

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5785325号
(P5785325)

(45) 発行日 平成27年9月30日 (2015. 9. 30)

(24) 登録日 平成27年7月31日 (2015. 7. 31)

(51) Int. Cl.			F I		
HO 1 L	21/316	(2006. 01)	HO 1 L	21/316	X
CO 7 F	7/10	(2006. 01)	CO 7 F	7/10	S
HO 1 L	21/318	(2006. 01)	HO 1 L	21/318	B
C 2 3 C	16/42	(2006. 01)	C 2 3 C	16/42	
C 2 3 C	16/455	(2006. 01)	C 2 3 C	16/455	

請求項の数 25 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2014-513739 (P2014-513739)
(86) (22) 出願日	平成24年6月1日 (2012. 6. 1)
(65) 公表番号	特表2014-523638 (P2014-523638A)
(43) 公表日	平成26年9月11日 (2014. 9. 11)
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/040433
(87) 国際公開番号	W02012/167060
(87) 国際公開日	平成24年12月6日 (2012. 12. 6)
審査請求日	平成26年2月4日 (2014. 2. 4)
(31) 優先権主張番号	61/493, 031
(32) 優先日	平成23年6月3日 (2011. 6. 3)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	591035368 エア プロダクツ アンド ケミカルズ インコーポレイテッド AIR PRODUCTS AND CH EMICALS INCORPORATE D アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ ンタウン ハミルトン ブールヴァード 7201 7201 Hamilton Boule vard, Allentown, Pe nnsylvania 18195-15 01, USA
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素ドーブケイ素含有膜を堆積するための組成物及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の群から選択される少なくとも1種の化合物を含む第1の前駆体を含有する、炭素ドーブケイ素含有膜を堆積するための組成物：

(i) $R^5 Si(NR^3R^4)H_2$ の式を有する有機アミノアルキルシラン
(ここで、 R^3 及び R^4 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

R^5 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群より選択され；

R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)。

【請求項 2】

次の式を有する有機アミノシランを含む第2の前駆体をさらに含有する、請求項1に記載の組成物： $Si(NR^1R^2)H_3$ (ここで、 R^1 及び R^2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択さ

10

20

れ；かつ R^1 及び R^2 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)。

【請求項3】

以下を含有する請求項2に記載の組成物：

(iPr_2N) R^5SiH_2 (ここで、 R^5 は、Me、Et、 nPr 、 iPr 、 nBu 、 iBu 、 sBu 、 tBu 、ペンチルの異性体、フェニル、ビニル、並びにアルキル置換フェニルからなる群より選択される)の式を有する第1の前駆体；及び

(iPr_2N) SiH_3 を含む第2の前駆体。

【請求項4】

以下を含有する請求項2に記載の組成物：

(sBu_2N) R^5SiH_2 (ここで、 R^5 は、Me、Et、 nPr 、 iPr 、 nBu 、 iBu 、 sBu 、 tBu 、ペンチルの異性体、フェニル、ビニル、及びアルキル置換フェニルからなる群より選択される)の式を有する第1の前駆体；及び

(sBu_2N) SiH_3 を含む第2の前駆体。

【請求項5】

以下を含有する請求項2に記載の組成物：

(2,6-ジメチルピペリジノ) R^5SiH_2 (ここで、 R^5 は、Me、Et、 nPr 、 iPr 、 nBu 、 iBu 、 sBu 、 tBu 、ペンチルの異性体、フェニル、ビニル、及びアルキル置換フェニルからなる群より選択される)の式を有する第1の前駆体；及び

(2,6-ジメチルピペリジノ) SiH_3 を含む第2の前駆体。

【請求項6】

以下を含有する請求項2に記載の組成物：

(フェニルメチルアミノ) R^5SiH_2 (ここで、 R^5 は、Me、Et、 nPr 、 iPr 、 nBu 、 iBu 、 sBu 、 tBu 、ペンチルの異性体、フェニル、ビニル、及びアルキル置換フェニルからなる群より選択される)の式を有する第1の前駆体；及び

(フェニルメチルアミノ) SiH_3 を含む第2の前駆体。

【請求項7】

次の工程を含む、原子層堆積プロセスによって炭素ドーパ酸ケイ素膜を形成する方法：

a. 反応器に基材を与える工程；

b. 前記反応器に、以下の群より選択される少なくとも1種の化合物を含む第1の前駆体を導入する工程；

(i) $R^5Si(NR^3R^4)H_2$ の式を有する有機アミノアルキルシラン (ここで、 R^3 及び R^4 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

