



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0046303
(43) 공개일자 2023년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/455 (2006.01) C07F 7/10 (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01) C23C 16/02 (2006.01)
C23C 16/06 (2006.01) C23C 16/14 (2006.01)
C23C 16/34 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01) C23C 16/48 (2006.01)
C23C 16/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/45553 (2013.01)
C07F 7/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7006600
(22) 출원일자(국제) 2021년07월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년02월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2021/042946
(87) 국제공개번호 WO 2022/020705
국제공개일자 2022년01월27일
(30) 우선권주장
63/056,341 2020년07월24일 미국(US)

(71) 출원인
버슈머트리얼즈 유에스, 엘엘씨
미국 아리조나 템피 사우스 리버 파크웨이 8555
(우: 85284)
(72) 발명자
맥도날드 매튜 알
미국 85284 아리조나주 템피 사우스 리버 파크웨이
8555 버슈머트리얼즈 유에스, 엘엘씨 내
샤오 만차오
미국 85284 아리조나주 템피 사우스 리버 파크웨이
8555 버슈머트리얼즈 유에스, 엘엘씨 내
(74) 대리인
김진희, 김태홍

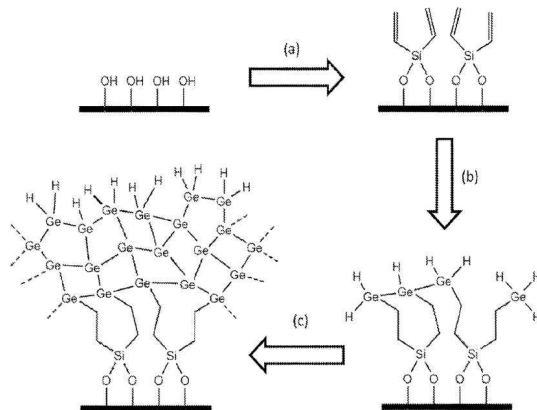
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 조성물 및 게르마늄 시드층을 위한 이의 사용 방법

(57) 요약

(a) 규소-함유 필름을 형성하고, (b) Ge 필름의 증착을 위해 적합한 게르마늄 시드층을 생성하기 위해 기재 표면을 작용화하기 위한 전구체 및 방법. 일 양태에서, 본원에 기재된 화학식 I의 전구체 및/또는 화학식 II의 전구체가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07F 7/188 (2013.01)

C07F 7/1892 (2013.01)

C23C 16/0272 (2013.01)

C23C 16/06 (2013.01)

C23C 16/14 (2013.01)

C23C 16/4408 (2013.01)

C23C 16/45534 (2013.01)

C23C 16/45536 (2013.01)

C23C 16/48 (2013.01)

명세서

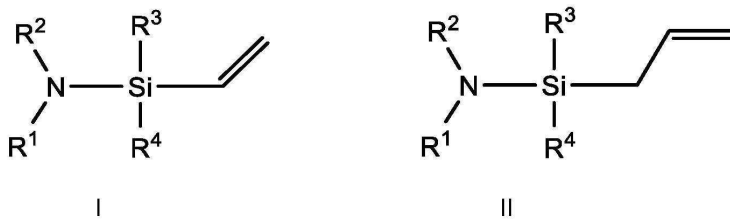
청구범위

청구항 1

증착 공정에 의해 기재의 적어도 하나의 표면 상에 게르마늄-함유 필름을 형성하는 방법으로서,

반응 챔버에 기재의 적어도 하나의 표면을 제공하는 단계로서, 기재는 노출된 표면 하이드록시기를 갖는 것인 단계;

하기 화학식 I으로 표시되는 적어도 하나의 규소 원자에 연결되는 적어도 하나의 비닐기 및 적어도 하나의 유기아미노 앵커기를 포함하는 적어도 하나의 유기아미노-비닐실란 전구체, 또는 하기 화학식 II로 표시되는 적어도 하나의 규소 원자에 연결되는 적어도 하나의 알릴기 및 적어도 하나의 유기아미노 앵커기를 포함하는 적어도 하나의 유기아미노-알릴실란 전구체를 반응 챔버에 도입하는 단계;



상기 식에서, R^1 은 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알케닐기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알키닐기, C_3 내지 C_{10} 환형 알킬기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고; R^2 는 수소, 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬기, 선형 또는 분지형 C_2 내지 C_6 알케닐기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_6 알키닐기, C_3 내지 C_{10} 환형 알킬기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고; R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬기, 선형 또는 분지형 C_2 내지 C_6 알케닐기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_6 알키닐기, C_3 내지 C_{10} 환형 알킬기, C_6 내지 C_{10} 아릴기, C_1 내지 C_{10} 선형, 환형, 또는 분지형 알콕시기, 상기 정의된 유기아미노기(NR^1R^2), 및 Cl, Br, 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택됨;

퍼지 가스로 반응 챔버를 퍼징하는 단계;

적어도 하나의 Ge-H 결합을 포함하는 적어도 하나의 제1 게르마늄-함유 전구체를 반응 챔버에 도입하는 단계;

퍼지 가스로 반응 챔버를 퍼징하는 단계;

제1 게르마늄-함유 전구체와 동일하거나 상이한 적어도 하나의 제2 게르마늄-함유 전구체를 반응 챔버에 도입하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 하나의 유기아미노-비닐실란 전구체는 트리스(메틸아미노)비닐실란, 트리스(에틸아미노)비닐실란, 트리스(n-프로필아미노)비닐실란, 트리스(이소-프로필아미노)비닐실란, 트리스(sec-부틸아미노)비닐실란, 트리스(tert-부틸아미노)비닐실란, 트리스(디메틸아미노)비닐실란, 트리스(N-에틸메틸아미노)비닐실란, 트리스(디에틸아미노)비닐실란, 트리스(N-메틸시클로헥실아미노)비닐실란, 트리스(N-메틸페닐아미노)비닐실란, 트리(피롤리디노)비닐실란, 트리(피페리디노)비닐실란, 트리(피롤릴)비닐실란, 비스(메틸아미노)메틸비닐실란, 비스(에틸아미노)메틸비닐실란, 비스(n-프로필아미노)메틸비닐실란, 비스(이소-프로필아미노)메틸비닐실란, 비스(sec-부틸아미노)메틸비닐실란, 비스(tert-부틸아미노)메틸비닐실란, 비스(디메틸아미노)메틸비닐실란, 비스(N-에틸메틸아미노)메틸비닐실란, 비스(디에틸아미노)메틸비닐실란, 비스(N-메틸시클로헥

실아미노)메틸비닐실란, 비스(N-메틸페닐아미노)메틸비닐실란, 디(피롤리디노)메틸비닐실란, 디(피페리디노)메틸비닐실란, 디(피롤릴)메틸비닐실란, 비스(메틸아미노)디비닐실란, 비스(에틸아미노)디비닐실란, 비스(n-프로필아미노)디비닐실란, 비스(이소-프로필아미노)디비닐실란, 비스(sec-부틸아미노)디비닐실란, 비스(tert-부틸아미노)디비닐실란, 비스(디메틸아미노)디비닐실란, 비스(N-에틸메틸아미노)디비닐실란, 비스(디에틸아미노)디비닐실란, 비스(N-메틸시클로헥실아미노)디비닐실란, 비스(N-메틸페닐아미노)디비닐실란, 디(피롤리디노)디비닐실란, 디(피페리디노)디비닐실란, 디(피롤릴)디비닐실란, (메틸아미노)디메틸비닐실란, (에틸아미노)디메틸비닐실란, (n-프로필아미노)디메틸비닐실란, (이소-프로필아미노)디메틸비닐실란, (sec-부틸아미노)디메틸비닐실란, (tert-부틸아미노)디메틸비닐실란, (디메틸아미노)디메틸비닐실란, (N-에틸메틸아미노)디메틸비닐실란, (디에틸아미노)디메틸비닐실란, (N-메틸시클로헥실아미노)디메틸비닐실란, (N-메틸페닐아미노)디메틸비닐실란, (피롤리디노)디메틸비닐실란, (피페리디노)디메틸비닐실란, (피롤릴)디메틸비닐실란, (메틸아미노)메틸디비닐실란, (에틸아미노)메틸디비닐실란, (n-프로필아미노)메틸디비닐실란, (이소-프로필아미노)메틸디비닐실란, (sec-부틸아미노)메틸디비닐실란, (tert-부틸아미노)메틸디비닐실란, (디메틸아미노)메틸디비닐실란, (N-에틸메틸아미노)메틸디비닐실란, (디에틸아미노)메틸디비닐실란, (N-메틸시클로헥실아미노)메틸디비닐실란, (N-메틸페닐아미노)메틸디비닐실란, (피롤리디노)메틸디비닐실란, (피페리디노)메틸디비닐실란, (피롤릴)메틸디비닐실란, (메틸아미노)트리비닐실란, (에틸아미노)트리비닐실란, (n-프로필아미노)트리비닐실란, (이소-프로필아미노)트리비닐실란, (sec-부틸아미노)트리비닐실란, (tert-부틸아미노)트리비닐실란, (디메틸아미노)트리비닐실란, (N-에틸메틸아미노)트리비닐실란, (디에틸아미노)트리비닐실란, (N-메틸시클로헥실아미노)트리비닐실란, (N-메틸페닐아미노)메틸디비닐실란, (피롤리디노)메틸트리비닐실란, (피페리디노)트리비닐실란, 및 (피롤릴)트리비닐실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 적어도 하나의 유기아미노-알릴실란 전구체는 트리스(메틸아미노)알릴실란, 트리스(에틸아미노)알릴실란, 트리스(n-프로필아미노)알릴실란, 트리스(이소-프로필아미노)알릴실란, 트리스(sec-부틸아미노)알릴실란, 트리스(tert-부틸아미노)알릴실란, 트리스(디메틸아미노)알릴실란, 트리스(N-에틸메틸아미노)알릴실란, 트리스(디에틸아미노)알릴실란, 트리스(N-메틸시클로헥실아미노)알릴실란, 트리스(N-메틸페닐아미노)알릴실란, 트리(피롤리디노)알릴실란, 트리(피페리디노)알릴실란, 트리(피롤릴)알릴실란, 비스(메틸아미노)메틸알릴실란, 비스(에틸아미노)메틸알릴실란, 비스(n-프로필아미노)메틸알릴실란, 비스(이소-프로필아미노)메틸알릴실란, 비스(sec-부틸아미노)메틸알릴실란, 비스(tert-부틸아미노)메틸알릴실란, 비스(디메틸아미노)메틸알릴실란, 비스(N-에틸메틸아미노)메틸알릴실란, 비스(디에틸아미노)메틸알릴실란, 비스(N-메틸시클로헥실아미노)메틸알릴실란, 비스(N-메틸페닐아미노)메틸알릴실란, 디(피롤리디노)메틸알릴실란, 디(피페리디노)메틸알릴실란, 디(피롤릴)메틸알릴실란, 비스(메틸아미노)디알릴실란, 비스(에틸아미노)디알릴실란, 비스(n-프로필아미노)디알릴실란, 비스(이소-프로필아미노)디알릴실란, 비스(sec-부틸아미노)디알릴실란, 비스(tert-부틸아미노)디알릴실란, 비스(디메틸아미노)디알릴실란, 비스(N-에틸메틸아미노)디알릴실란, 비스(디에틸아미노)디알릴실란, 비스(N-메틸시클로헥실아미노)디알릴실란, 비스(N-메틸페닐아미노)디알릴실란, 디(피롤리디노)디알릴실란, 디(피페리디노)디알릴실란, 디(피롤릴)디알릴실란, (메틸아미노)디메틸알릴실란, (에틸아미노)디메틸알릴실란, (n-프로필아미노)디메틸알릴실란, (이소-프로필아미노)디메틸알릴실란, (sec-부틸아미노)디메틸알릴실란, (tert-부틸아미노)디메틸알릴실란, (디메틸아미노)디메틸알릴실란, (N-에틸메틸아미노)디메틸알릴실란, (디에틸아미노)디메틸알릴실란, (N-메틸시클로헥실아미노)디메틸알릴실란, (N-메틸페닐아미노)디메틸알릴실란, (피롤리디노)디메틸알릴실란, (피페리디노)디메틸알릴실란, (피롤릴)디메틸알릴실란, (메틸아미노)메틸디알릴실란, (에틸아미노)메틸디알릴실란, (n-프로필아미노)메틸디알릴실란, (이소-프로필아미노)메틸디알릴실란, (sec-부틸아미노)메틸디알릴실란, (tert-부틸아미노)메틸디알릴실란, (디메틸아미노)메틸디알릴실란, (N-에틸메틸아미노)메틸디알릴실란, (디에틸아미노)메틸디알릴실란, (N-메틸시클로헥실아미노)메틸디알릴실란, (N-메틸페닐아미노)메틸디알릴실란, (피롤리디노)메틸디알릴실란, (피페리디노)메틸디알릴실란, (피롤릴)메틸디알릴실란, (메틸아미노)트리알릴실란, (에틸아미노)트리알릴실란, (n-프로필아미노)트리알릴실란, (이소-프로필아미노)트리알릴실란, (sec-부틸아미노)트리알릴실란, (tert-부틸아미노)트리알릴실란, (디메틸아미노)트리알릴실란, (N-에틸메틸아미노)트리알릴실란, (디에틸아미노)트리알릴실란, (N-메틸시클로헥실아미노)트리알릴실란, (N-메틸페닐아미노)메틸디알릴실란, (피롤리디노)메틸트리알릴실란, (피페리디노)트리알릴실란, 및 (피롤릴)트리알릴실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 유기아미노-비닐실란 또는 유기아미노-알릴실란은 유기아민, 할라이드 이온, 및 금속 이온으로

이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 불순물을 실질적으로 함유하지 않는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 적어도 하나의 게르마늄-함유 전구체는 트리클로로게르만(Cl_3GeH), 게르만(GeH_4), 디게르만(Ge_2H_6), tert-부틸게르만($t\text{-BuGeH}_3$), 페닐게르만, sec-부틸게르만, 이소-부틸게르만, 및 벤질게르만으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 적어도 하나의 제1 게르마늄-함유 전구체를 도입한 후 환원 가스를 반응 챔버에 도입하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 기재의 적어도 하나의 표면은 규소-함유 필름이고, 반응 챔버에 기재의 적어도 하나의 표면을 제공하는 단계는 규소-함유 필름의 원하는 두께가 달성될 때까지 하기 단계를 수행하는 것을 포함하는 방법:

화학식 I 및/또는 화학식 II의 적어도 하나의 유기아미노-비닐실란 또는 유기아미노-알릴실란을 반응기에 도입하는 단계,

퍼지 가스로 반응기를 퍼징하는 단계,

산소-함유 공급원 및/또는 질소-함유 공급원을 반응기로 도입하는 단계, 및

퍼지 가스로 반응기를 퍼징하는 단계.

청구항 8

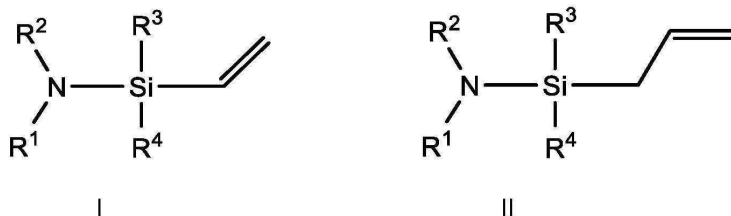
제7항에 있어서, 질소-함유 공급원은 암모니아, 히드라진, 모노알킬히드라진, 디알킬히드라진, 질소, 질소/수소, 암모니아 플라즈마, 질소 플라즈마, 질소/수소 플라즈마, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 산소-함유 공급원은 물, 과산화수소, 산소, 산소 플라즈마, 오존(O_3), 산화질소, 아산화질소, 이산화질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 10

하기 화학식 I으로 표시되는 적어도 하나의 규소 원자에 연결되는 적어도 하나의 비닐기 및 적어도 하나의 유기아미노 앵커기를 포함하는 적어도 하나의 유기아미노-비닐실란 전구체, 또는 하기 화학식 II로 표시되는 적어도 하나의 규소 원자에 연결되는 적어도 하나의 알릴기 및 적어도 하나의 유기아미노 앵커기를 포함하는 적어도 하나의 유기아미노-알릴실란 전구체를 포함하는 조성물:



상기 식에서, R^1 은 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알케닐기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알키닐기, C_3 내지 C_{10} 환형 알킬기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고; R^2 는 수소, 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬기, 선형 또는 분지형 C_2 내지 C_6 알케닐기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_6 알키닐기, C_3 내지 C_{10} 환형 알킬기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고; R^3 및 R^4 는

각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬기, 선형 또는 분지형 C_2 내지 C_6 알케닐기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_6 알키닐기, C_3 내지 C_{10} 환형 알킬기, C_6 내지 C_{10} 아릴기, C_1 내지 C_{10} 선형, 환형, 또는 분지형 알콕시기, 상기 정의된 유기아미노기(NR^1R^2), 및 Cl, Br, 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 11

제10항에 있어서, 적어도 하나의 유기아미노-비닐실란 전구체는 트리스(에틸아미노)비닐실란, 트리스(이소-프로필아미노)비닐실란, 트리스(*tert*-부틸아미노)비닐실란, 트리스(*N*-에틸메틸아미노)비닐실란, 트리스(*N*-메틸시클로헥실아미노)비닐실란, 트리스(*N*-메틸페닐아미노)비닐실란, 트리(피롤리디노)비닐실란, 트리(피페리디노)비닐실란, 트리(피롤릴)비닐실란, 비스(에틸아미노)메틸비닐실란, 비스(*tert*-부틸아미노)메틸비닐실란, 비스(*N*-메틸시클로헥실아미노)메틸비닐실란, 비스(*N*-메틸페닐아미노)메틸비닐실란, 디(피롤리디노)메틸비닐실란, 디(피페리디노)메틸비닐실란, 디(피롤릴)메틸비닐실란, 비스(에틸아미노)디비닐실란, 비스(*n*-프로필아미노)디비닐실란, 비스(*sec*-부틸아미노)디비닐실란, 비스(*N*-에틸메틸아미노)디비닐실란, 비스(디에틸아미노)디비닐실란, 비스(*N*-메틸시클로헥실아미노)디비닐실란, 비스(*N*-메틸페닐아미노)디비닐실란, 디(피롤리디노)디비닐실란, 디(피페리디노)디비닐실란, 디(피롤릴)디비닐실란, (*n*-프로필아미노)디메틸비닐실란, (*sec*-부틸아미노)디메틸비닐실란, (*tert*-부틸아미노)디메틸비닐실란, (*N*-에틸메틸아미노)디메틸비닐실란, (*N*-메틸시클로헥실아미노)디메틸비닐실란, (*N*-메틸페닐아미노)디메틸비닐실란, (피롤리디노)디메틸비닐실란, (피페리디노)디메틸비닐실란, (피롤릴)디메틸비닐실란, (메틸아미노)메틸디비닐실란, (에틸아미노)메틸디비닐실란, (*n*-프로필아미노)메틸디비닐실란, (이소-프로필아미노)메틸디비닐실란, (*sec*-부틸아미노)메틸디비닐실란, (*tert*-부틸아미노)메틸디비닐실란, (디메틸아미노)메틸디비닐실란, (*N*-에틸메틸아미노)메틸디비닐실란, (*N*-메틸시클로헥실아미노)메틸디비닐실란, (*N*-메틸페닐아미노)메틸디비닐실란, (피롤리디노)메틸디비닐실란, (피페리디노)메틸디비닐실란, (피롤릴)메틸디비닐실란, (메틸아미노)트리비닐실란, (에틸아미노)트리비닐실란, (*n*-프로필아미노)트리비닐실란, (이소-프로필아미노)트리비닐실란, (*sec*-부틸아미노)트리비닐실란, (*tert*-부틸아미노)트리비닐실란, (*N*-에틸메틸아미노)트리비닐실란, (디에틸아미노)트리비닐실란, (*N*-메틸시클로헥실아미노)트리비닐실란, (*N*-메틸페닐아미노)메틸디비닐실란, (피롤리디노)메틸트리비닐실란, (피페리디노)트리비닐실란, 및 (피롤릴)트리비닐실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 조성물.

