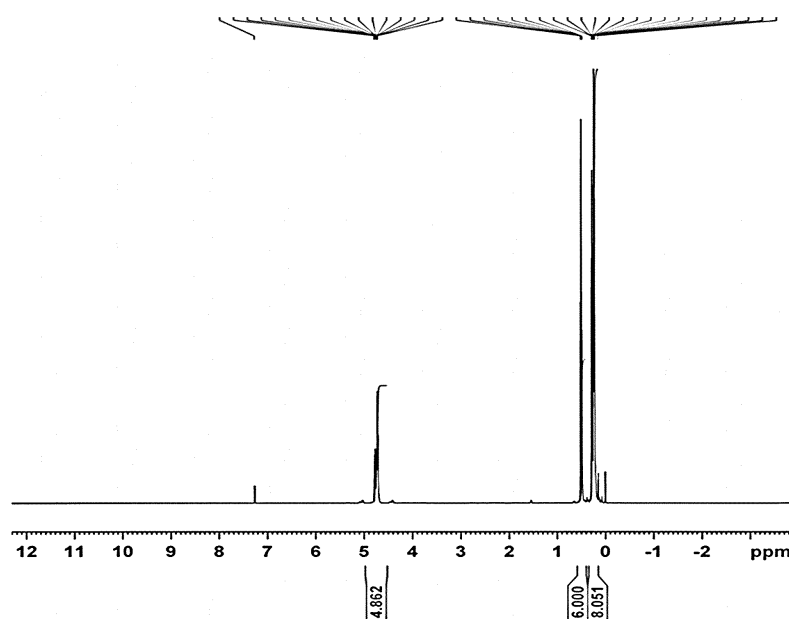
산업상 이용가능성

[0277]

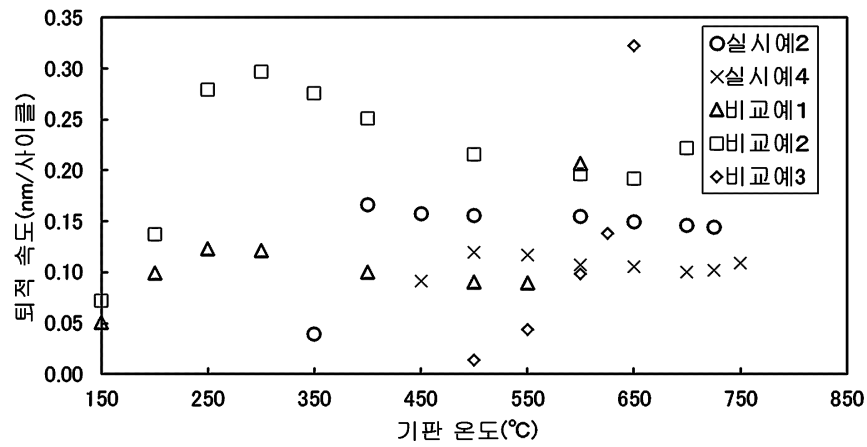
원자 퇴적법을 이용하면, 어스펙트비가 높은 구조가 형성된 반도체 기판이나 나노와이어 등에도, 극박이고 또한 원자 결합이 없는 산화 실리콘막 등을 형성할 수 있다. 본 개시에 의한 황 함유 실록세인은, 고온에서 성막하는 원자 퇴적법에 유용하다.

도면

도면1



도면2



도면3