R^5 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群より選択され；

R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)；

c. 前記反応器を、パージガスでパージする工程；

d. 前記反応器に、酸素源を導入する工程；

e. 前記反応器に、次の式を有する第二の前駆体を導入する工程： $Si(NR^1R^2)H_3$ (R^1 及び R^2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^1 及び R^2 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)；

f. 前記反応器を、パージガスでパージする工程；

10

20

30

40

50

- g . 前記反応器に、酸素源を導入する工程 ;
 h . 前記反応器を、パージガスでパージする工程 ;

ここで、前記 b ~ h の工程は、前記膜の所望の厚みが得られるまで繰り返される。

【請求項 8】

次の工程を含む、炭素ドーブ窒化ケイ素膜を形成する方法 :

- a . 反応器に基材を与える工程 ;

b . 前記反応器に、以下の群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含む第 1 の前駆体を導入する工程 :

(i) $R^5 Si (NR^3 R^4) H_2$ の式を有する有機アミノアルキルシラン
 (ここで、 R^3 及び R^4 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され ;

R^5 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群より選択され ;

R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる) ;

- c . 前記反応器を、パージガスでパージする工程 ;

- d . 前記反応器に、窒素源を導入する工程 ;

e . 前記反応器に、次の式を有する第二の前駆体を導入する工程 : $Si (NR^1 R^2) H_3$ (R^1 及び R^2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され ; かつ R^1 及び R^2 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる) ;

- f . 前記反応器を、パージガスでパージする工程 ;

- g . 前記反応器に、窒素源を導入する工程 ;

- h . 前記反応器を、パージガスでパージする工程 ;

ここで、前記 b ~ h の工程は、前記膜の所望の厚みが得られるまで繰り返される。

【請求項 9】

前記第 1 の前駆体が、2, 6 - ジメチルピペリジノメチルシランを含む、請求項 7 又は 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記第 2 の前駆体が、2, 6 - ジメチルピペリジノシランを含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記炭素ドーブ窒化ケイ素膜の炭素量を、前記第 1 の前駆体の前記第 2 の前駆体に対する比を調節することによって調節する、請求項 7 又は 8 に記載の方法。

【請求項 12】

以下を含有する、炭素ドーブケイ素含有膜を堆積するための組成物 :

$R^5 Si (NR^3 R^4) H_2$ の式を有する第 1 の前駆体
 (R^3 及び R^4 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され ; R^5 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群より選択され ; かつ R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる) 。

【請求項 13】

ステンレス鋼容器に与えられている、請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 14】

以下の工程を含む、酸化ケイ素炭素及びドーブケイ素含有膜からなる群より選択される厚みを有する膜を、300 以下の温度で基材に形成する方法：

a. $R^5 Si(NR^3R^4)H_2$ の式を有する有機アミノアルキルシランを導入する工程（ここで、 R^3 及び R^4 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができ； R^5 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群より選択される）；

b. 前記基材上に前記有機アミノアルキルシラン前駆体を化学吸着させる工程；

c. パージガスを用いて、あらゆる未反応の前記前駆体をパージする工程；

d. 酸素源を、加熱した前記基材の前記有機アミノアルキルシラン前駆体を与えて、前記吸着した有機アミノアルキルシラン前駆体と反応させる工程、

ここで、前記厚みの膜が得られるまでこれらの工程を繰り返す。

【請求項 15】

さらに未反応の酸素源をパージする工程を含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記有機アミノアルキルシラン前駆体が、 $(Me_2N)R^5SiH_2$ の式を有する有機アミノアルキルシランを含み、 R^5 が、Me、Et、 nPr 、 iPr 、 nBu 、 iBu 、 sBu 、 tBu からなる群より選択される、請求項 14 又は 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記有機アミノアルキルシラン前駆体が、 $(Et_2N)R^5SiH_2$ の式を有する有機アミノアルキルシランを含み、 R^5 が、Me、Et、 nPr 、 iPr 、 nBu 、 iBu 、 sBu 、 tBu 、ペンチルの異性体、フェニル、ビニル、及びアルキル置換フェニルからなる群より選択される、請求項 14 又は 15 に記載の方法。