청구항 12

제10항에 있어서, 적어도 하나의 유기아미노-알릴실란 전구체는 트리스(메틸아미노)알릴실란, 트리스(에틸아미노)알릴실란, 트리스(*n*-프로필아미노)알릴실란, 트리스(이소-프로필아미노)알릴실란, 트리스(*sec*-부틸아미노)알릴실란, 트리스(*tert*-부틸아미노)알릴실란, 트리스(*N*-메틸시클로헥실아미노)알릴실란, 트리스(*N*-메틸페닐아미노)알릴실란, 트리(피롤리디노)알릴실란, 트리(피페리디노)알릴실란, 트리(피롤릴)알릴실란, 비스(에틸아미노)메틸알릴실란, 비스(*n*-프로필아미노)메틸알릴실란, 비스(*sec*-부틸아미노)메틸알릴실란, 비스(*tert*-부틸아미노)메틸알릴실란, 비스(*N*-메틸시클로헥실아미노)메틸알릴실란, 비스(*N*-메틸페닐아미노)메틸알릴실란, 디(피롤리디노)메틸알릴실란, 디(피페리디노)메틸알릴실란, 디(피롤릴)메틸알릴실란, 비스(메틸아미노)디알릴실란, 비스(에틸아미노)디알릴실란, 비스(*n*-프로필아미노)디알릴실란, 비스(*sec*-부틸아미노)디알릴실란, 비스(디에틸아미노)디알릴실란, 비스(*N*-메틸시클로헥실아미노)디알릴실란, 비스(*N*-메틸페닐아미노)디알릴실란, 디(피롤리디노)디알릴실란, 디(피페리디노)디알릴실란, 디(피롤릴)디알릴실란, (에틸아미노)디메틸알릴실란, (*n*-프로필아미노)디메틸알릴실란, (이소-프로필아미노)디메틸알릴실란, (*sec*-부틸아미노)디메틸알릴실란, (*tert*-부틸아미노)디메틸알릴실란, (*N*-에틸메틸아미노)디메틸알릴실란, (*N*-메틸시클로헥실아미노)디메틸알릴실란, (*N*-메틸페닐아미노)디메틸알릴실란, (피롤리디노)디메틸알릴실란, (피페리디노)디메틸알릴실란, (피롤릴)디메틸알릴실란, (메틸아미노)메틸디알릴실란, (에틸아미노)메틸디알릴실란, (*n*-프로필아미노)메틸디알릴실란, (이소-프로필아미노)메틸디알릴실란, (*sec*-부틸아미노)메틸디알릴실란, (*tert*-부틸아미노)메틸디알릴실란, (디메틸아미노)메틸디알릴실란, (*N*-에틸메틸아미노)메틸디알릴실란, (*N*-메틸시클로헥실아미노)메틸디알릴실란, (*N*-메틸페닐아미노)메틸디알릴실란, (피롤리디노)메틸디알릴실란, (피페리디노)메틸디알릴실란, (피롤릴)메틸디알릴실란, (메틸아미노)트리알릴실란, (에틸아미노)트리알릴실란, (*n*-프로필아미노)트리알릴실란, (이소-프로필아미노)트리알릴실란, (*sec*-부틸아미노)트리알릴실란, (*tert*-부틸아미노)트리알릴실란, (디메틸아미노)트리알릴실란, (*N*-에틸메틸아미노)트리알릴실란, (디에틸아미노)트리알릴실란, (*N*-메틸시클로헥실아미노)트리알릴실란, (*N*-메틸페닐아미노)메틸디알릴실란, (피롤리디노)메틸트리알릴실란, (피페리디노)트리알릴실란, 및 (피롤릴)트리알릴실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 조성물.

물.

발명의 설명

기술 분야

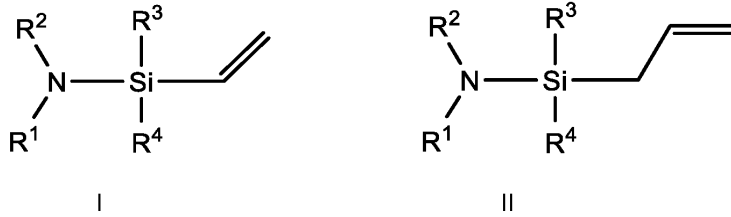
- [0001] 본 발명은 규소-함유 필름을 증착시키고, 고체 기재 표면 상에 고품질의 환원된 또는 금속성의 게르마늄 필름을 성장시키는 데 유리한 게르마늄 시드층을 생성하기 위해 적합한 비닐 작용화된 표면을 발생시키기 위해 사용될 수 있는 유기 규소 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 화합물의 사용 방법에 관한 것이다.
- [0002] 열 원자층 증착(ALD) 또는 플라즈마 강화 원자층 증착(PEALD) 공정, 또는 이들의 조합을 통해 비제한적으로 산화규소, 산질화규소(silicon oxynitride), 산탄질화규소(silicon oxycarbonitride), 또는 탄소 도핑된 산화규소와 같은 규소-함유 필름을 증착시키기 위한 신규한 유기아미노-비닐실란 및 유기아미노-알릴실란 전구체 화합물 및 조성물 및 이를 포함하는 방법이 본원에 기재되어 있다. 보다 구체적으로, 예를 들어 약 25℃ 내지 약 350℃를 포함하는 약 600℃ 이하의 하나 이상의 증착 온도에서 화학양론적 또는 비-화학양론적 규소-함유 필름 또는 물질의 형성을 위한 조성물 및 방법이 본원에 기재되어 있고, 여기서 생성된 필름은 비닐 작용성 기로 말단화되고, 게르마늄 시드층을 형성하기 위해 적합하다.

배경 기술

- [0003] 게르만 및 디게르만을 사용하여 산화규소와 같은 유전체 기재 상에의 게르마늄 필름의 플라즈마 강화 화학 기상 증착(PECVD) 또는 열 화학 기상 증착(CVD)의 오래된 문제점 중 하나는 게르만 화합물과 기재 표면 하이드록시기와의 반응성이 Ge-Ge 결합의 형성시의 Ge-H 결합의 분해 반응성보다 훨씬 낮다는 것이다. 이 반응성 불일치의 결과는 기재 상에 매끄러운 필름 대신 게르마늄 덩어리 섬(germanium mass island)을 형성하는 것이다. 생성된 게르마늄 필름의 높은 수준의 표면 거칠기를 유발하는 이 "섬 효과" 또는 "섬 성장"을 극복하기 위해, 초기에 표면 상에 매끄러운 시드층이 놓여지는 것이 필요하고, 이는 매끄러운 출발 표면을 제공하고, 후속 게르마늄 필름이 균일하게 성장하는 것을 가능하게 한다. 그러나, 유전체 기재 표면 상에서의 통상적인 PECVD 또는 CVD 게르마늄 전구체를 사용한 이 시드층의 성장은 두께 조절, 유전체 표면에 대한 낮은 선택도, 비-자기 제한적 반응성, 및 낮은 적합성과 같은 CVD의 통상적인 단점들이 여전히 문제가 된다.
- [0004] 알려진 전구체 및 방법의 예는 하기 공보, 특허, 및 특허 출원에 개시되어 있다.
- [0005] 공개번호 EP1464724A2는 규소 및 게르마늄 필름의 화학 기상 증착에 적합한 화학식 $MX_aH_b(NR^1R^2)_cR^3_dR^4_e$ 를 갖는 규소- 및 게르마늄-함유 전구체를 개시하고 있다.
- [0006] 문헌[**Famá, S et al., Appl. Phys. Lett. 2002, 81, 586**]은 *p-i-n* 광검출기를 제작하기 위한 목적을 위해 350℃에서의 화학 기상 증착에 의해 이후 600℃에서 더 두꺼운 게르마늄 필름의 화학 기상 증착에 의해 GeH_4 로 얇은 Ge/Si 버퍼층을 우선 증착하는 규소 상에서의 게르마늄의 에피택셜 성장을 기재하고 있다.
- [0007] 문헌[**Hair, M. L. et al., Phys. Chem. 1969, 73, 2372**]은 메톡시실란(100-200℃)과 비교하여 300-400℃의 만족스러운 속도로 기상에서 발생하는 클로로실란으로의 실리카의 작용화를 보고하고 있다.
- [0008] 문헌[**Miao, Q. J. et al., Catal. Commun. 2003, 4, 637**]은 비닐기로 표면을 작용화하기 위해 48시간 동안 환류 조건하에서 톨루엔에서의 비닐트리에톡시실란으로의 흡드 실리카의 처리 이후 추가 48시간 동안 물과의 반응을 기재하고 있다.
- [0009] 문헌[**Zapilko, C. et al., J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 16266**]은 15시간 동안 109℃에서 톨루엔 중에서 비닐-치환된 트리실릴아민으로 이를 처리하는 것에 의한 클로로프로필디메틸실릴기 및 비닐디메틸실릴기의 주기적 메조다공성 실리카의 작용화를 기재하고 있다.
- [0010] 미국특허 제8,460,753 B2호는 ALD 또는 CVD에 의해 이산화규소 또는 산화규소 필름을 증착시키기 위한 전구체 및 방법을 기재하고 있고, 여기서 전구체는 화학식 $R^1_nR^2_mSi(NR^3R^4)_{4-n-m}$ 을 갖는 아미노비닐실란 및 화학식 $(R^1R^2SiNR^3)_p$ 를 갖는 환형 실라잔이고, 여기서 R^1 은 알케닐 또는 방향족, 예컨대 비닐, 알릴, 및 페닐이다.

- [0011] 미국공개번호 제20150275355 A1호는 화학식 $R_n^1Si(NR^2R^3)_mH_{4-m-n}$ 을 갖는 전구체를 사용하여, 보다 구체적으로 유기 아미노-메틸실란 전구체를 사용하여 산화규소 필름을 형성하기 위한 조성물 및 방법을 기재하고 있다.
- [0012] 미국공개번호 제20090162973 A1호는 화학식 $GeR_x^1(NR^2R^3)_{(4-x)}$ 를 갖는 게르마늄 함유 전구체를 사용하는 기재 상에서의 게르마늄 필름 또는 게르마늄 안티몬 텔루라이드 필름의 증착을 기재하고 있고, 여기서 상기 방법은 기재를 게르마늄 함유 전구체 단독에 노출시키거나 또는 산화 가스 또는 환원 가스와 함께 노출시키는 것을 수반한다.
- [0013] 미국공개번호 제20110036289 A1호는 저온에서 GeH_4 전구체를 사용하여 수소 처리된 규소 기재 상에 CVD를 통해 게르마늄 시드층을 증착시키고, 이후 포스핀 또는 디보란의 존재하에 각각 고온에서 GeH_4 전구체를 사용하여 n-도핑된 또는 p-도핑된 게르마늄 에피택셜 필름을 후속 성장시키는 방법을 기재하고 있다.
- [0014] 미국공개번호 제20110084308 A1호는 패턴화된 Si 기재 상에서 고품질의 변형된 또는 변형-이완된 Ge를 선택적으로 성장시키는 방법을 개시하며, 이는 우선 350-400℃에서 Si_2H_6 및 GeH_4 전구체를 사용한 CVD를 통한 규소-게르마늄 버퍼층의 성장, 이후 350-400℃에서 GeH_4 전구체를 사용한 CVD를 통한 Ge 시드층의 성장, 이후 550-600℃에서 GeH_4 전구체를 사용한 CVD를 통한 Ge 에피택시 필름의 성장을 수반한다.
- [0015] 미국공개번호 제20130230975 A1호 및 제20140331928 A1호 둘 모두는 기재 상에 게르마늄 시드층을 형성하기 위한 아미노게르만계 가스의 사용 이후 게르만계 가스를 사용한 게르마늄 박막의 성장을 기재하고 있다.
- [0016] 앞서 확인된 특허 및 특허 출원의 개시내용은 본원에 참조로 편입된다.
- [0017] 유전체 기재 표면 상에 매끄러운 고품질의 환원된 또는 금속성의 게르마늄 필름을 증착시키기 위한 전구체 및 방법에 대한 필요성이 본 기술분야에 여전히 존재한다.
- [0018] 선행 기술과 달리, 본원에 개시된 본 발명에서의 시드층 전구체는 앵커기로서 규소-아민 작용기를 이용하여 표면에 비닐기 또는 알릴기를 연결한다. 이 화학은 하이드록실 풍부 표면을 비닐 또는 알릴 풍부 표면으로 전환시킨다. 이후, 적어도 하나의 Ge-H 결합을 갖는 게르만 또는 디게르만 또는 다른 게르마늄 전구체는 챔버로 도입될 것이고 하이드로게르밀화(hydrogermylation) 반응에서 비닐 및/또는 알릴 기와 반응하여 표면 상에 탄소 결합된 게르밀 또는 디게르밀 기를 형성할 것이다. 게르마늄 전구체를 사용하여 증착되는 생성된 게르마늄 필름은 섬을 형성하지 않고 이 게르밀 풍부 표면 상에서 즉시 성장될 것이다.
- 발명의 내용**
- [0019] 적어도 하나의 비닐 또는 알릴 기 및 적어도 하나의 유기아미노 앵커기를 포함하는 유기아미노-비닐실란 및 유기아미노-알릴실란 부류의 규소 전구체, 이를 포함하는 조성물, 및 규소-함유 필름을 증착시킬 뿐만 아니라 규소 및 비닐 기를 포함하는 단층 필름을 형성하기 위해 이를 사용하는 방법이 본원에 기재되어 있으며, 이는 금속성 박막, 특히 게르마늄 박막의 증착을 위한 적합한 시드층의 형성을 용이하게 할 수 있다. 또한, 유기아민, 알코올, 할라이드, 고분자량 중, 및 미량 금속으로부터 선택되는 적어도 하나의 불순물 종을 실질적으로 함유하지 않는 유기아미노-비닐실란 또는 유기아미노-알릴실란을 포함하는 조성물이 본원에 기재되어 있다. 상기 조성물은 추가로 용매를 포함할 수 있다. 또한, 처리될 물체, 예컨대 반도체 웨이퍼 상에 규소 및 비닐 기를 포함하는 필름 또는 코팅을 형성하기 위한 방법이 본원에 개시되어 있다.
- [0020] 본원에 기재된 방법의 일 구현예에서, 게르마늄 시드층 및 이후 고품질의 게르마늄 필름을 성장시키기 위해 적합한 비닐-말단화된 층을 생성하기 위한 조건하에 증착 챔버에서 유기아미노-비닐실란 또는 유기아미노-알릴실란 전구체를 사용하여 기재 상에 규소 및 비닐 기를 포함하는 필름이 증착된다.
- [0021] 보다 구체적으로, 상기 목적 및 다른 목적은 하기 단계를 포함하는 게르마늄 시드층을 형성하기 위한 방법에 의해 달성된다:
- [0022] a. 반응기에 기재를 제공하는 단계;

[0023] b. 하기 화학식 I 및/또는 II로 표시되는 적어도 하나의 전구체를 반응기에 도입하는 단계;



[0024]

[0025] 상기 식에서, R¹은 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬닐기, C₃ 내지 C₁₀ 환형 알킬기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고; R²는 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₂ 내지 C₆ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₆ 알킬닐기, C₃ 내지 C₁₀ 환형 알킬기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고; R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₂ 내지 C₆ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₆ 알킬닐기, C₃ 내지 C₁₀ 환형 알킬기, C₆ 내지 C₁₀ 아릴기, C₁ 내지 C₁₀ 선형, 환형, 또는 분지형 알콕시기, 상기 정의된 유기아미노기(NR¹R²), 및 Cl, Br, 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택됨;

[0026] c. 퍼지 가스로 반응기를 퍼징하는 단계;

[0027] d. 기체가 게르마늄의 적어도 하나의 단층으로 코팅되게 하는 온도에서 적어도 하나의 Ge-H 결합을 포함하는 적어도 하나의 게르마늄 전구체를 도입하는 단계;

[0028] e. 퍼지 가스로 반응기를 퍼징하는 단계;

[0029] f. 선택적으로 수소 또는 수소 플라즈마 공급원을 도입하는 단계;

[0030] g. 선택적으로 퍼지 가스로 반응기를 퍼징하는 단계;

[0031] h. 원하는 두께를 갖는 게르마늄을 포함하는 필름을 성장시키는 데 적합한 온도에서 단계 d에서와 같이 동일하거나 상이한 게르마늄 전구체를 도입하는 단계.

[0032] 본원에 기재된 방법의 일 구현예에서, 적어도 하나의 Ge-H 기를 갖는 게르마늄 전구체는 비제한적으로 트리클로로게르만(Cl₃GeH), 게르만(GeH₄), 디게르만(Ge₂H₆), tert-부틸게르만(^tBuGeH₃), 페닐게르만, sec-부틸게르만, 이소-부틸게르만, 및 벤질게르만 중 하나 이상을 포함한다. 일 구현예에 따른 방법에서의 단계와 같이, 규소 및 산소를 포함하는 필름은 기재 상에 산화규소 또는 탄소 도핑된 산화규소 필름을 생성하기 위한 조건하에 화학식 I의 유기아미노-비닐실란 전구체 및/또는 화학식 II의 유기아미노-알릴실란 전구체 및 산소-함유 공급원을 사용하여 기재 상에 증착된다. 다른 구현예에 따른 방법에서의 단계와 같이, 규소 및 질소를 포함하는 필름은 질화규소, 탄소 도핑된 질화규소, 산질화규소, 또는 산탄질화규소 필름을 기재 상에 생성하기 위해 화학식 I의 유기아미노-비닐실란 전구체 및/또는 화학식 II의 유기아미노-알릴실란 전구체 및 질소-함유 공급원을 사용하여 기재 상에 증착된다. 추가의 구현예에서, 화학식 I에 따른 유기아미노-비닐실란 전구체 및/또는 화학식 II의 유기아미노-알릴실란 전구체는 금속 함유 필름, 예컨대 비제한적으로 금속 산화물 필름 또는 금속 질화물 필름을 위한 도펀트로서 사용된다.

[0033] 상기 방법의 특정 구현예에서, 단계 d 및 h는 동일한 온도에서 수행될 수 있거나, 또는 단계 d는 충분한 Ge 시드층이 형성될 때까지 단계 d에서 게르마늄 필름의 CVD를 회피하거나 제한하도록 단계 h보다 더 낮은 온도에서 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 단계 d는 단계 h보다 더 높은 온도에서 수행된다. 다른 구현예에서, 시드층으로서 알려진 게르마늄의 적어도 하나의 단층이 열적으로 어닐링하기 위해 단계 d 후에 또는 선택적인 수소 또는 수소 플라즈마 처리 과정에서 단계 g에서 후속 게르마늄 CVD 필름의 증착 전에 온도가 증가된다. 또 다른 구현예에서, 적어도 하나의 Ge-H 결합을 포함하는 적어도 하나의 게르마늄 전구체는 게르마늄 CVD 전구체와 동일하다. 다른 구현예에서, 적어도 하나의 Ge-H 결합을 포함하는 적어도 하나의 게르마늄 전구체는 게르마늄 CVD 전구체와 동일하지 않다.

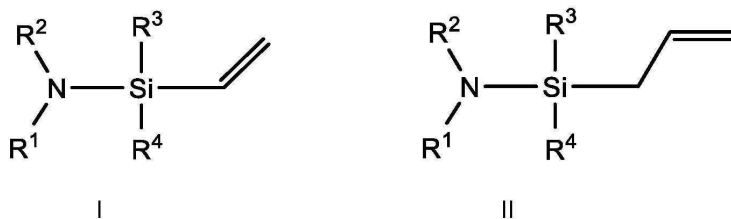
- [0034] 다른 양태에서, 고체 기재의 표면 예컨대 비제한적으로 실리카, 알루미나, 금속 산화물, 규소 웨이퍼, 유전체 박막, 또는 비닐 및/또는 알릴 기를 갖는 금속 표면을 작용화하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0035] a. 반응기에 기재를 제공하는 단계;
- [0036] b. 하기 화학식 I으로 표시되는 적어도 하나의 규소 원자에 연결되는 적어도 하나의 비닐기 및 적어도 하나의 유기아미노 앵커기를 포함하는 적어도 하나의 유기아미노-비닐실란 전구체 및/또는 하기 화학식 II로 표시되는 적어도 하나의 규소 원자에 연결되는 적어도 하나의 알릴기 및 적어도 하나의 유기아미노 앵커기를 포함하는 적어도 하나의 유기아미노-알릴실란 전구체를 반응기에 도입하는 단계; 및
- [0037] c. 기재로부터 잔류 유기아미노-비닐실란 또는 유기아미노-알릴실란을 용매 및/또는 퍼지 가스로 제거하는 단계.
- [0038] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체는 순수 액체로서, 용매 중의 용액으로서, 또는 0℃ 내지 500℃ 범위의 온도에서 캐리어 가스를 사용하거나 사용하지 않고 기상으로 고체 기재에 도입될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 본원에 개시된 화학식 I (또는 대안적으로 화학식 II)를 갖는 유기아미노-비닐실란 전구체가 (a) 비닐기로 기재 표면을 작용화하기 위해 사용되고, 이는 (b) 적어도 하나의 Ge-H 결합을 포함하는 게르마늄 전구체와의 하이드로게르밀화 반응을 통한 게르마늄 시드층의 형성을 위해 이를 적합하게 만들고, (c) 적어도 하나의 ALD 또는 CVD Ge 전구체를 사용하여 이 시드층의 상면에 매끄럽고 균일한 게르마늄 필름의 후속 성장을 가능하게 하는 일반 반응식을 도시하는 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 규소 전구체 화합물 및 규소 함유 필름의 증착뿐만 아니라 비제한적으로 게르마늄 필름의 증착을 포함하는 후속 처리를 위한 기재 표면의 작용화를 위한 이의 사용 방법이 본원에 개시되어 있다.
- [0041] 게르마늄 시드층을 형성하기 위한 특정 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0042] a. 반응기에 기재를 제공하는 단계;
- [0043] b. 하기 화학식 I으로 표시되는 적어도 하나의 규소 원자에 연결되는 적어도 하나의 비닐기 및 적어도 하나의 유기아미노 앵커기를 포함하는 적어도 하나의 유기아미노-비닐실란 전구체 및/또는 하기 화학식 II로 표시되는 적어도 하나의 규소 원자에 연결되는 적어도 하나의 알릴기 및 적어도 하나의 유기아미노 앵커기를 포함하는 적어도 하나의 유기아미노-알릴실란 전구체를 반응기에 도입하는 단계;



- [0044]
- [0045] 상기 식에서, R¹은 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₃ 내지 C₁₀ 환형 알킬기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고; R²는 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₂ 내지 C₆ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₆ 알키닐기, C₃ 내지 C₁₀ 환형 알킬기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고; R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₂ 내지 C₆ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₆ 알키닐기, C₃ 내지 C₁₀ 환형 알킬기, C₆ 내지 C₁₀ 아릴기, C₁ 내지 C₁₀ 선형, 환형, 또는 분지형 알콕시기, 상기 정의된 유기아미노기(NR¹R²), 및 Cl, Br, 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 할라이드로 이루

어진 군으로부터 선택됨;

c. 퍼지 가스로 반응기를 퍼징하는 단계;

d. 기제가 게르마늄의 적어도 하나의 단층으로 코팅되게 하는 온도에서 적어도 하나의 Ge-H 결합을 포함하는 적어도 하나의 게르마늄 전구체를 도입하는 단계;

e. 퍼지 가스로 반응기를 퍼징하는 단계;

f. 선택적으로 수소 또는 수소 플라즈마 공급원을 도입하는 단계;

g. 선택적으로 퍼지 가스로 반응기를 퍼징하는 단계;

h. 원하는 두께를 갖는 게르마늄을 포함하는 필름을 성장시키는 데 적합한 온도에서 단계 d에서와 같이 동일하거나 상이한 게르마늄 전구체를 도입하는 단계.

일부 구현예에서, R^1 및 R^2 는 동일하다. 다른 구현예에서, R^1 및 R^2 는 상이하다. 일부 구현예에서, R^3 및 R^4 는 동일하다. 다른 구현예에서, R^3 및 R^4 는 상이하다.

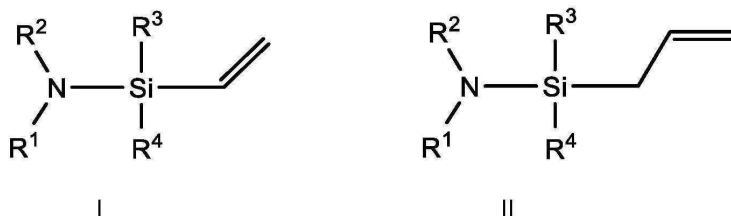
일부 바람직한 구현예에서, R^3 및 R^4 는 독립적으로 수소, 메틸, 비닐, 및 알릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.

본원에 기재된 유기아미노-비닐실란 및 유기아미노-알릴실란 전구체는 규소 + 비닐 및/또는 알릴 기를 함유하는 단층 필름뿐만 아니라 비제한적으로, 비정질 규소, 결정질 규소, 산화규소, 탄소 도핑된 산화규소, 산탄화규소, 질화규소, 산질화규소, 및 산탄질화규소와 같은 화학양론적 및 비화학양론적 규소 함유 필름을 형성하기 위해 사용된다. 이들 전구체는 또한 예를 들어 금속 함유 필름에 대한 도펀트로서 사용될 수 있다. 반도체 처리에서 사용되는 유기아미노-비닐실란 및 유기아미노-알릴실란 전구체는 통상적으로 증발되어 증착 챔버 또는 반응기로 가스로 전달되어 반도체 장치에 CVD 또는 ALD 공정을 통해 규소 함유 필름을 증착시키는 고순도 휘발성 액체 화합물이고, 그러나, 이는 또한 액상 (순수 또는 용매를 가짐)으로 기체에 도입될 수 있다. 증착을 위한 전구체 물질의 선택은 원하는 생성된 규소-함유 물질 또는 필름에 좌우된다. 예를 들어, 전구체 물질은 화학 성분의 그것의 함량, 화학 성분의 그것의 화학양론적 비, 및/또는 CVD 하에서 형성되는 생성된 규소 함유 필름 또는 코팅에 대해 선택될 수 있다. 전구체 물질은 또한 다양한 다른 특징, 예컨대 비용, 상대적으로 낮은 독성, 취급 특성, 실온에서 액상을 유지하는 능력, 휘발성, 분자량, 열안정성, 및/또는 다른 고려사항에 대해 선택될 수 있다. 특정 구현예에서, 본원에 기재된 전구체는 바람직하게는 액상 또는 기상 전구체가 증착 챔버 또는 반응기로 전달되는 것을 가능하게 하는 적절한 밸브 및 팻팅이 구비된 가압가능한 스테인리스 강 용기를 사용하여 임의의 수의 수단에 의해 반응기 시스템으로 전달될 수 있다.

게르마늄 시드층을 형성하기 위한 다른 특정 방법은 하기 단계를 포함한다:

a. 반응기에 기제를 제공하는 단계;

b. 하기 화학식 I으로 표시되는 적어도 하나의 규소 원자에 연결되는 적어도 하나의 비닐기 및 적어도 하나의 유기아미노 앵커기를 포함하는 적어도 하나의 유기아미노-비닐실란 전구체 및/또는 하기 화학식 II로 표시되는 적어도 하나의 규소 원자에 연결되는 적어도 하나의 알릴기 및 적어도 하나의 유기아미노 앵커기를 포함하는 적어도 하나의 유기아미노-알릴실란 전구체를 반응기에 도입하는 단계;



상기 식에서, R^1 은 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알케닐기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알키닐기, C_3 내지 C_{10} 환형 알킬기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고; R^2 는 수소, 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알킬기, 선형 또는 분지형 C_2 내지 C_6 알케닐기, 선형 또는 분지형 C_3

내지 C₆ 알킬닐기, C₃ 내지 C₁₀ 환형 알킬기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고; R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₂ 내지 C₆ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₆ 알킬닐기, C₃ 내지 C₁₀ 환형 알킬기, C₆ 내지 C₁₀ 아릴기, C₁ 내지 C₁₀ 선형, 환형, 또는 분지형 알콕시기, 상기 정의된 유기아미노기(NR¹R²), 및 Cl, Br, 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택됨;

- [0060] c. 퍼지 가스로 반응기를 퍼징하는 단계;
- [0061] d. 산소-함유 공급원을 도입하는 단계;
- [0062] e. 퍼지 가스로 반응기를 퍼징하는 단계;
- [0063] f. 상기 기재된 유기아미노-비닐실란 또는 유기아미노-알릴실란 전구체를 재도입하는 단계;
- [0064] g. 퍼지 가스로 반응기를 퍼징하는 단계;
- [0065] h. 기체가 게르마늄의 적어도 하나의 단층으로 코팅되게 하는 온도에서 적어도 하나의 Ge-H 결합을 포함하는 적어도 하나의 게르마늄 전구체를 도입하는 단계;
- [0066] i. 퍼지 가스로 반응기를 퍼징하는 단계;
- [0067] j. 선택적으로 수소 또는 수소 플라즈마 공급원을 도입하는 단계;
- [0068] k. 선택적으로 퍼지 가스로 반응기를 퍼징하는 단계;
- [0069] l. 원하는 두께를 갖는 게르마늄을 포함하는 필름을 성장시키는 데 적합한 온도에서 단계 d에서와 같이 동일하거나 상이한 게르마늄 전구체를 도입하는 단계로서, 여기서 단계 b 내지 e는 원하는 두께의 규소-함유 필름이 게르마늄 시드층 및 후속 게르마늄 함유 필름의 증착 전에 증착될 때까지 반복되는 단계.
- [0070] 일부 구현예에서, R¹ 및 R²는 동일하다. 다른 구현예에서, R¹ 및 R²는 상이하다. 일부 구현예에서, R³ 및 R⁴는 동일하다. 다른 구현예에서, R³ 및 R⁴는 상이하다.
- [0071] 일부 바람직한 구현예에서, R³ 및 R⁴는 독립적으로 수소, 메틸, 비닐, 및 알릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0072] 단일 단층이거나 단일 단층보다 더 큰 것인 본원에 기재된 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체를 사용하여 증착되는 규소 함유 필름은 적어도 하나의 Ge-H 결합을 포함하는 게르마늄 전구체와의 반응을 위해 적합한 기재로서 역할을 한다. 이론에 결합됨 없이, 기체의 표면이 본원에 기재된 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체와 반응할 때, 이는 비닐 및/또는 알릴 기, 또는 보다 구체적으로 비닐실릴 및/또는 알릴실릴 기로 작용화되는 것으로 여겨진다. 이 기들은 각각 이후 게르마늄 전구체 분자의 Ge-H 결합과의 하이드로게르미화 반응이 진행되어 이에 따라 이용가능한 비닐 및/또는 알릴 기가 존재하는 경우에 표면 상에 게르마늄 원자 또는 게르미기를 고정할 수 있다. 이 반응에서의 비닐 및/또는 알릴 기는 Si와 Ge 원자 사이에서 에틸렌, 에틸리덴, 프로필렌, 또는 메틸에틸렌 링커로 전환된다. 기체의 표면이 게르미기로 균일하게 코팅되는 경우, 이는 고온에서의 대부분의 경우에, 그러나, 동일한 온도에서 일부 경우에 ALD, PEALD, CVD, 시클릭 CVD, 또는 PECVD 공정에 의해 Ge 필름의 증착을 위해 프라이밍된다. 일부 구현예에서, 표면 상에 고정된 게르미기는 우선 -GeH_x (x = 0, 1, 2, 3) 말단화된 표면을 생성하기 위해 환원 가스 예컨대, 비제한적으로 수소 또는 수소 플라즈마로 환원되어야 한다.
- [0073] 적어도 하나의 Ge-H 결합을 포함하는 예시적인 게르마늄 전구체는 비제한적으로 트리클로로게르만(Cl₃GeH), 게르만(GeH₄), 디게르만(Ge₂H₆), tert-부틸게르만(^tBuGeH₃), 페닐게르만, sec-부틸게르만, 이소-부틸게르만, 및 벤질게르만 중 하나 이상을 포함한다.
- [0074] 도 1은 본원에 개시된 화학식 I을 갖는 유기아미노-비닐실란 전구체가 (a) 비닐기로 기재 표면을 작용화하기 위해 사용되고, 이는 (b) 적어도 하나의 Ge-H 결합을 포함하는 게르마늄 전구체와의 하이드로게르미화 반응을 통한 게르마늄 시드층의 형성을 위해 이를 적합하게 만들고, (c) 적어도 하나의 ALD 또는 CVD Ge 전구체를 사용하여 이 시드층의 상면에 매끄럽고 균일한 게르마늄 필름의 후속 성장을 가능하게 하는 일반 반응식을 도시한다. 동일한 유형의 반응식이 본원에 개시된 화학식 II를 갖는 유기아미노-알릴실란 전구체가 기체가 비닐기 대신 알

릴기로 작용화되는 것을 제외하고 도 1의 단계 (a)에서 사용되는 방법에 적용된다.

[0075] 기체가 본원에 개시된 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체로 균일하게 처리되는 결과로서 $-GeH_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$) 기로 균일하게 말단화될 때, 이는 시드층으로서 역할을 할 것이고, 이는 매우 낮은 비균일성 및 낮은 수준의 표면 거칠기를 갖는 비정질 또는 결정질 게르마늄 필름의 후속 성장을 가능하게 하는 것으로 여겨진다. 생성된 매끄럽고 균일한 Ge 필름은 Ge 필름 증착의 초기에 "섬 성장"으로 본 기술분야의 당업자에게 알려진 현상을 제거함으로써 가능하게 되는 것으로 판단된다. 비반응성 유기, 유전체, 금속성, 또는 임의의 다른 비반응성 표면을 게르마늄 원자 또는 게르밀기로 작용화된 반응성 표면으로 전환시킴으로써, 표면 상에 "섬"의 형성없이 Ge 필름의 증착을 시작할 수 있다. 이 매끄러운 전도층은 고품질의 게르마늄 시드층을 특징으로 한다.

[0076] 본원에 기재된 유기아미노-비닐실란 및 유기아미노-알릴실란 전구체는 마이크로일렉트로닉 장치 제조 공정에서 CVD 또는 ALD 전구체로서 이상적으로 이를 적합하게 만드는 반응성과 안정성의 균형을 나타낸다. 반응성과 관련하여, 본 발명에서의 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란은 ALD 공정 과정에서 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체가 하이드록실 표면과 반응하는 것을 보조하는 적어도 하나의 유기아미노기(NR^1R^2)를 갖는다. 대부분 종종 본 발명에서 지칭되는 하이드록실 표면은 산화규소, 질화규소, 규소 (천연 산화물을 포함), 금속 산화물, 금속 질화물, 또는 금속 (천연 산화물 포함)과 같은 유전체 표면이지만, 예를 들어 유기 중합체, 실리콘, 수지, 플라스틱, 비드, 흡착제, 비정질 탄소, 활성탄, 광물, 유기물, 용기, 및 텍스타일과 같은 표면 하이드록실기를 포함할 수 있는 다른 물질이 또한 본원에 기재된 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체 상의 적어도 하나의 유기아미노기에 대해 반응성일 것으로 예상된다.