【請求項 18】

前記有機アミノアルキルシラン前駆体が、 $(^iPr_2N)R^5SiH_2$ の式を有する有機アミノアルキルシランを含み、 R^5 が、Me、Et、 nPr 、 iPr 、 nBu 、 iBu 、 sBu 、 tBu 、ペンチルの異性体、フェニル、ビニル、及びアルキル置換フェニルからなる群より選択される、請求項 14 又は 15 に記載の方法。

【請求項 19】

前記有機アミノアルキルシラン前駆体が、 $(^sBu_2N)R^5SiH_2$ の式を有する有機アミノアルキルシランを含み、 R^5 が、Me、Et、 nPr 、 iPr 、 nBu 、 iBu 、 sBu 、 tBu 、ペンチルの異性体、フェニル、ビニル、及びアルキル置換フェニルからなる群より選択される、請求項 14 又は 15 に記載の方法。

【請求項 20】

前記有機アミノアルキルシラン前駆体が、(2,6-ジメチルピペリジノ) R^5SiH_2 の式を有する有機アミノアルキルシランを含み、 R^5 が、Me、Et、 nPr 、 iPr 、 nBu 、 iBu 、 sBu 、 tBu 、ペンチルの異性体、フェニル、ビニル、及びアルキル置換フェニルからなる群より選択される、請求項 14 又は 15 に記載の方法。

【請求項 21】

前記有機アミノアルキルシラン前駆体が、(フェニルメチルアミノ) R^5SiH_2 の式を有する有機アミノアルキルシランを含み、 R^5 が、Me、Et、 nPr 、 iPr 、 nBu 、 iBu 、 sBu 、 tBu 、ペンチルの異性体、フェニル、ビニル、及びアルキル置換フェニルからなる群より選択される、請求項 14 又は 15 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記化学吸着工程を、200 以下の温度で行う、請求項 1 4 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記化学吸着工程を、100 以下の温度で行う、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記形成方法が、原子層堆積、プラズマ A L D、サイクリック化学気相成長、プラズマサイクリック C V D からなる群より選択される、請求項 1 4 ~ ~ 2 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記酸素源が、水 (H₂O)、水プラズマ、酸素 (O₂)、過氧化物 (O₃)、酸素プラズマ、オゾン (O₃)、NO、NO₂、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO₂) 及びこれらの組合せからなる群より選択される、請求項 7 又は 1 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

限定されないが、炭素をさらに含むケイ素含有膜、例えば炭素をさらに含む酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜、炭窒化ケイ素膜又は酸窒化ケイ素膜（本明細書で、炭素ドーブケイ素含有膜とまとめて述べられる）の堆積に用いることができる前駆体、特に有機アミノシラン前駆体を本明細書に記載する。さらに他の 1 つの態様では、本明細書に記載するものは、デバイスの製造時の、例えば限定されないが集積回路デバイスの製造時の、ケイ素含有膜を堆積するためのこの有機アミノシラン前駆体の使用である。これらの態様又は他の態様では、この有機アミノシラン前駆体を、様々な堆積プロセスに関して、例えば限定されないが原子層堆積 (A L D)、化学気相成長 (C V D)、プラズマ強化化学気相成長 (P E C V D)、低圧化学気相成長 (L P C V D) 及び常圧化学気相成長に関して、用いることができる。

【背景技術】

【0002】

複数の種類の化合物を、炭素ドーブケイ素含有膜のための前駆体として用いることができる。前駆体としての使用に適切なこれらの化合物の例としては、シラン、クロロシラン、ポリシラザン、アミノシラン及びアジドシランが挙げられる。不活性キャリアガス又は希釈剤を用いて、例えば限定されないが、ヘリウム、水素、窒素等を用いて、前駆体を反応チャンバーに提供する。

【0003】

炭素ドーブケイ素含有膜のいくつかの重要な特性は、ウェットエッチング耐性及び疎水性である。一般的に、ケイ素含有膜への炭素の導入は、ウェットのエッチング速度を低下させ、かつ疎水性を向上させる。ケイ素含有膜への炭素の添加のさらなる利点は、誘電率を低下させること、又はその膜の他の電氣的若しくは物理的特性に改良を与えることである。