[0077] 본원에 기재된 유기아미노-비닐실란 및 유기아미노-알릴실란 전구체에서의 유기아미노 앵커기는 특히 저온과 기상에서 -OH 말단화된 표면과의 반응과 관련하여 클로로-비닐실란, 알콕시-비닐실란, 비닐디실라잔, 클로로-알릴실란, 알콕시-알릴실란, 및 알릴-디실라잔 전구체에 대해 장점을 제공할 것으로 예상된다. 예를 들어, 특정 온도에서의 트리에톡시비닐실란으로의 기재의 처리는 비닐기로 기재 표면을 약간 작용화시키거나 작용화시키지 못할 수 있고, 한편 동일한 온도에서의 유기아미노-비닐실란으로의 기재의 처리는 훨씬 더 높은 수준의 작용화를 제공할 수 있다. 유사하게는, 특정 온도에서 트리에톡시알릴실란으로의 기재의 처리는 알릴기로 기재 표면을 작용화시키거나 작용화시키지 못할 수 있고, 한편 동일한 온도에서의 유기아미노-알릴실란으로의 기재의 처리는 훨씬 더 높은 수준의 작용화를 제공할 수 있다. 이는 화학식 I 및 II를 갖는 유기아미노-비닐실란 및 유기아미노-알릴실란이 게르마늄 필름의 후속 증착 이외의 목적을 위한 표면 개질제로서 유리하게 만든다. 표면 비닐 및/또는 알릴 기의 높은 포화로 유리할 수 있는 본 공정의 예는 비제한적으로 (a) 고체 지지체 상에의 촉매, 이온 교환 작용기, 흡착제, 또는 금속 제거제와 같은 종의 고정화; (b) 기재의 소수성의 증가; (c) 디스플레이 분야에 대한 기재의 광학 특성 또는 굴절률의 변화; 및/또는 (d) 후속 코팅의 UV/열 어닐링 이후 더 나은 접착을 위한 가교-결합 부위의 제공을 포함한다.

[0078] 특정 전구체는 비점이 너무 높아 기화되어 반응기로 전달되어 기재 상에 필름을 증착시키지 못할 수 있고, 이로써 250°C 이하의 비점, 바람직하게는 200°C 이하의 비점을 갖는 전구체를 제공하기 위해 더 작은 유기아미노기 뿐만 아니라 더 작은 R-기를 선택하는 것이 바람직하다. 2개 이상의 유기아미노기를 가지는 것은 비점을 상당히 증가시킬 수 있고; 상대적으로 더 높은 비점을 갖는 전구체는 전달 용기 및 라인이 주어진 진공하에 전구체의 비점 이상으로 가열되어 용기, 라인 또는 둘 모두에서 입자가 형성되는 것 또는 응축을 방지할 것이 필요하다. 안정성과 관련하여, 다른 전구체는 그것이 분해됨에 따라 실란(SiH_4) 또는 디실란(Si_2H_6)을 형성할 수 있다. 실란은 실온에서 발화성이거나 이는 자발적으로 연소할 수 있고 이는 안전성 및 취급 문제점을 나타낸다. 또한, 실란 또는 디실란 및 다른 부산물의 형성은 전구체의 순도 수준을 낮추고, 화학 순도의 1-2%로 낮은 변화는 신뢰성 있는 반도체 제조를 위해 허용되지 않는 것으로 간주될 수 있다. 특정 구현예에서, 본원에 기재된 화학식 I 및/또는 II를 갖는 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체는 저장 안정성을 나타내는 6개월 이상, 또는 1년 이상의 기간 동안 저장된 후 2 중량% 이하, 또는 1 중량% 이하, 또는 0.5 중량% 이하의 불순물 (예컨대 유리 유기아민, 알코올, 클로로실란, 할라이드, 또는 고분자량 불균화 생성물)을 포함한다. Si-H 기 (화학식 I 및/또는 II에서의 R^3 및 R^4 중 적어도 하나)를 갖는 특정 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체는 분자간 하이드로실릴화 반응을 통한 중합으로 분해되기 쉬울 수 있다. 즉, 화학식 I 및/또는 II에서의 R^1 내지 R^4 기의 크기가 충분한 입체 보호를 제공하지 못하는 경우, 반응은 하나의 분자의 Si-H 기와 다른 분자의 비닐 및/또는 알릴 기 간에서 일어날 수 있다. 이 하이드로실릴화 반응은 저장 조건 하에, 또는 정제 (예를 들어, 증류) 과정에서, 또는 증착 공정 과정에서 느리거나 자발적으로 일어날 수 있고,

미량 불순물에 의해 촉매화될 수 있다. 따라서, 가능한 하이드로실릴화/중합 촉매로서 작용할 수 있는 여러 불순물과 같은 유기아미노-비닐실란 전구체를 제거하는 것이 중요하다. 또한, 전구체의 본래의 안정성을 보존하면서 원하는 조건하에 기재 표면과 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란의 용이한 반응을 이루어지도록 R^1 내지 R^4 기의 신중한 선택이 요구된다.

[0079] 특정 바람직한 구현예에서, 화학식 I 및/또는 II에서의 R^3 및 R^4 는 둘다 유기아미노기이다. 다른 바람직한 구현예에서, 화학식 I 및/또는 II에서의 R^3 및 R^4 는 둘다 메틸기이다. 다른 바람직한 구현예에서, 화학식 I 및/또는 II에서의 R^{1-4} 는 모두 메틸기이다. 다른 바람직한 구현예에서, 화학식 I 및/또는 II에서의 R^3 및 R^4 는 둘다 비닐기이다. 다른 바람직한 구현예에서, 화학식 I 및/또는 II에서의 R^3 및 R^4 는 둘다 알릴기이다. 다른 바람직한 구현예에서, 화학식 I에서 R^3 는 유기아미노기이고, R^4 는 비닐기이다. 다른 바람직한 구현예에서, 화학식 II에서 R^3 는 유기아미노기이고, R^4 는 알릴기이다. 다른 바람직한 구현예에서, 화학식 I에서 R^3 는 메틸기이고, R^4 는 비닐기이다. 다른 바람직한 구현예에서, 화학식 II에서 R^3 는 메틸기이고, R^4 는 알릴기이다.

[0080] 특정 구현예에서, 예컨대 ALD, ALD-유사, PEALD, 또는 CCVD 증착 방법을 사용하여 산화규소 또는 질화규소 또는 다른 규소 함유 필름을 증착시키기 위해, 본원에 기재된 유기아미노-비닐실란 및 유기아미노-알릴실란 전구체는 상대적으로 낮은 증착 온도, 예를 들어, 1000°C 이하, 800°C 이하, 700°C 이하, 500°C 이하, 또는 400°C 이하, 300°C 이하, 200°C 이하, 100°C 이하, 또는 50°C 이하에서 고밀도 물질을 증착시킬 수 있다.

[0081] 일 구현예에서, 본원에 기재된 화학식 I을 갖는 유기아미노-비닐실란 및/또는 화학식 II를 갖는 유기아미노-알릴실란 및 용매(들)를 포함하는 규소-함유 필름을 위한 조성물이 본원에 기재되어 있다.

[0082] 임의의 특정 이론에 구속됨을 의도하지 않고, 본원에 기재된 조성물은 기존 규소 전구체 예컨대 TEOS, BDEAS, $SiCl_4$ 와 비교하여 하나 이상의 장점을 제공할 수 있는 것으로 여겨진다. 이 장점은 하기를 포함한다: 반도체 공정에서의 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란의 더 나은 사용, 장기 저장에 걸친 더 나은 안정성, 플래쉬 증발에 의한 더 깨끗한 증발, 및/또는 전체적으로 더 안전한 직접 액체 주입(DLI) 화학 기상 증착 공정, 이는 고품질의 규소-함유 필름의 증착을 가능하게 하고, 또한 보다 우수한 후속 Ge 필름 증착을 가능하게 한다. 조성물에서의 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란의 중량 백분율은 1 내지 99%의 범위일 수 있고, 나머지는 용매(들)이고, 여기서 용매(들)은 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란과 반응하지 않고, 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란과 유사한 비점을 갖는다. 후자와 관련하여, 조성물에서의 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 및 용매(들)의 비점 간의 차이는 40°C 이하, 보다 바람직하게는 20°C 이하, 또는 10°C 이하이다.

[0083] 일부 구현예에서, 금속성 필름 예컨대 게르마늄 필름이 이후 규소-함유 필름 상에 증착한다면, 본 발명에 기재된 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체를 사용하여 비제한적으로 규소, 탄화규소, 질화규소, 탄소 도핑된 질화규소, 산화규소, 산질화규소, 탄소 도핑된 산질화규소, 및 탄소 도핑된 산화규소와 같은 규소-함유 필름을 증착시키는 것이 유리하다. 특정 이론에 구속됨을 의도하지 않고, 이 Si-함유 필름 증착 공정의 최종 단계가 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체 노출인 경우, 생성된 Si-함유 필름은 균일한 Ge 시드층의 형성 및 이에 따른 이후의 매끄러운 컨포멀 Ge 필름 성장에 대해 훨씬 더 민감한 것으로 여겨진다. 일부 경우에서, 본원에 기재된 Si-함유 필름의 벌크 조성, 물리적 특성, 및 전기적 특성은 또한 다양한 다른 규소 전구체 및 선행 기술에 알려진 증착 방법을 사용하여 달성될 수 있다. 그러나, 이 필름은 이 게르마늄 필름이 동일한 고품질의 것이 되도록 환원된 또는 금속성 게르마늄 필름의 증착 전에 본원에 기재된 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체로의 작용화를 여전히 필요로 할 것이다. 따라서, 규소-함유 필름의 증착뿐만 아니라 후속 Ge 필름 성장을 위한 비닐 및/또는 알릴 기로의 이 필름의 작용화 둘 모두를 수행하기 위해 본원에 기재된 유기아미노-비닐실란 또는 유기아미노-알릴실란과 같은 단일 규소 전구체를 사용하는 방식이 2개의 상이한 규소 전구체를 사용하는 것보다 훨씬 더 유리할 것은 자명하다.

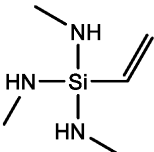
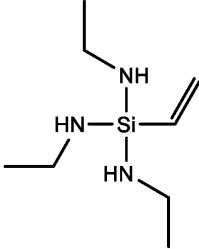
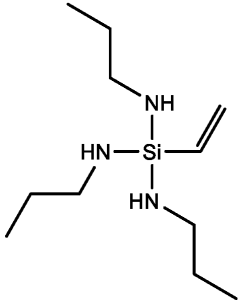
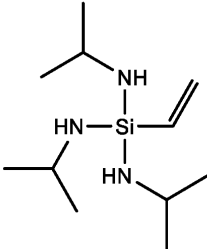
[0084] 특정 구현예에서, 화학식 I 및/또는 II에서의 치환기 R^1 및 R^2 는 함께 연결되어 고리 구조를 형성할 수 있다. 당업자가 이해하는 바와 같이, R^1 및 R^2 가 고리 R^1 을 형성하기 위해 함께 연결되는 경우는 R^2 에 대한 연결을 위한 결합과 그 역을 포함할 것이다. 이 구현예에서, 고리 구조는 환형 알킬 고리와 같은 불포화되거나, 알릴 고리와 같이 포화될 수 있다. 유사한 방식으로, 화학식 I 및/또는 II에서의 R^3 및 R^4 는 함께 연결되어 고리 구조를 형성

할 수 있다. 또한, 이 구현예에서, 고리 구조는 또한 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 예시적인 환형 고리기는 비제한적으로 피롤리디노, 2-메틸피롤리디노, 2,5-디메틸피롤리디노, 피페리디노, 2,6-디메틸피페리디노, 피롤릴, 및 이미다졸릴 기를 포함한다. 다른 구현예에서, 그러나, 치환기 R^1 및 R^2 는 연결되지 않는다. 또 다른 구현예에서, R^3 및 R^4 는 연결되지 않는다.

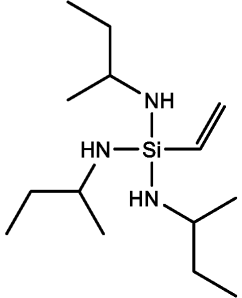
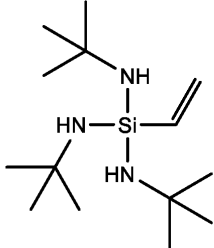
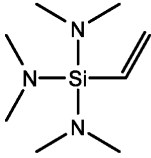
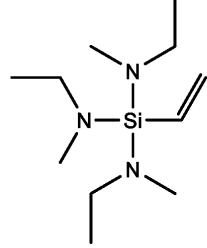
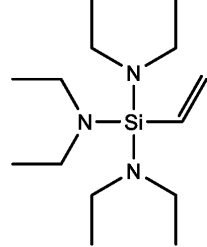
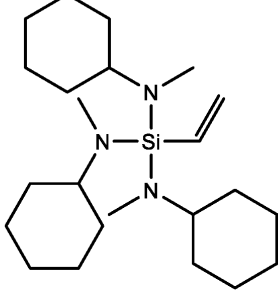
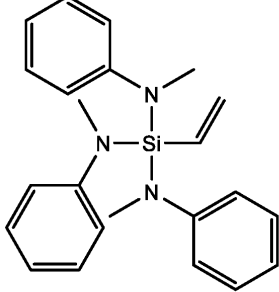
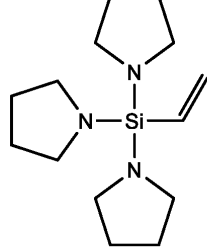
- [0085] 화학식에서 그리고 상세한 설명 전반에서, 용어 "알킬"은 1 내지 10개 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 작용기를 의미한다. 예시적인 알킬기는 비제한적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 이소-펜틸, tert-펜틸, 헥실, 이소-헥실, 및 네오-헥실을 포함한다. 특정 구현예에서, 알킬기는 비제한적으로 이에 부착되는 알콕시기, 디알킬아미노기 또는 이들의 조합과 같은 하나 이상의 작용기를 가질 수 있다. 다른 구현예에서, 알킬기는 이에 부착된 하나 이상의 작용기를 가지지 않는다.
- [0086] 화학식에서 그리고 상세한 설명 전반에서, 용어 "환형 알킬"은 3 내지 10개 또는 4 내지 10개의 탄소 원자 또는 5 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 환형 작용기를 의미한다. 예시적인 환형 알킬기는 비제한적으로 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 및 시클로옥틸 기를 포함한다.
- [0087] 화학식에서 그리고 상세한 설명 전반에서, 용어 "알릴"은 5 내지 12개의 탄소 원자 또는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 방향족 환형 작용기를 의미한다. 예시적인 아릴기는 비제한적으로 페닐, 벤질, 클로로벤질, 톨릴, 및 o-자일릴을 포함한다.
- [0088] 화학식에서 그리고 상세한 설명 전반에서, 용어 "알케닐기"는 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖고, 3 내지 10개 또는 3 내지 6개 또는 3 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 기를 의미한다. 예시적인 알케닐기는 비제한적으로 비닐 및 알릴을 포함한다.
- [0089] 화학식에서 그리고 상세한 설명 전반에서, 용어 "알킬닐기"는 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖고, 3 내지 10개 또는 3 내지 6개 또는 3 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 기를 의미한다.
- [0090] 화학식에서 그리고 상세한 설명 전반에서, 용어 "유기아미노기"는 질소 원자에 부착된 적어도 하나의 알킬 또는 그렇지 않으면 탄화수소 기를 갖고, 1 내지 10개 또는 2 내지 6개 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 기를 의미한다. 예시적인 유기아미노기는 비제한적으로 메틸아미노, 에틸아미노, 노르말-프로필아민, 이소-프로필아미노, 노르말-부틸아미노, 이소-부틸아미노, sec-부틸아미노, tert-부틸아미노, 시클로펜틸아미노, 시클로헥실아미노, 페닐아미노, 디메틸아미노, N-에틸메틸아미노, 디에틸아미노, 디-이소-프로필아미노를 포함한다.
- [0091] 화학식에서 그리고 상세한 설명 전반에서, 용어 "디알킬아미노기"는 질소 원자에 부착된 2개의 알킬기를 갖는 기를 의미하고, 여기서 각각의 알킬기는 예를 들어 1 내지 10, 2 내지 6, 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. 예시적인 디알킬아미노기는 비제한적으로 디메틸아미노, 디에틸아미노, 에틸메틸아미노, 디-노르말-프로필아민, 디-이소-프로필아미노, 디-노르말-부틸아미노, 디-이소-부틸아미노, 디-sec-부틸아미노, 디-tert-부틸아미노를 포함한다.
- [0092] 특정 구현예에서, 화학식 I 및 II에서의 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 또는 아릴기 중 하나 이상은 치환될 수 있거나 또는 예를 들어 수소 원자 대신에 치환된 하나 이상의 원자 또는 원자들의 군을 가질 수 있다. 예시적인 치환기는 비제한적으로 산소, 황, 할로젠 원자(예를 들어 F, Cl, I, 또는 Br), 질소, 및 인을 포함한다.
- [0093] 특정 구현예에서, 화학식 I을 갖는 적어도 하나의 유기아미노-비닐실란 전구체 및/또는 화학식 II를 갖는 적어도 하나의 유기아미노-알릴실란 전구체는 산소 또는 질소 원자를 포함하는 하나 이상의 치환기를 갖는다.
- [0094] 본원에 기재된 화학식 I 및 II 전구체의 독특한 구조는 1000°C 이하, 700°C 이하, 500°C 이하, 400°C 이하, 300°C 이하, 200°C 이하, 100°C 이하, 또는 25°C 이하의 온도에서의 규소-함유 필름의 증착 및/또는 고체 기재의 표면 작용화를 가능하게 하는 것으로 여겨진다.
- [0095] 표 1은 화학식 I에 따른 적어도 하나의 규소 원자에 연결된 적어도 하나의 비닐기 및 적어도 하나의 유기아미노 앵커기를 갖는 규소 전구체의 예를 열거한다.

[0096]

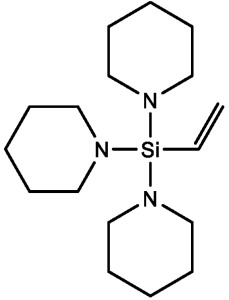
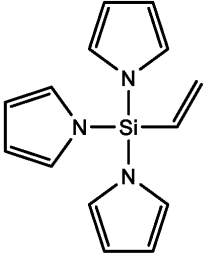
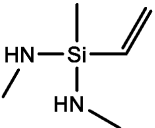
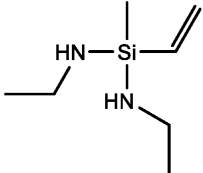
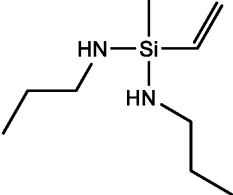
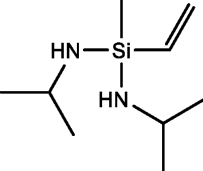
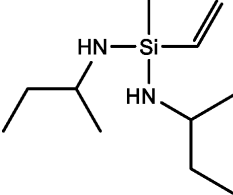
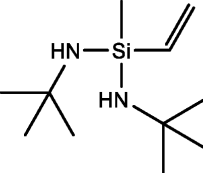
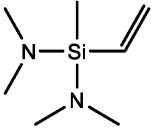
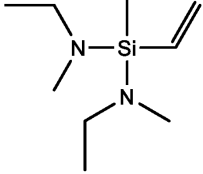
[표 1] 예시적인 유기아미노-비닐실란 전구체.