【0004】

炭素ドーブケイ素含有膜を堆積するための前駆体及びプロセスのさらなる例は、以下の文献で与えられている。出願人の特許である特許文献 1 ~ 3 は、誘電膜、例えば酸化ケイ素膜及び炭窒化ケイ素膜を、化学気相成長又は原子層堆積で堆積するためにも用いられるアミノシランの種類を記載している。

【0005】

特許文献 4 は、次の式を有する化学気相成長でケイ素含有薄膜を堆積するための材料を記載している： $\text{HSiMe}(\text{R}^1)(\text{NR}^2\text{R}^3)(\text{R}^1 = \text{NR}^4\text{R}^5, \text{C}1 \sim 5 \text{アルキル}; \text{R}^2, \text{R}^4 = \text{H}, \text{C}1 \sim 5 \text{アルキル}; \text{R}^3, \text{R}^5 = \text{C}1 \sim 5 \text{アルキル})$ 。そのケイ素含有膜は、300 ~ 500 の範囲の温度で形成される。

【0006】

10

20

30

40

50

特許文献5は、高いエッチング耐性を有する炭素含有酸化ケイ素膜又は炭素含有窒化ケイ素膜を堆積するためのプロセスを記載している。このプロセスは、ケイ素を含有する構造前駆体、及び炭素を含有するドーパント前駆体を用いること；そのドーパント前駆体と構造前駆体とを混合して、2%～85%の混合比率 R_m （構造前駆体に加えたドーパント前駆体の重量%）及び流速 F_m を有する混合物を得ること；流速 F_c を有する化学修飾剤を与えること； $R_2 = F_m / F_c$ として定義された、25%～75%の流量比 R_2 を有していること；そして、高いエッチング耐性を有する炭素を含有するケイ素含有膜又は炭素を含有する酸化ケイ素膜を生成することを含み、このエッチング耐性は、炭素の組込みを高めることで高くなる。

【0007】

10

特許文献6は、ケイ素源を提供する第1の前駆体及びフィルムに炭素を付与する第2の前駆体を用いて、炭素ドーパ窒化ケイ素層を製造するプロセスを記載している。特許文献6に記載された第1の前駆体の例は、ハロゲン化シラン及びジシラン、アミノシラン、シクロジシラザン、直鎖シラザン及び分岐シラザン、アジドシラン、1, 2, 4, 5-テトラアザ-3, 6-ジシラシクロヘキサン、並びにシリルヒドラジンが挙げられる。特許文献6に記載された第2の前駆体の例は、一般式 SiR_4 （Rは、任意のリガンドであり、限定されないが、例えば水素、アルキル及びアリアルである（全てのR基は独立である））を有するアルキルシラン、アルキルポリシラン、ハロゲン化アルキルシラン、炭素橋かけシラン前駆体、及びシリルエタン/エチレン前駆体である。

【0008】

20

特許文献7は、窒化ケイ素膜、酸化ケイ素膜、酸窒化ケイ素膜、又は炭化ケイ素膜を形成するプロセスを記載しており、これは、堆積速度を向上させ、かつ/又は膜特性の調節、例えば膜応力の調節を可能とするために、非ケイ素前駆体（例えばゲルマニウム前駆体、炭素前駆体等）を添加する。

【0009】

特許文献8は、(a) SiO_2 を堆積する基材を、約50～750 mtorrに維持した減圧下で、約150～500度に加熱する工程；(b) その減圧下に、有機シラン含有供給物、及びO含有供給物を導入する工程、ここで有機シラン含有供給物は、 $R^1 Si(H_2)C_x(R^4)_2 Si(H_2)R^2$ （ここで、 $R^1, R^2 = C_1 \sim 6$ アルキル、アルケニル、アルキニル、若しくはアリアル、又は R^1 及び R^2 は結合してアルキル鎖（ $C_x(R^3)_2$ ； $R^3 = H, C_x H_{2x+1}$ ； $x = 1 \sim 6$ ； $R^4 = H, C_y H_{2y+1}$ ；かつ $y = 1 \sim 6$ ）を形成する）の一般式を有する1以上の化合物から本質的になる；及び、その温度及び減圧度を維持し、それにより SiO_2 の薄膜を上記基材に堆積する工程、を含むプロセスを開示している。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国特許第7, 875, 556号

【特許文献2】米国特許第7, 875, 312号

【特許文献3】米国特許第7, 932, 413号

40

【特許文献4】特開2010-275602号

【特許文献5】米国特許出願公開第2008/0124946号

【特許文献6】米国特許出願公開2006/0228903号

【特許文献7】米国特許出願公開2005/0287747号

【特許文献8】米国特許第5744196号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

炭素ドーパ酸化ケイ素膜を堆積するのに用いられる前駆体及びプロセスは、通常は550超の温度でその膜を堆積する。半導体デバイスの縮小化及び低いサーマルバジェット

50

(thermal budget)の傾向は、比較的低い処理温度及び比較的高い堆積速度を必要とする。さらに、炭素ドーパケイ素含有膜に含まれる炭素含量のより効率的な制御を可能とする、新規な前駆体又は新規な前駆体の組合せを与えることは、本分野において求められている。したがって、次の特性の1以上を示す膜を与える、炭素ドーパケイ素含有膜を堆積するための前駆体の組成物を与える必要性が、引き続き本分野において存在している：個々の単独の前駆体を用いて堆積させた膜に比べて、より低いエッチング速度、より高い疎水性、より高い堆積速度、より高い密度。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本明細書に記載するものは、炭素をドーパしたケイ素を含む膜（本明細書で「ケイ素含有膜」とする）、例えば限定されないが、化学量論的又は非化学量論的炭素ドーパ酸化ケイ素、化学量論的又は非化学量論的炭素ドーパ窒化ケイ素、酸窒化ケイ素、炭窒化ケイ素、及びこれらの組合せを、基材の少なくとも1部に形成するための組成物及びこれを用いる方法である。特定の実施態様では、動的二次イオン質量分析法（SIMS）によって測定した場合に、炭素ドーパケイ素含有物は、 2×10^{19} 炭素原子/cc以下の炭素含有量を有することができる。別の実施態様では、炭素ドーパケイ素含有膜は、動的SIMSで測定した場合に約 2×10^{19} 炭素原子/cc～ 10^{22} 炭素原子/ccの炭素含有量を有することができる。

10

【0013】

また、本明細書に開示するものは、炭素ドーパケイ素含有膜又はコーティングを、処理する対象に、例えば半導体ウェハーに、形成するための方法である。本明細書に記載した方法の1つの実施態様では、炭素ドーパ酸化ケイ素層を基材に生成するための条件において、堆積チャンバーで、本明細書に記載した前駆体組成物及び酸化剤を用いて、ケイ素、炭素及び酸素を含む層を基材に堆積させる。本明細書に記載した方法の他の1つの実施態様では、炭素ドーパ窒化ケイ素層を基材に生成するための条件において、堆積チャンバーで、本明細書に記載した前駆体組成物及び窒素含有前駆体を用いて、ケイ素、炭素及び窒素を含む層を基材に堆積させる。さらなる実施態様では、本明細書に記載した有機アミノシラン前駆体を、金属含有膜のためのドーパントとして、例えば限定されないが、金属酸化物膜又は金属窒化物膜のためのドーパントとして、用いることもできる。本明細書に記載したプロセスでは、式Iを有する有機アミノシランを、ケイ素含有前駆体の少なくとも1種として用いる。ある種の実施態様では、本明細書に記載した前駆体組成物を用いて炭素ドーパケイ素含有膜を堆積する堆積方法は、サイクリック化学気相成長（CCVD）、原子層堆積（ALD）、プラズマALD（PEALD）、及びプラズマサイクリックVD（PECCVD）からなる群より選択される。

20

30

【0014】

1つの態様において、以下の(a)を含有し、かつ(b)を含有してもよい、炭素ドーパケイ素含有膜を堆積するための組成物が与えられる：

(a)以下の群より選択される、少なくとも1種を含む第1の前駆体：

(i) $R^5 Si(NR^3 R^4)_x H_{3-x}$ （ここで、 $x = 1, 2, 3$ ）の式を有する有機アミノアルキルシラン；

40

(ii) $R^6 Si(OR^7)_x H_{3-x}$ （ここで、 $x = 1, 2, 3$ ）の式を有する有機アルコキシアルキルシラン；

(iii) $R^8 N(SiR^9(NR^{10}R^{11})H)_2$ の式を有する有機アミノシラン；

(iv) $R^8 N(SiR^9 LH)_2$ の式を有する有機アミノシラン；及び

これらの組合せ

（ここで、 R^3 、 R^4 及び R^7 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

50

R^5 及び R^6 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子 (halide atom) からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