 트리스(메틸아미노)비닐실란	 트리스(에틸아미노)비닐실란
 트리스(n-프로필아미노)비닐실란	 트리스(이소-프로필아미노)비닐실란

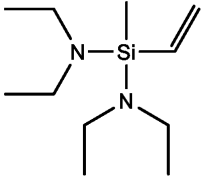
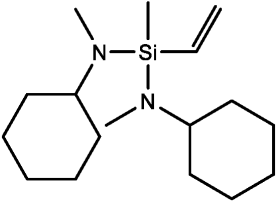
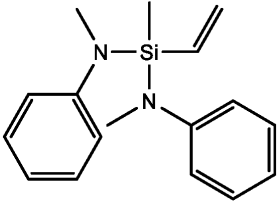
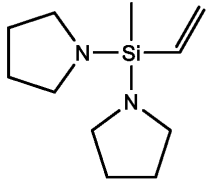
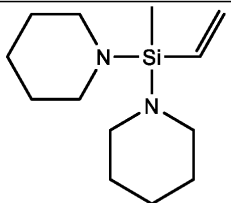
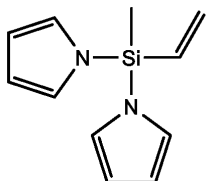
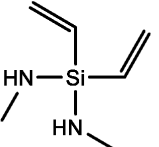
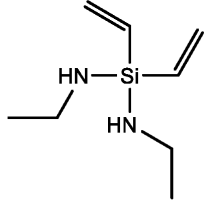
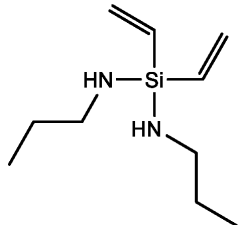
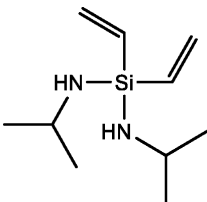
[0097]

 트리스(sec-부틸아미노)비닐실란	 트리스(tert-부틸아미노)비닐실란
 트리스(디메틸아미노)비닐실란	 트리스(N-에틸메틸아미노)비닐실란
 트리스(디에틸아미노)비닐실란	 트리스(N-메틸시클로헥실아미노)비닐실란
 트리스(N-메틸페닐아미노)비닐실란	 트리(피롤리디노)비닐실란

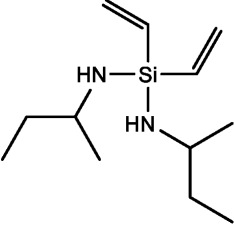
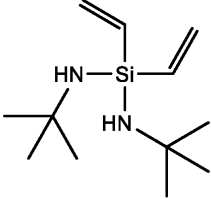
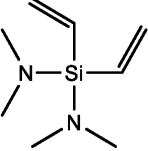
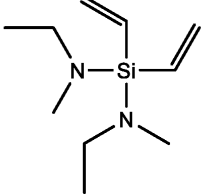
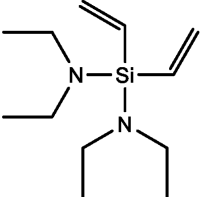
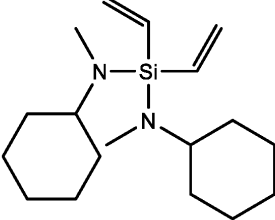
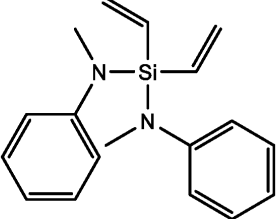
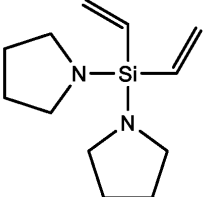
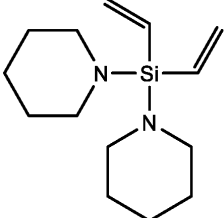
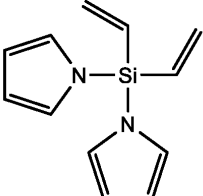
[0098]

 트리(피페리디노)비닐실란	 트리(피롤릴)비닐실란
 비스(메틸아미노)메틸비닐실란	 비스(에틸아미노)메틸비닐실란
 비스(n-프로필아미노)메틸비닐실란	 비스(이소-프로필아미노)메틸비닐실란
 비스(sec-부틸아미노)메틸비닐실란	 비스(tert-부틸아미노)메틸비닐실란
 비스(디메틸아미노)메틸비닐실란	 비스(N-에틸메틸아미노)메틸비닐실란

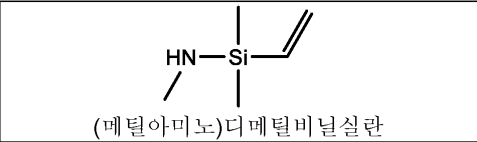
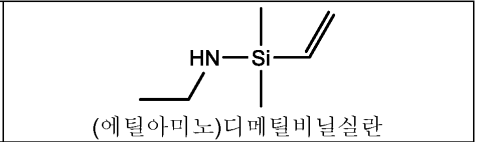
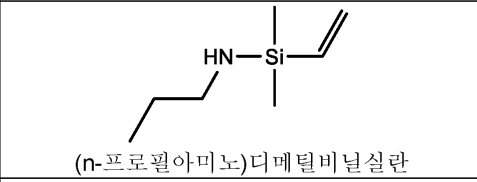
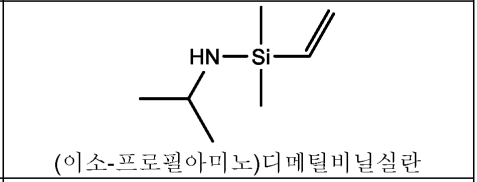
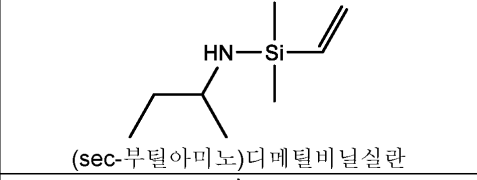
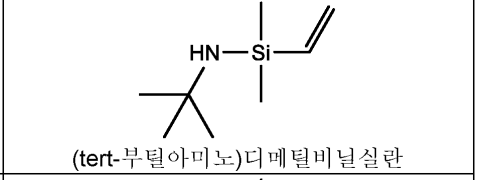
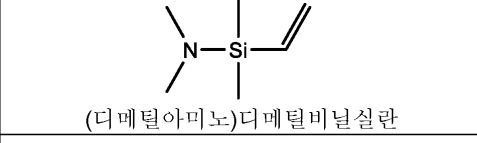
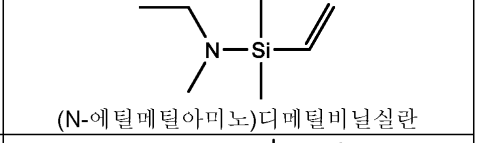
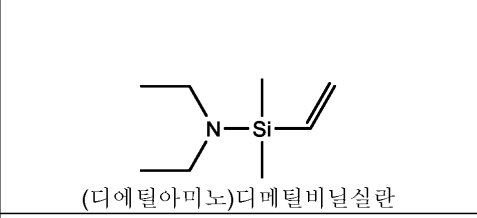
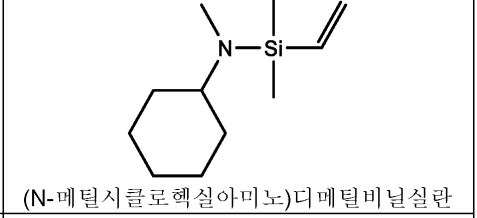
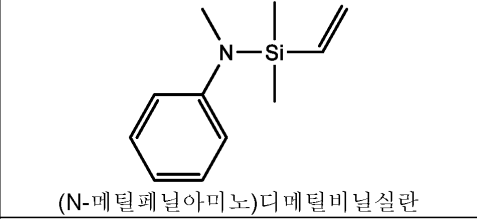
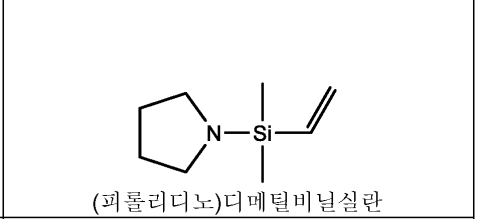
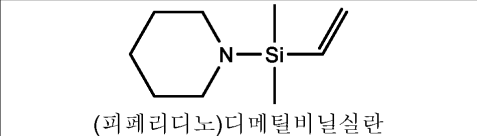
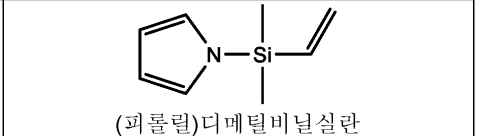
[0099]

 비스(디에틸아미노)메틸비닐실란	 비스(N-메틸시클로헥실아미노)메틸비닐실란
 비스(N-메틸페닐아미노)메틸비닐실란	 디(피롤리디노)메틸비닐실란
 디(피페리디노)메틸비닐실란	 디(피롤릴)메틸비닐실란
 비스(메틸아미노)디비닐실란	 비스(에틸아미노)디비닐실란
 비스(n-프로필아미노)디비닐실란	 비스(이소-프로필아미노)디비닐실란

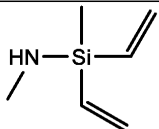
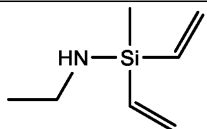
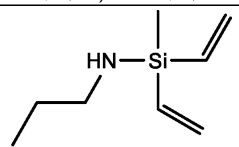
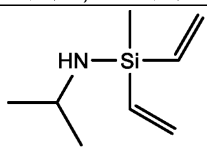
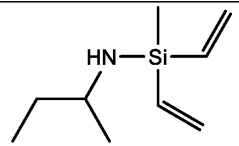
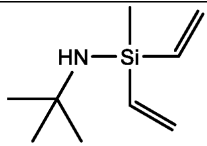
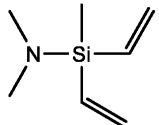
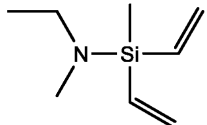
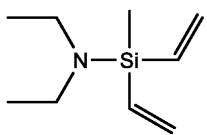
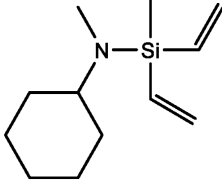
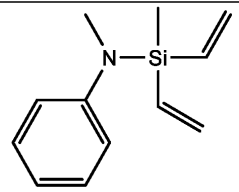
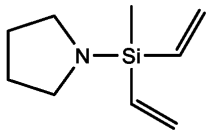
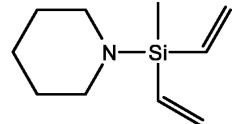
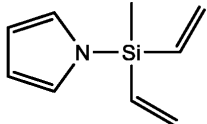
[0100]

 비스(sec-부틸아미노)디비닐실란	 비스(tert-부틸아미노)디비닐실란
 비스(디메틸아미노)디비닐실란	 비스(N-에틸메틸아미노)디비닐실란
 비스(디에틸아미노)디비닐실란	 비스(N-메틸시클로헥실아미노)디비닐실란
 비스(N-메틸페닐아미노)디비닐실란	 디(피롤리디노)디비닐실란
 디(피페리디노)디비닐실란	 디(피롤릴)디비닐실란

[0101]

 (메틸아미노)디메틸비닐실란	 (에틸아미노)디메틸비닐실란
 (n-프로필아미노)디메틸비닐실란	 (이소-프로필아미노)디메틸비닐실란
 (sec-부틸아미노)디메틸비닐실란	 (tert-부틸아미노)디메틸비닐실란
 (디메틸아미노)디메틸비닐실란	 (N-에틸메틸아미노)디메틸비닐실란
 (디에틸아미노)디메틸비닐실란	 (N-메틸시클로헥실아미노)디메틸비닐실란
 (N-메틸페닐아미노)디메틸비닐실란	 (피롤리디노)디메틸비닐실란
 (피페리디노)디메틸비닐실란	 (피롤릴)디메틸비닐실란

[0102]

 (메틸아미노)메틸디비닐실란	 (에틸아미노)메틸디비닐실란
 (n-프로필아미노)메틸디비닐실란	 (이소-프로필아미노)메틸디비닐실란
 (sec-부틸아미노)메틸디비닐실란	 (tert-부틸아미노)메틸디비닐실란
 (디메틸아미노)메틸디비닐실란	 (N-에틸메틸아미노)메틸디비닐실란
 (디에틸아미노)메틸디비닐실란	 (N-메틸시클로헥실아미노)메틸디비닐실란
 (N-메틸페닐아미노)메틸디비닐실란	 (피롤리디노)메틸디비닐실란
 (피페리디노)메틸디비닐실란	 (피롤릴)메틸디비닐실란

[0103]

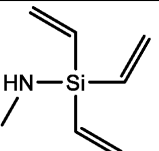
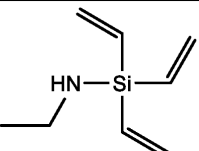
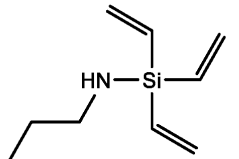
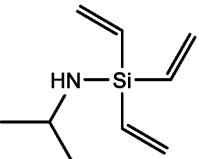
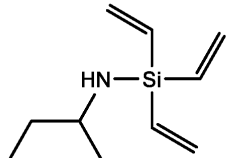
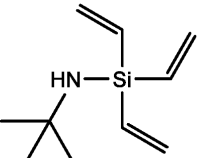
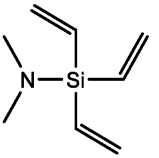
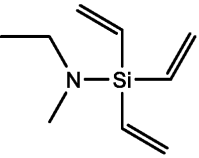
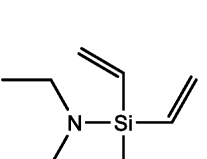
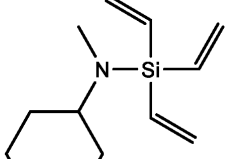
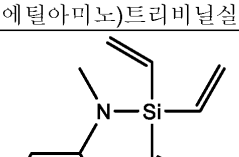
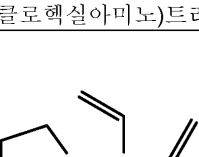
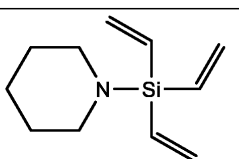
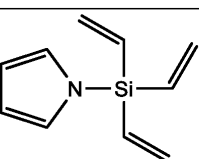
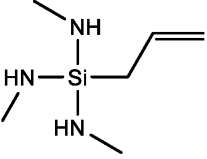
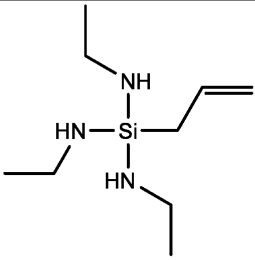
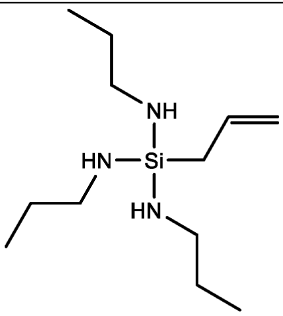
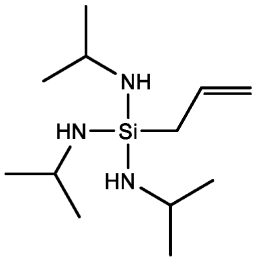
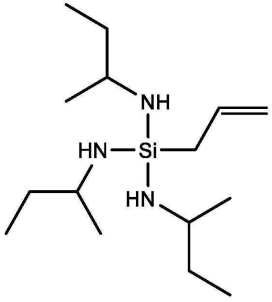
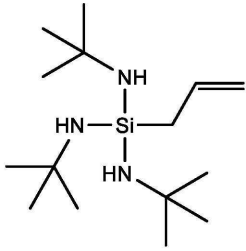
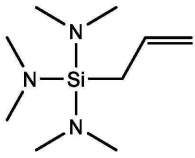
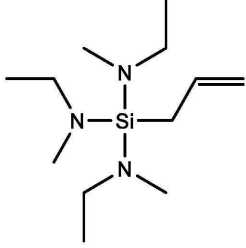
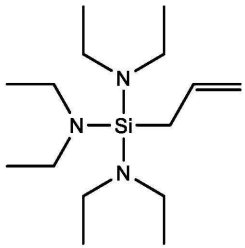
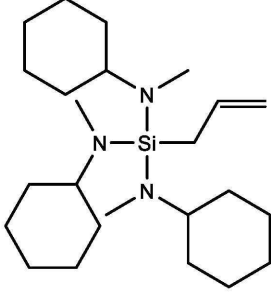
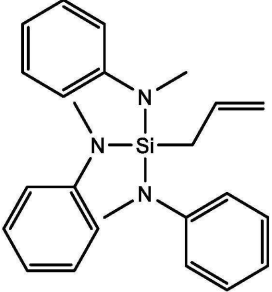
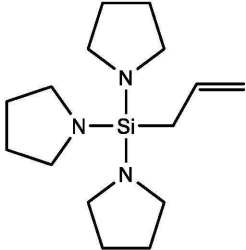
	
(메틸아미노)트리비닐실란	(에틸아미노)트리비닐실란
	
(n-프로필아미노)트리비닐실란	(이소-프로필아미노)트리비닐실란
	
(sec-부틸아미노)트리비닐실란	(tert-부틸아미노)트리비닐실란
	
(디메틸아미노)트리비닐실란	(N-에틸메틸아미노)트리비닐실란
	
(디에틸아미노)트리비닐실란	(N-메틸시클로헥실아미노)트리비닐실란
	
(N-메틸페닐아미노)메틸디비닐실란	(피롤리디노)메틸트리비닐실란
	
(피페리디노)트리비닐실란	(피롤릴)트리비닐실란

표 2는 화학식 II에 따른 적어도 하나의 규소 원자에 연결된 적어도 하나의 비닐기 및 적어도 하나의 유기아미노 앵커기를 갖는 규소 전구체의 예를 열거한다.

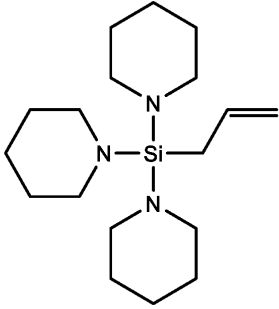
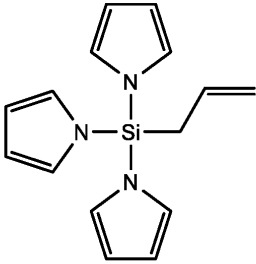
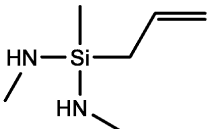
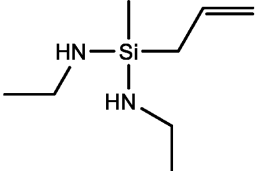
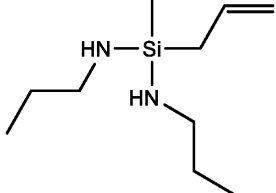
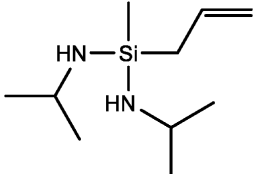
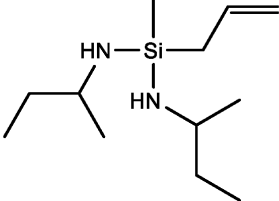
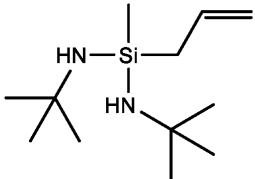
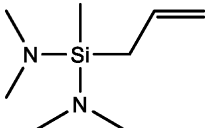
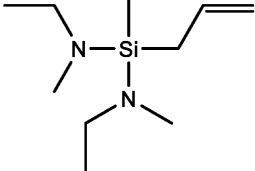
[0107] [표 2] 예시적인 유기아미노-알릴실란 전구체.

 트리스(메틸아미노)알릴실란	 트리스(에틸아미노)알릴실란
 트리스(n-프로필아미노)알릴실란	 트리스(이소-프로필아미노)알릴실란

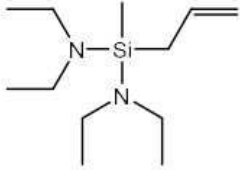
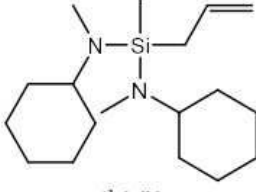
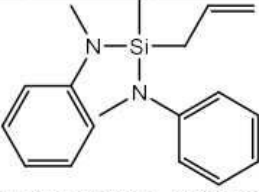
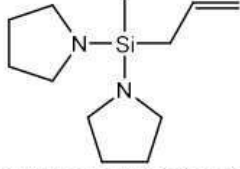
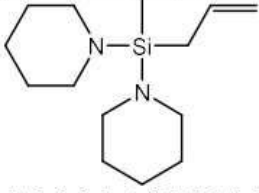
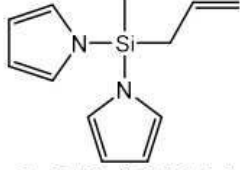
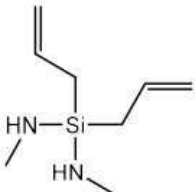
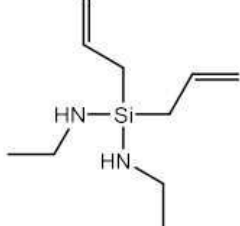
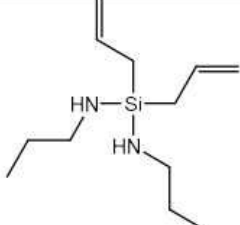
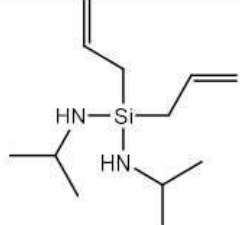
[0108]

 트리스(sec-부틸아미노)알릴실란	 트리스(tert-부틸아미노)알릴실란
 트리스(디메틸아미노)알릴실란	 트리스(N-에틸메틸아미노)알릴실란
 트리스(디에틸아미노)알릴실란	 트리스(N-메틸시클로헥실아미노)알릴실란
 트리스(N-메틸페닐아미노)알릴실란	 트리(피롤리디노)알릴실란

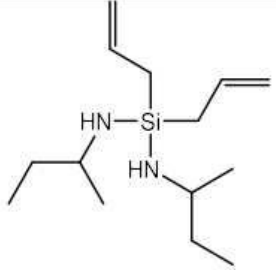
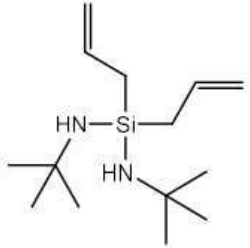
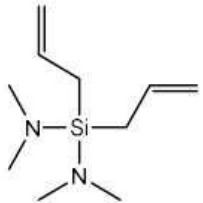
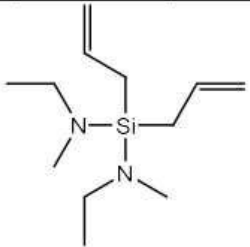
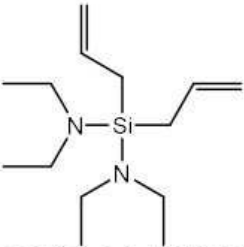
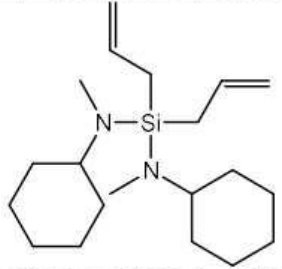
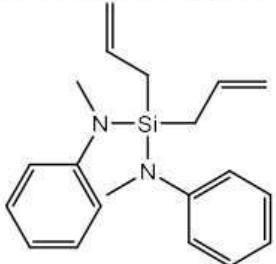
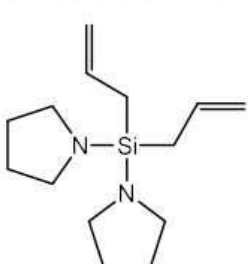
[0109]

 트리(피페리디노)알릴실란	 트리(피롤릴) 알릴실란
 비스(메틸아미노)메틸알릴실란	 비스(에틸아미노)메틸알릴실란
 비스(n-프로필아미노)메틸알릴실란	 비스(이소-프로필아미노)메틸알릴실란
 비스(sec-부틸아미노)메틸알릴실란	 비스(tert-부틸아미노)메틸알릴실란
 비스(디메틸아미노)메틸알릴실란	 비스(N-에틸메틸아미노)메틸알릴실란

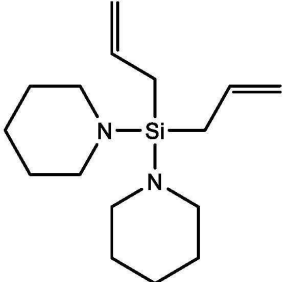
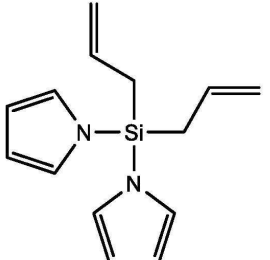
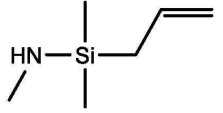
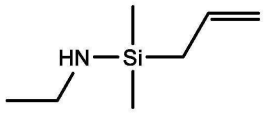
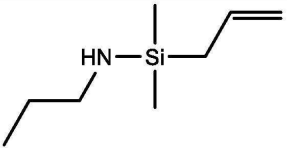
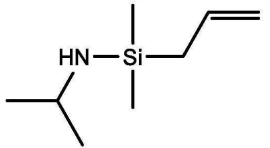
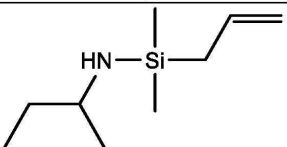
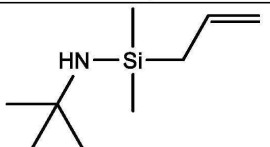
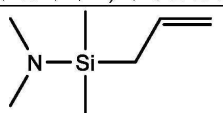
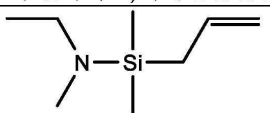
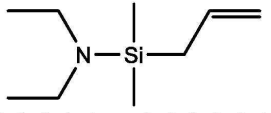
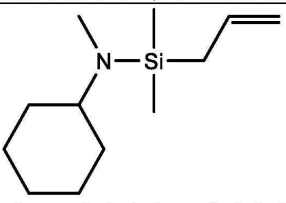
[0110]

 비스(디에틸아미노)메틸알릴실란	 비스(N-메틸시클로헥실아미노)메틸알릴실란
 비스(N-메틸페닐아미노)메틸알릴실란	 디(피롤리디노)메틸알릴실란
 디(피페리디노)메틸알릴실란	 디(피롤릴)메틸알릴실란
 비스(메틸아미노)디알릴실란	 비스(에틸아미노)디알릴실란
 비스(n-프로필아미노)디알릴실란	 비스(이소-프로필아미노)디알릴실란

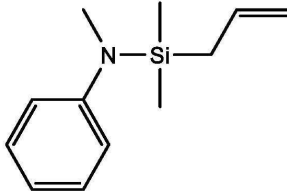
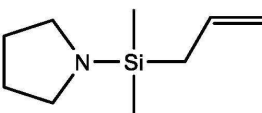
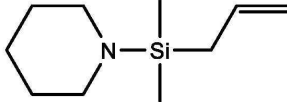
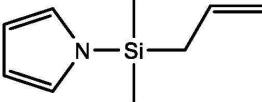
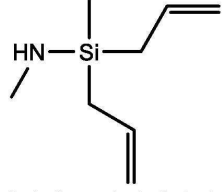
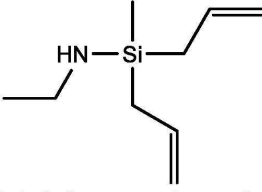
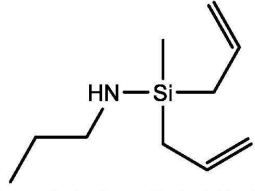
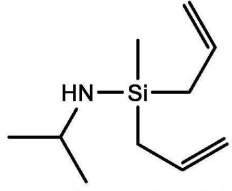
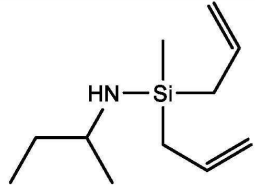
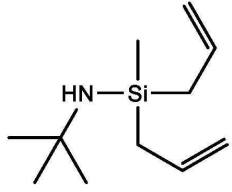
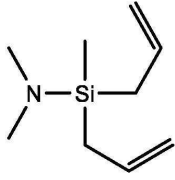
[0111]

 비스(<i>sec</i>-부틸아미노)디알릴실란	 비스(<i>tert</i>-부틸아미노)디알릴실란
 비스(디메틸아미노)디알릴실란	 비스(<i>N</i>-에틸메틸아미노)디알릴실란
 비스(디에틸아미노)디알릴실란	 비스(<i>N</i>-메틸시클로헥실아미노)디알릴실란
 비스(<i>N</i>-메틸페닐아미노)디알릴실란	 디(피롤리디노)디알릴실란

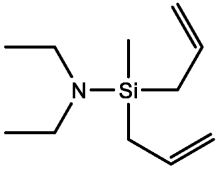
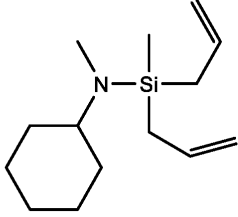
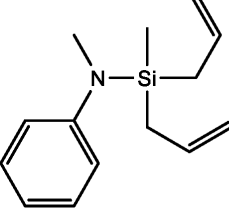
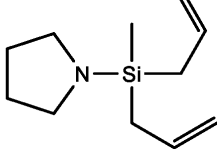
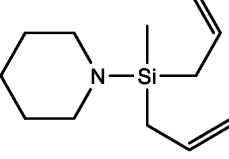
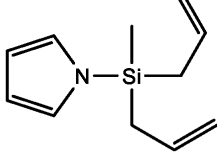
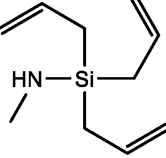
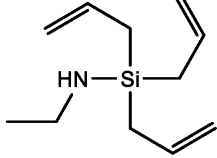
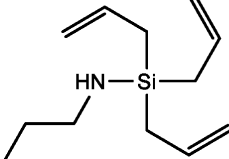
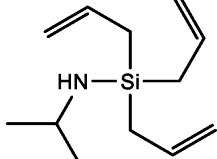
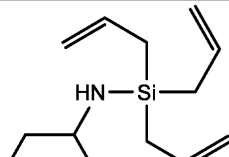
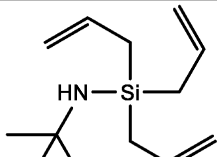
[0112]

 디(피페리디노)디알릴실란	 디(피롤릴)디알릴실란
 (메틸아미노)디메틸알릴실란	 (에틸아미노)디메틸알릴실란
 (n-프로필아미노)디메틸알릴실란	 (이소-프로필아미노)디메틸알릴실란
 (sec-부틸아미노)디메틸알릴실란	 (tert-부틸아미노)디메틸알릴실란
 (디메틸아미노)디메틸알릴실란	 (N-에틸메틸아미노)디메틸알릴실란
 (디에틸아미노)디메틸알릴실란	 (N-메틸시클로헥실아미노)디메틸알릴실란

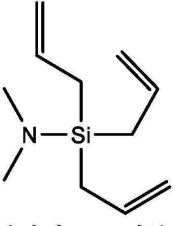
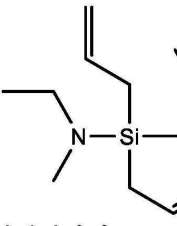
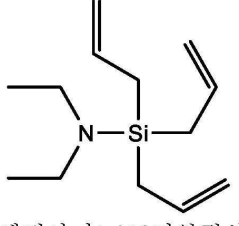
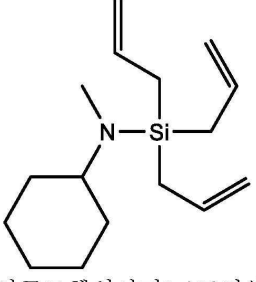
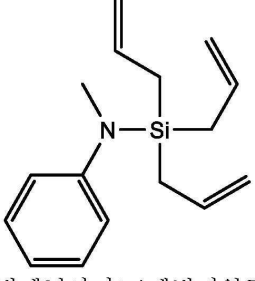
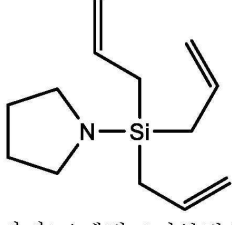
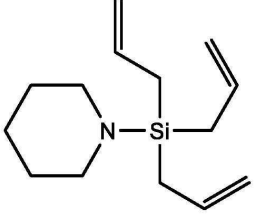
[0113]

 (N-페닐아미노)디메틸알릴실란	 (피롤리디노)디메틸알릴실란
 (피페리디노)디메틸알릴실란	 (피롤릴)디메틸알릴실란
 (메틸아미노)메틸디알릴실란	 (에틸아미노)메틸디알릴실란
 (n-프로필아미노)메틸디알릴실란	 (이소-프로필아미노)메틸디알릴실란
 (sec-부틸아미노)메틸디알릴실란	 (tert-부틸아미노)메틸디알릴실란
 (디메틸아미노)메틸디알릴실란	 (N-에틸메틸아미노)메틸디알릴실란

[0114]

 (디에틸아미노)메틸디알릴실란	 (N-메틸시클로헥실아미노)메틸디알릴실란
 (N-메틸페닐아미노)메틸디알릴실란	 (피롤리디노)메틸디알릴실란
 (피페리디노)메틸디알릴실란	 (피롤릴)메틸디알릴실란
 (메틸아미노)트리알릴실란	 (에틸아미노)트리알릴실란
 (n-프로필아미노)트리알릴실란	 (이소-프로필아미노)트리알릴실란
 (tert-부틸아미노)트리알릴실란	 (tert-부틸아미노)트리알릴실란

[0115]

(<i>sec</i>-부틸아미노)트리알릴실란  (디메틸아미노)트리알릴실란	(<i>tert</i>-부틸아미노)트리알릴실란  (N-에틸메틸아미노)트리알릴실란
 (디에틸아미노)트리알릴실란	 (N-메틸시클로헥실아미노)트리알릴실란
 (N-메틸페닐아미노)메틸디알릴실란	 (피롤리디노)메틸트리알릴실란
 (피페리디노)트리알릴실란	 (피롤릴)트리알릴실란

[0116]

[0117]

본 발명에 따른 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체 및 본 발명에 따른 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체를 포함하는 조성물은 바람직하게는 유기아민 또는 할라이드 이온을 실질적으로 함유하지 않는다. 본원에 사용되는 바와 같이, 예를 들어, 염화물 및 불화물, 브롬화물, 및 요오드 화물과 같은 할라이드 이온 (또는 할라이드)와 관련되는 용어 "실질적으로 함유하지 않는"은 5 ppm (중량 기준) 미만, 바람직하게는 3 ppm 미만, 보다 바람직하게는 1 ppm 미만, 가장 바람직하게는 0 ppm을 의미한다. 본원에 사용되는 바와 같이, 할라이드 이온 또는 다른 불순물과 관련되는 "함유하지 않는"은 0 ppm을 의미한다. 염화물은 유기아미노-비닐실란 및 유기아미노-알릴실란에 대한 분해 촉매로서 작용하는 것으로 알려져 있다. 최종 생성물에서의 상당한 수준의 염화물은 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체가 분해되는 것을 야기할 수 있다. 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란의 점차적인 분해는 필름 증착 공정 또는 표면 작용화 공정에 직접적으로 영향을 미칠 수 있고, 이는 반도체 제조사가 필름 사양을 충족시키기 어렵게 만든다. 또한, 저장-수명 또는 안정성은 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란의 더 높은 분해 속도에 의해 부정적인 영향을 받고, 이에 의해 1-2년 저장-수명을 보장하는 것을 어렵게 만든다. 따라서, 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란의 가속화된 분해는 이러한 가연성 및/또는 발화성 기체 부산물의 형성과 관련된 안전성 및 성능 우려를 나타낸다: 유기아민은 비제한적으로 C₁ 내지 C₁₀ 유기아민, 유기디아민을 포함한다. 화학식 I 및 II를 갖는 귀소 전구체 화합물은 바람직하게는 Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Fe²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Cr³⁺와 같은 금속 이온을 실질적으로 함유하지 않는다. 본원에 사용되는 바와 같이, Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Fe, Ni, Cr, 귀금속 예컨대 합성에서 사용되는 루테튬 또는 백금 촉매로부터의 휘발성 Ru 또는 Pt 착물과

관련되는 용어 "실질적으로 함유하지 않는"은 ICP-MS 또는 미량 금속을 측정하기 위한 다른 분석 방법에 의해 측정되는 5 ppm (중량 기준) 미만, 바람직하게는 3 ppm 미만, 보다 바람직하게는 1 ppm 미만, 가장 바람직하게는 0.1 ppm을 의미한다.

[0118] 규소-함유 필름 또는 코팅을 형성하기 위해 사용되는 방법은 증착 공정이다. 본원에 개시된 방법에 대한 적합한 증착 공정의 예는 비제한적으로 시클릭 (CCVD), MOCVD(금속 유기 CVD), 열 화학 기상 증착, 플라즈마 강화 화학 기상 증착("PECVD"), 고밀도 PECVD, 광자 보조 CVD, 플라즈마-광자 보조("PPECVD"), 극저온 화학 기상 증착, 화학 보조 기상 증착, 핫-필라멘트 화학 기상 증착, 액체 중합체 전구체의 CVD, 초임계 유체로부터의 증착, 및 저에너지 CVD(LECVD)를 포함한다. 특정 구현예에서, 금속 함유 필름은 원자층 증착(ALD), 플라즈마 강화 ALD(PEALD) 또는 플라즈마 강화 시클릭 CVD(PECVD) 공정을 통해 증착된다. 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "화학 기상 증착 공정"은 원하는 증착을 생성하기 위해 기체 표면 상에서 반응되고 및/또는 분해되는 하나 이상의 휘발성 전구체에 기체가 노출되는 임의의 공정을 지칭한다. 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "원자층 증착 공정"은 물질의 필름을 변화되는 조성의 기체 상에 증착시키는 자기-제한적 (예를 들어 각 반응 사이클에서 증착되는 필름 물질의 양이 일정함), 순차적인 표면 화학을 지칭한다. 본원에 사용되는 전구체, 시약 및 공급원이 때때로 "기체"로서 기재되지만, 전구체는 액체 또는 고체일 수 있는 것으로 이해되고, 이는 불활성 기체를 사용하거나 사용하지 않고 직접 증발, 버블링 또는 승화를 통해 반응기로 수송된다. 일부 경우에서, 증발된 전구체는 플라즈마 발생기를 통과할 수 있다. 일 구현예에서, 규소-함유 필름은 ALD 공정을 사용하여 증착된다. 다른 구현예에서, 규소-함유 필름은 CCVD 공정을 사용하여 증착된다. 추가의 구현예에서, 규소-함유 필름은 열 CVD 공정을 사용하여 증착된다. 본원에 사용되는 바와 같은 용어 "반응기"는 비제한적으로 반응 챔버 또는 증착 챔버를 포함한다.

[0119] 특정 구현예에서, 본원에 개시된 방법은 반응기로의 도입 이전 및/또는 그 과정에서 전구체를 분리하는 ALD 또는 CCVD 방법을 사용함으로써 전구체의 사전-반응을 회피한다. 이와 관련하여, 증착 기술 예컨대 ALD 또는 CCVD 공정은 규소-함유 필름을 증착시키기 위해 사용된다. 일 구현예에서, 필름은 대안적으로 하나 이상의 규소-함유 전구체, 산소-함유 공급원, 질소-함유 공급원, 또는 다른 전구체 또는 시약에 기체 표면을 노출시킴으로써 ALD 공정을 통해 증착된다. 필름 성장은 표면 반응, 각 전구체 또는 시약의 펄스 길이, 및 증착 온도의 자가-제한적 제어에 의해 진행된다. 그러나, 기체의 표면이 포화되는 경우, 필름 성장은 중지한다.

[0120] 특정 구현예에서, 본원에 기재된 방법은 상기 화학식 I 및/또는 II를 갖는 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체 이외의 하나 이상의 추가의 규소-함유 전구체를 추가로 포함한다. 추가의 규소-함유 전구체의 예는 비제한적으로 모노아미노실란 (예를 들어, 디-이소-프로필아미노실란, 디-sec-부틸아미노실란, 페닐 메틸아미노실란; 유기-규소 화합물 예컨대 트리실릴아민(TSA); 모노아미노실란(디-이소-프로필아미노실란, 디-sec-부틸아미노실란, 페닐메틸아미노실란); 실록산(예를 들어, 헥사메틸 디실록산(HMDSO) 및 디메틸 실록산(DMSO), 및 헥사클로로디실록산(HCDSO)); 유기실란(예를 들어, 메틸실란, 디메틸실란, 디에틸실란, 비닐 트리메틸실란, 트리메틸실란, 테트라메틸실란, 에틸실란, 디실릴메탄, 2,4-디실라펜탄, 1,4-디실라부탄, 2,5-디실라헥산, 2,2-디실릴프로판, 1,3,5-트리실라시클로헥산 및 이들 화합물의 불소화된 유도체); 페닐-함유 유기-규소 화합물(예를 들어, 디메틸페닐실란 및 디페닐메틸실란); 산소-함유 유기-규소 화합물, 예를 들어, 디메틸디메톡시실란; 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산; 1,1,3,3-테트라메틸디실록산; 1,3,5,7-테트라실라-4-옥소-헵탄; 2,4,6,8-테트라실라-3,7-디옥소-노난; 2,2-디메틸-2,4,6,8-테트라실라-3,7-디옥소-노난; 옥타메틸시클로테트라실록산; [1,3,5,7,9]-펜타메틸시클로펜타실록산; 1,3,5,7-테트라실라-2,6-디옥소-시클로옥탄; 헥사메틸시클로트리실록산; 1,3-디메틸디실록산; 1,3,5,7,9-펜타메틸시클로펜타실록산; 헥사메톡시디실록산, 및 이들 화합물의 불소화된 유도체를 포함한다.

[0121] 증착 방법에 따라, 특정 구현예에서, 하나 이상의 규소-함유 전구체는 예정된 물 부피, 또는 약 0.1 내지 약 1000 마이크로몰로 반응기에 도입될 수 있다. 이러한 또는 다른 구현예에서, 규소-함유 및/또는 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체는 예정된 기간 동안 반응기로 도입될 수 있다. 특정 구현예에서, 기간은 약 0.001 내지 약 500초의 범위이다.

[0122] 특정 구현예에서, 본원에 기재된 방법을 사용하여 증착되는 규소-함유 필름은 산소-함유 공급원, 시약 또는 산소를 포함하는 전구체를 사용하여 산소의 존재하에 형성된다. 산소-함유 공급원은 적어도 하나의 산소-함유 공급원의 형태로 반응기로 도입될 수 있고 및/또는 증착 공정에서 사용되는 다른 전구체에 부수적으로 존재할 수 있다. 적합한 산소-함유 공급원은 예를 들어 물(H₂O)(예를 들어, 탈이온수, 정제수, 및/또는 증류수), 과산화수소(H₂O₂), 산소(O₂), 산소 플라즈마, 오존(O₃), NO, N₂O, NO₂, 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂) 및 이들의 조합

을 포함할 수 있다. 특정 구현예에서, 산소-함유 공급원은 약 1 내지 약 2000 입방 평방 센티미터(ccm) 또는 약 1 내지 약 1000 sccm의 범위의 유량으로 반응기로 도입되는 산소-함유 공급원 가스를 포함한다. 산소-함유 공급원은 약 0.1 내지 약 100초의 범위인 시간 동안 도입될 수 있다. 하나의 특정 구현예에서, 산소-함유 공급원은 10℃ 이상의 온도를 갖는 물을 포함한다. 필름이 ALD 또는 시클릭 CVD 공정에 의해 증착되는 구현예에서, 전구체 펄스는 0.01초 초과 펄스 지속기간을 가질 수 있고, 산소-함유 공급원은 0.01초 미만의 펄스 지속기간을 가질 수 있고, 한편 물 펄스 지속기간은 0.01초 미만의 펄스 지속기간을 가질 수 있다. 또 다른 구현예에서, 펄스 간의 펄스 지속기간은 0초 정도로 낮을 수 있거나 그 사이에 퍼징하지 않고 펄스가 지속된다. 산소-함유 공급원 또는 시약은 규소 전구체에 대해 1:1 비 미만의 몰량으로 제공되며, 이로써 적어도 일부의 탄소는 증착된 규소-함유 필름에 잔류된다.

[0123] 특정 구현예에서, 규소-함유 필름은 규소 및 질소를 포함한다. 이 구현예에서, 본원에 기재된 방법을 사용하여 증착된 규소-함유 필름은 질소-함유 공급원의 존재하에 형성된다. 질소-함유 공급원은 적어도 하나의 질소-함유 공급원의 형태로 반응기로 도입될 수 있고 및/또는 증착 공정에 사용되는 다른 전구체에 부수적으로 존재할 수 있다. 적합한 질소-함유 공급원은 예를 들어, 암모니아, 히드라진, 모노알킬히드라진, 디알킬히드라진, 질소, 질소/수소, 암모니아 플라스마, 질소 플라스마, 질소/수소 플라스마 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 특정 구현예에서, 질소-함유 공급원은 약 1 내지 약 2000 입방 평방 센티미터(ccm) 또는 약 1 내지 약 1000 sccm의 범위의 유량으로 반응기로 도입되는 암모니아 플라스마 또는 수소/질소 플라스마 공급원 가스를 포함한다. 질소-함유 공급원은 약 0.1 내지 약 100초 범위의 시간 동안 도입될 수 있다. 필름이 ALD 또는 시클릭 CVD 공정에 의해 증착되는 구현예에서, 전구체 펄스는 0.01초 초과 펄스 지속기간을 가질 수 있고, 질소-함유 공급원은 0.01초 미만의 펄스 지속기간을 가질 수 있고, 한편 물 펄스 지속기간은 0.01초 미만의 펄스 지속기간을 가질 수 있다. 또 다른 구현예에서, 펄스 간의 펄스 지속기간은 0초 정도로 낮을 수 있거나 그 사이에 퍼징하지 않고 펄스가 지속된다.

[0124] 본원에 개시된 증착 방법은 하나 이상의 퍼지 가스를 수반할 수 있다. 소모되지 않은 반응물 및/또는 반응 부산물을 퍼징하여 제거하기 위해 사용되는 퍼지 가스는 전구체와 반응하지 않는 불활성 가스이다. 예시적인 퍼지 가스는 비제한적으로 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He), 네온, 수소(H₂), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 특정 구현예에서, 퍼지 가스 예컨대 Ar은 약 0.1 내지 1000초 동안 약 10 내지 약 2000 sccm 범위의 유량으로 반응기로 공급되고, 이에 의해 반응기에 잔류할 수 있는 미반응된 물질 및 임의의 부산물을 퍼징한다.

[0125] 전구체, 산소-함유 공급원, 질소-함유 공급원, 및/또는 다른 전구체, 공급원 가스, 및/또는 시약을 공급하는 각각의 단계는 생성된 규소-함유 필름의 화학양론적 조성을 변화시키기 위해 이를 공급하기 위해 시간을 변화시킴으로써 수행될 수 있다.

[0126] 에너지는 전구체, 산소-함유 공급원, 질소-함유 공급원, 환원제, 다른 전구체 또는 이들의 조합 중 적어도 하나에 인가되어 반응을 유도하여 기재 상에 규소-함유 필름 또는 코팅을 형성한다. 이러한 에너지는 비제한적으로 열, 플라스마, 펄싱된 플라스마, 헬리콘 플라스마, 고밀도 플라스마, 유도 결합 플라스마, X-선, e-빔, 광자, 원격 플라스마 방법, 및 이들의 조합에 의해 제공될 수 있다. 특정 구현예에서, 보조 RF 주파수 공급원은 기재 표면에서 플라스마 특성을 수정하기 위해 사용될 수 있다. 증착이 플라스마를 수반하는 구현예에서, 플라스마-발생 공정은 플라스마가 반응기에서 직접적으로 발생하는 직접 플라스마-발생 공정, 또는 대안적으로 플라스마가 반응기 외부에서 발생되어 반응기로 공급되는 원격 플라스마-발생 공정을 포함할 수 있다.

[0127] 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체, 다른 규소-함유 전구체, 및/또는 게르마늄 전구체는 다양한 방식으로 CVD 또는 ALD 반응기와 같은 반응 챔버로 전달될 수 있다. 일 구현예에서, 액체 전달 시스템이 이용될 수 있다. 대안적인 구현예에서, 예를 들어 미네소타주 쇼어뷰의 MSP Corporation에 의해 제조된 터보 증발기와 같은 조합된 액체 전달 및 플래쉬 증발 공정 유닛을 사용하여 낮은 휘발성 물질을 용적 전달을 가능하게 하고, 이는 전구체의 열분해 없이 재현가능한 수송 및 증착을 일으킨다. 액체 전달 배합물에서, 본원에 기재된 전구체는 순수 액체 형태로 전달될 수 있거나, 대안적으로 이를 포함하는 용매 배합물 또는 조성물로 이용될 수 있다. 따라서, 특정 구현예에서, 전구체 배합물은 기재 상에 필름을 형성하기 위해 소정의 최종 사용 분야에서 바람직하거나 유리할 수 있는 적합한 특성의 용매 성분(들)을 포함할 수 있다.

[0128] 화학식 I 및/또는 II를 갖는 전구체(들)이 용매 및 본원에 기재된 화학식 I 및/또는 II를 갖는 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체를 포함하는 조성물에서 사용되는 이러한 구현예의 경우, 선택된 용매 및 이들의 혼합물은 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란과 반응하지 않는다. 조성물에서의 중량 백분율에 의한 용매의 양은 0.5 중량% 내지 99.5% 또는 10 중량% 내지 75 중량%의 범위이다. 이러한 또는 다른

구현예에서, 용매는 화학식 I 및/또는 II를 갖는 전구체의 비점(b.p.)과 유사한 비점을 갖거나, 용매의 b.p.와 화학식 I 및/또는 II를 갖는 전구체의 b.p. 사이의 차이는 40℃ 이하, 30℃ 이하, 또는 20℃ 이하, 또는 10℃이다. 대안적으로, 비점들 간의 차이는 하기 중점 중 임의의 하나 이상으로부터의 범위이다: 0, 10, 20, 30, 또는 40℃. b.p. 차이의 적합한 범위의 예는 비제한적으로 0 내지 40℃, 20℃ 내지 30℃ 또는 10℃ 내지 30℃를 포함한다. 조성물에서의 적합한 용매의 예는 비제한적으로 에테르(예컨대 1,4-디옥산, 디부틸 에테르), 3차 아민(예컨대 피리딘, 1-메틸피페리딘, 1-에틸피페리딘, N,N'-디메틸피페라진, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민), 니트릴(예컨대 벤조니트릴), 알킬 탄화수소(예컨대 옥탄, 노난, 도데칸, 에틸사이클로hex산), 방향족 탄화수소(예컨대 톨루엔, 메시틸렌), 3차 아미노에테르(예컨대 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르), 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0129] 다른 구현예에서, 화학식 I 또는 II를 갖는 하나 이상의 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체(들)를 포함하는 규소-함유 필름을 증착시키기 위한 용기는 본원에 기재되어 있다. 하나의 특정 구현예에서, 용기는 CVD 또는 ALD 공정을 위한 반응기로 하나 이상의 전구체를 전달하는 적절한 밸브 및 핏팅이 구비된 (바람직하게는 스테인리스 강의) 적어도 하나의 가압가능한 용기를 포함한다. 이러한 또는 다른 구현예에서, 화학식 I 및/또는 II를 갖는 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체는 스테인리스 강으로 이루어진 가압가능한 용기에 제공되고, 전구체의 순도는 98 중량% 이상 또는 99.5% 이상이고, 이는 반도체 분야의 대부분에 적합하다. 특정 구현예에서, 이러한 용기는 또한 바람직한 경우 전구체와 하나 이상의 추가의 전구체를 혼합하기 위한 수단을 가질 수 있다. 이러한 또는 다른 구현예에서, 용기(들)의 내용물은 추가의 전구체와 예비혼합될 수 있다. 대안적으로, 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체 및/또는 다른 전구체는 저장 과정에서 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체 및 다른 전구체가 분리되어 유지하기 위한 분리 수단을 갖는 별도의 용기 또는 단일 용기에서 유지될 수 있다.

[0130] 본원에 기재된 방법의 일 구현예에서, 시클릭 증착 공정 예컨대 CCVD, ALD, 또는 PEALD가 이용될 수 있고, 여기서 본원에 기재된 화학식을 갖는 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체로부터 선택되는 적어도 하나의 규소-함유 전구체 및 선택적으로 예를 들어 암모니아, 히드라진, 모노알킬히드라진, 디알킬히드라진, 질소, 질소/수소, 암모니아 플라스마, 질소 플라스마, 질소/수소 플라스마와 같은 질소-함유 공급원이 이용된다.

[0131] 특정 구현예에서, 전구체 캐니스터로부터 반응 챔버로 연결하는 가스 라인은 공정 요건에 따라 하나 이상의 온도로 가열되고, 본원에 기재된 화학식 I 및/또는 II를 갖는 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체의 컨테이너는 버블링을 위한 하나 이상의 온도로 유지된다. 다른 구현예에서, 본원에 기재된 화학식을 갖는 적어도 하나의 규소-함유 전구체를 포함하는 용액은 직접 액체 주입을 위해 하나 이상의 온도에서 유지되는 증발기로 주입된다.

[0132] 아르곤 및/또는 다른 가스의 흐름은 전구체 필싱 과정에서 적어도 하나의 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체의 증기를 반응 챔버로 전달하는 것을 보조하기 위해 캐리어 가스로서 이용될 수 있다. 특정 구현예에서, 반응 챔버 공정 압력은 약 10 Torr 이하이다. 다른 구현예에서, 반응 챔버 공정 압력은 약 5 Torr 이하이다.

[0133] 다성분 규소-함유 필름의 경우, 다른 전구체 예컨대 규소-함유 전구체, 질소-함유 전구체, 환원제, 또는 다른 시약은 대안적으로 반응 챔버로 도입될 수 있다.

[0134] 본원에 기재된 방법의 일 구현예에서, 산화규소 또는 제로 원자% 내지 20 원자% 범위의 탄소 함량을 갖는 탄소 도핑된 산화규소 필름은 열 ALD 공정 및 필름 특성을 개선하기 위해 수소를 포함하는 플라스마를 사용하여 증착된다. 이러한 구현예에서, 상기 방법은 하기를 포함한다:

[0135] a. 반응기로 표면 피처를 포함하는 하나 이상의 기재를 배치하고, 주위 온도 내지 약 550℃ 범위의 하나 이상의 온도로 반응기를 가열하고, 선택적으로 반응기를 100 torr 이하의 압력으로 유지하는 단계;

[0136] b. 화학식 I 및/또는 II로 표시되는 적어도 하나의 규소 원자에 연결되는 적어도 하나의 비닐 및/또는 알릴 기 및 적어도 하나의 유기아미노 앵커기를 포함하는 적어도 하나의 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체를 반응기에 도입하는 단계;

[0137] c. 불활성 가스로 반응기를 퍼징하고 이에 의해 미반응된 규소 전구체를 제거하고, 퍼지 가스 및 규소 전구체를 포함하는 조성물을 형성하는 단계;

- [0138] d. 산소-함유 공급원을 반응기에 제공하여 표면과 반응시켜 규소 및 산소를 함유하는 필름을 형성하는 단계;
- [0139] e. 불활성 가스를 피징하여 반응 부산물을 제거하는 단계;
- [0140] f. 단계 b 내지 e를 반복하여 원하는 두께의 산화규소 또는 탄소 도핑된 산화규소를 제공하는 단계.
- [0141] 이러한 또는 다른 구현예에서, UV 노출 단계는 필름 증착 과정에서, 또는 증착이 완료되었을 때 실시될 수 있다. 다른 구현예에서, 규소 및 질소를 함유하는 필름 예컨대 질화규소 또는 탄질화규소는 질소-함유 공급원이 산소-함유 공급원 대신 사용되는 것을 제외하고 상기 개략된 동일한 단계로 본원에 기재된 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란을 사용하여 증착될 수 있다.
- [0142] 일 구현예에서, 기재는 적어도 하나의 피처를 포함하고, 여기서 피처는 1:9 이상의 중횡비, 및/또는 180 nm 이하의 개구를 갖는 패턴 트렌치를 포함한다.
- [0143] 필름이 플라즈마로 처리된 구현예에서, 플라즈마 공급원은 수소 플라즈마, 수소 및 헬륨을 포함하는 플라즈마, 및 수소 및 아르곤을 포함하는 플라즈마로 이루어진 군으로부터 선택된다. 수소 플라즈마는 필름 유전 상수를 낮추고 벌크의 탄소 함량을 거의 변하지 않게 여전히 유지하면서 다음 플라즈마 애싱 공정(plasma ashing process)에 대한 손상 저항성을 증가시킨다.
- [0144] 상세한 설명 전반에서, 용어 "ALD 또는 ALD-유사"는 비제한적으로 하기 공정을 포함하는 공정을 지칭한다: a) 규소 전구체 및 반응 가스를 포함하는 각각의 반응물은 단일 웨이퍼 ALD 반응기, 세미-배치 ALD 공정, 또는 배치로 ALD 반응기와 같은 반응기로 순차적으로 도입되고; b) 규소 전구체 및 반응 가스를 포함하는 각각의 반응물은 기재를 반응기의 상이한 영역으로 이동시키거나 회전시킴으로써 기재에 노출되고, 각 영역은 불활성 가스 커튼, 즉, 공간 ALD 반응기 또는 롤투롤 ALD 반응기에 의해 분리된다.
- [0145] 상세한 설명 전반에서, 용어 "애싱"은 산소 공급원을 포함하는 플라즈마 예컨대 O_2 /불활성 가스 플라즈마, O_2 플라즈마, CO_2 플라즈마, CO 플라즈마, H_2/O_2 플라즈마 또는 이들의 조합을 사용하는 반도체 제조 공정에서 포토레지스트 또는 탄소 하드 마스크를 제거하는 공정을 지칭한다.
- [0146] 상세한 설명 전반에서, 용어 "손상 저항성"은 산소 애싱 공정 후의 필름 특성을 지칭한다. 양호한 또는 높은 손상 저항성은 산소 애싱 후 하기 필름 특성으로서 정의된다: 4.5 미만의 필름 유전 상수; (필름 안의 50 Å 깊이 초과에서의) 벌크의 탄소 함량은 애싱 전에 5 원자% 이내임; 필름 근처 표면(50 Å 깊이 미만) 및 벌크(50 Å 깊이 초과) 간의 희석 HF 에칭 속도의 차이로 관측되는 필름의 50 Å 미만의 손상.
- [0147] 특정 구현예에서, 본원에 기재된 화학식 I 및/또는 II를 갖는 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체는 또한 금속 함유 필름, 예컨대 비제한적으로 금속 산화물 필름 또는 금속 질화물 필름에 대한 도펀트로서 사용될 수 있다. 이 구현예에서, 금속 함유 필름이 금속 알콕사이드, 금속 아미드, 또는 휘발성 유기금속 전구체를 사용하는 본원에 기재된 공정과 같은 ALD 또는 CVD 공정을 사용하여 증착된다. 본원에 개시된 방법과 함께 사용될 수 있는 적합한 금속 알콕사이드 전구체의 예는 비제한적으로 3 내지 6족 금속 알콕사이드, 알콕시 및 알킬 치환된 시클로펜타디에닐 리간드 둘 모두를 갖는 3 내지 6족 금속 착물, 알콕시 및 알킬 치환된 피롤릴 리간드 둘 모두를 갖는 3 내지 6족 금속 착물, 알콕시 및 디케토네이트 리간드 둘 모두를 갖는 3 내지 6족 금속 착물; 알콕시 및 케토에스테르 리간드 둘 모두를 갖는 3 내지 6족 금속 착물을 포함한다. 본원에 개시된 방법과 함께 사용될 수 있는 적합한 금속 아미드 전구체의 예는 비제한적으로 테트라키스(디메틸아미노)지르코늄(TDMAZ), 테트라키스(디에틸아미노)지르코늄(TDEAZ), 테트라키스(에틸메틸아미노)지르코늄(TEMAZ), 테트라키스(디메틸아미노)하프늄(TDMAH), 테트라키스(디에틸아미노)하프늄(TDEAH), 및 테트라키스(에틸메틸아미노)하프늄(TEMAH), 테트라키스(디메틸아미노)티타늄(TDMAT), 테트라키스(디에틸아미노)티타늄(TDEAT), 테트라키스(에틸메틸아미노)티타늄(TEMAT), tert-부틸이미노 트리(디에틸아미노)탄탈럼(TBTDET), tert-부틸이미노 트리(디메틸아미노)탄탈럼(TBDMT), tert-부틸이미노 트리(에틸메틸아미노)탄탈럼(TBTEMT), 에틸이미노 트리(디에틸아미노)탄탈럼(EITDET), 에틸이미노 트리(디메틸아미노)탄탈럼(EITDMT), 에틸이미노 트리(에틸메틸아미노)탄탈럼(EITEMT), tert-아밀이미노 트리(디메틸아미노)탄탈럼(TAIMAT), tert-아밀이미노 트리(디에틸아미노)탄탈럼, 펜타키스(디메틸아미노)탄탈럼, tert-아밀이미노 트리(에틸메틸아미노)탄탈럼, 비스(tert-부틸이미노)비스(디메틸아미노)텅스텐(BTBMW), 비스(tert-부틸이미노)비스(디에틸아미노)텅스텐, 비스(tert-부틸이미노)비스(에틸메틸아미노)텅스텐, 및 이들의 조합을 포함한다. 본원에 개시된 방법과 함께 사용될 수 있는 적합한 유기금속 전구체의 예는 비제한적으로 3족 금속 시클로펜타디에닐 또는 알킬 시클로펜타디에닐을 포함한다. 본원의 예시적인 3 내지 6족 금속은 비제한적으로 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Lu, Ti, Hf, Zr, V, Nb,

Ta, Cr, Mo, 및 W를 포함한다.

- [0148] 특정 구현예에서, 생성된 규소-함유 필름 또는 코팅은 증착후 처리, 예컨대 비제한적으로 플라즈마 처리, 화학 처리, 자외선광 노출, 전자빔 노출, 및/또는 필름의 하나 이상의 특성에 영향을 미치는 다른 처리에 노출될 수 있다.
- [0149] 특정 구현예에서, 본원에 기재된 규소-함유 필름은 6 이하의 유전 상수를 갖는다. 이러한 또는 다른 구현예에서, 필름은 약 5 이하, 또는 약 4 이하, 또는 약 3.5 이하의 유전 상수일 수 있다. 그러나, (예를 들어, 더 높거나 낮은) 다른 유전 상수를 갖는 필름은 필름의 원하는 최종 용도에 따라 형성될 수 있음을 가정한다. 본원에 기재된 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체 및 공정을 사용하여 형성되는 규소를 함유하는 또는 규소-함유 필름의 예는 화학식 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z\text{N}_v\text{H}_w$ 를 갖고, 여기서 Si는 약 10% 내지 약 40%의 범위이고; O는 약 0% 내지 약 65%의 범위이고; C는 약 0% 내지 약 75% 또는 약 0% 내지 약 50%의 범위이고; N은 약 0% 내지 약 75% 또는 약 0% 내지 50%의 범위이고; H는 약 0% 내지 약 50% 원자 중량 백분율이고, 여기서 예를 들어 XPS 또는 다른 수단에 의해 결정되는 $x+y+z+v+w = 100$ 원자 중량 백분율이다. 본원에 기재된 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체 및 공정을 사용하여 형성되는 규소를 함유하는 필름의 다른 예는 탄질화규소이고, 여기서 탄소 함량은 XPS에 의해 측정되는 1 원자% 내지 80 원자%이다. 또한, 본원에 기재된 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체 및 공정을 사용하여 형성되는 규소를 함유하는 필름의 다른 예는 비정질 규소이고, 여기서 질소 및 탄소 함량의 두 합은 XPS에 의해 측정되는 <10 원자%, 바람직하게는 <5 원자%, 가장 바람직하게는 <1 원자%이다.
- [0150] 앞서 언급한 바와 같이, 본원에 기재된 방법은 기재의 적어도 일부에 규소-함유 필름을 증착시키기 위해 사용될 수 있다. 적합한 기재의 예는 비제한적으로 규소, 게르마늄 도핑된 규소, 게르마늄, SiO_2 , Si_3N_4 , OSG, FSG, 탄화규소, 수소화된 탄화규소, 질화규소, 수소화된 질화규소, 탄질화규소, 수소화된 탄질화규소, 질화붕소, 반사 방지 코팅, 포토레지스트, 가요성 기재, 유기 중합체, 다공성 유기 및 무기 물질, 금속 예컨대 구리 및 알루미늄, 및 확산 배리어층 예컨대 비제한적으로 TiN, Ti(C)N, TaN, Ta(C)N, Ta, W, 또는 WN을 포함한다. 필름은 예를 들어 화학적 기계적 평탄화(CMP) 및 이방성 에칭 공정과 같은 다양한 후속 처리 단계와 상용성이다.
- [0151] 증착된 필름은 비제한적으로 컴퓨터 칩, 광학 장치, 자기 정보 저장장치, 지원 물질 또는 기재 상의 코팅, 미세 전자기계 시스템(MEMS), 나노전자기계 시스템, 박막 트랜지스터(TFT), 발광 다이오드(LED), 유기 발광 다이오드(OLED), IGZO 및 액정 디스플레이(LCD)를 포함하는 응용분야를 갖는다.
- [0152] 본원에 기재된 방법은 게르마늄, 규소, 탄화규소, 질화규소, 탄소 도핑된 질화규소, 산화규소, 산질화규소, 탄소 도핑된 산질화규소, 탄소 도핑된 산화규소를 포함하는 고품질 필름을 제공한다. 용어 "고품질"은 하기 특성 중 하나 이상을 나타내는 필름을 의미한다: 약 2.1 g/cc 이상, 2.2 g/cc 이상, 2.25 g/cc 이상의 밀도; 1:100의 HF 대 물 희석 HF (0.5 wt% dHF) 산의 용액으로 측정되는 2.5 Å/s 이하, 2.0 Å/s 이하, 1.5 Å/s 이하, 1.0 Å/s 이하, 0.5 Å/s 이하, 0.1 Å/s 이하, 0.05 Å/s 이하, 0.01 Å/s 이하의 습식 에칭 속도, 약 1 이하 $e^{-8} \text{ A/cm}^2$ 최대 6 MV/cm의 누전; SIMS에 의해 측정되는 약 $5 \times 10^{20} \text{ at/cc}$ 이하의 수소 불순물; 매우 낮은 비균일성, 낮은 수준의 표면 거칠기, 및 이들의 조합. 에칭 속도와 관련하여, 열적으로 성장된 산화규소 필름은 0.5 wt% HF에서 0.5 Å/s 에칭 속도를 갖는다.
- [0153] 특정 구현예에서, 본원에 기재된 화학식 I 및 II를 갖는 하나 이상의 규소 전구체는 고체이고 비다공성이며 실질적으로 기공을 함유하지 않는 규소 및 산소를 함유하는 필름을 형성하기 위해 사용될 수 있다.
- [0154] 하기 실시예는 유기아미노-비닐실란 및/또는 유기아미노-알릴실란 전구체를 제조하고, 규소-함유 필름을 증착시키고, 비닐 작용화된 및/또는 알릴-작용화된 표면을 생성하고, 본원에 기재된 게르마늄 시드층을 생성하는 방법을 예시하며, 임의의 방식으로 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0155] 실시예
- [0156] 실시예 1. 트리스(에틸아미노)비닐실란의 합성.
- [0157] 질소의 보호하에, THF(800 mL, 2.0 M, 1.60 mol) 중의 에틸아민의 용액을 기계적 교반자 및 환류 응축기가 구비된 3리터 3목 둥근 바닥 플라스크에서의 헥산(1 리터) 중의 트리에틸아민(175 g, 1.73 mol)의 용액에 캐놀라를 통해 첨가하였다. 조합된 용액을 -20℃로 냉각시키고 교반하였다. 이 혼합물에 2시간에 걸쳐 -20℃에서 헥산(80 g) 중의 트리클로로비닐실란(80.0 g, 0.495 mol)의 용액을 적하하였다. 생성된 백색 슬러리는 실온으로 가온시켰고, 추가 2시간 동안 교반하였다. 백색 고체를 유리 프리트 상에서의 여과에 의해 제거되었고, 용매를 감압(20

Torr) 하에 실온에서 제거하였다. 생성된 농축 미정제 액체는 진공 증류(1 Torr/45℃)에 의해 정제하여 55.4 g의 트리스(에틸아미노)비닐실란을 얻었다. 비점은 DSC에 의해 199℃로 결정하였다. GC-MS 분석은 하기 질량 피크를 나타내었다: $m/z = 187$ (M+), 172 (M-15), 160, 143, 129, 118, 100, 86, 72, 57, 44.

[0158] 실시예 2. 트리스(에틸아미노)비닐실란으로의 실리카겔의 처리.

[0159] 질소의 보호하에, 0.5 g의 실리카겔(Davasil™ 등급 645, 60-100 메쉬, 150 Å)을 2시간 동안 80℃에서 THF 중의 트리스(에틸아미노)비닐실란의 50 wt% 용액의 5 mL에서 교반하였다. 액상을 디캔팅하였고, 고체를 진공하에 건조하기 전에 고온 THF로 수회 린스하였다. 미처리된 및 처리된 실리카겔 둘 모두를 KBr 펠릿으로서 FTIR 분광법에 의해 분석하였다. 분리된 표면 Si-OH 기에 상응하는 미처리된 실리카겔의 FTIR 스펙트럼에서 3741 cm^{-1} 에서의 날카로운 피크는 처리된 실리카겔의 FTIR 스펙트럼에서 검출되지 않았다. 처리된 실리카겔은 FTIR 스펙트럼에서 하기 신규 피크를 나타내었다: 3418 (N-H), 3062 (비닐 C-H), 3021 (비닐 C-H), 2968 (비닐 C-H), 2935 (에틸 C-H), 2876 (에틸 C-H). 이는 실리카겔의 표면이 트리스(에틸아미노)비닐실란으로의 처리 후 단기간 내에 상대적으로 저온에서 비닐기 및 에틸아미노기로 작용화된 것을 나타낸다.

[0160] 실시예 3. 트리에톡시비닐실란과 tert-부틸게르만의 반응.

[0161] 트리에톡시비닐실란 및 tert-부틸게르만의 대략 1 mL의 1:1 몰 혼합물을 내부 압력 변환기 및 열전쌍이 구비된 9.5 mL 스테인리스 강 셀에 밀봉하였다. 샘플을 250℃로 가열하고, 1시간 동안 등온으로 유지시켰다. 상당한 압력 증가는 검출되지 않았으나, ~212℃로 온도 증가시 약한 발열 열 이벤트가 관찰되었다. 혼합물이 실온으로 다시 냉각될 때, 이를 GC 및 GC-MS로 분석하였다. 1,1-부가 및 1,2-부가 하이드로게르밀화 생성물 1-트리에톡시실릴-1-(tert-부틸게르밀)에탄 (소수) 및 1-트리에톡시실릴-2-(tert-부틸게르밀)에탄 (다수)는 각각 하기 질량 피크에 따라 검출되었다: (소수) $m/z = 324$ (M+), 308, 280, 266, 238, 222, 210, 194, 179, 163, 147, 135, 119, 101, 89, 79, 57, 41; (다수) $m/z = 324$ (M+), 308, 280, 268, 238, 222, 211, 193, 181, 163, 149, 135, 119, 103, 91, 79, 57, 41. 이는 전구체 예컨대 게르만, 디게르만, 및 tert-부틸게르만에서의 Ge-H 결합이 촉매의 부재하에 200-250℃ 사이에서 Si-비닐기와 반응할 수 있다는 것을 입증한다. 이는 우선 비닐기로 표면을 작용화하고 이후 게르만 또는 디게르만과 반응하여 게르마늄 CVD 성장 전에 Ge-H 말단화된 표면을 생성하는 것에 의해 SiO_2 기재 상에 Ge-시드층을 생성하는 제안을 지지한다.

[0162] 본 개시내용은 특정 바람직한 구현예를 참조하여 기재되어 있지만, 본 발명의 범위를 벗어남 없이 다양한 변화가 이루어질 수 있고 균등물이 이의 성분들에 대해 대체될 수 있다는 것은 당업자에게 이해될 것이다. 또한, 본 질적인 이의 범위를 벗어남 없이 본 발명의 교시에 특정 상황 또는 물질을 적용하기 위해 여러 수정이 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명은 특정 구현예로 제한되지 않으나, 본 발명은 첨부된 청구범위의 범위 내에 포함되는 모든 구현예를 포함하는 것으로 의도된다.

도면

도면1