R^8 及び R^9 は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ

R^{10} 及び R^{11} は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され、また L は、Cl、Br 又は I であり；

R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができ；かつ R^{10} 及び R^{11} は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)、

(b) 次の式を有する有機アミノシランを含む第2の前駆体： $Si(NR^1R^2)H_3$ (R^1 及び R^2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^1 及び R^2 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)。

【0015】

さらなる態様では、以下の第1の前駆体を含有し、かつ第2の前駆体を含有してもよい、炭素ドープケイ素含有膜を堆積するための組成物が与えられる：

以下の群より選択される、少なくとも1種を含む第1の前駆体：

$R^5Si(NR^3R^4)_xH_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$) の式を有する有機アミノアルキルシラン；

$R^6Si(OR^7)_xH_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$) の式を有する有機アルコキシアルキルシラン；

$R^8N(SiR^9(NR^{10}R^{11}))_2$ の式を有する有機アミノシラン；

$R^8N(SiR^9LH)_2$ の式を有する有機アミノシラン；及び

これらの組合せ

(ここで、 R^3 、 R^4 及び R^7 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

R^5 及び R^6 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

R^8 及び R^9 は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ

R^{10} 及び R^{11} は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され、また L は、Cl、Br 又は I であり；

R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができ；かつ R^{10} 及び R^{11} は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)、

次の式を有する有機アミノシランを含む第2の前駆体： $R^{12}Si(NR^{13}R^{14})_xH_{3-x}$ （ここで、 $x = 1, 2, 3, 4$ であり； R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^{13} 及び R^{14} は、環又はアルキル置換した環を形成することができる）。

【0016】

他の態様において、以下を含有する、炭素ドープケイ素含有膜を堆積するための組成物が与えられる：

次の式を有する有機アミノアルキルシランを含む第1の前駆体： $R^5Si(NR^3R^4)_xH_{3-x}$ （ここで、 $x = 1, 2, 3$ ； R^3 及び R^4 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され； R^5 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群より選択され；かつ R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる）。

この実施態様又は他の実施態様において、この組成物は、次の式を有する有機アミノシランを含む第二の前駆体をさらに含有する： $Si(NR^1R^2)H_3$ （ R^1 及び R^2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^1 及び R^2 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる）。

【0017】

さらなる態様において、以下を含有する、炭素ドープケイ素含有膜を堆積するための組成物が与えられる：

次の式を有する有機アルコキシアルキルシランを含む第1の前駆体： $R^6Si(OR^7)_xH_{3-x}$ （ここで、 $x = 1, 2, 3$ ； R^7 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群より独立して選択され；かつ R^6 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群より独立して選択され； R^8 及び R^9 は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択される）。

この実施態様又は他の実施態様において、この組成物は、次の式を有する有機アミノシランを含む第二の前駆体をさらに含有する： $Si(NR^1R^2)H_3$ （ R^1 及び R^2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^1 及び R^2 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる）。

【0018】

10

20

30

40

50

さらなる態様において、以下を含有する、炭素ドーブケイ素含有膜を堆積するための組成物が与えられる：

次の式を有する有機アルコキシアルキルシランを含む第1の前駆体： $R^8 N(SiR^9(NR^{10}R^{11}))_2$ (R^8 及び R^9 は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され； R^{10} 及び R^{11} は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^{10} 及び R^{11} は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)。

10

この実施態様又は他の実施態様において、この組成物は、次の式を有する有機アミノシランを含む第二の前駆体をさらに含有する： $Si(NR^1R^2)H_3$ (R^1 及び R^2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^1 及び R^2 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)。

【0019】

20

さらなる態様において、次の工程を含む、原子層堆積プロセスによって炭素ドーブ酸化ケイ素膜を形成するための方法が与えられる：

a. 基材を反応器に与える工程；

b. 上記反応器に、以下の群より選択される、少なくとも1種の化合物を含む第1の前駆体を導入する工程：

(i) $R^5 Si(NR^3R^4)_x H_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$) の式を有する有機アミノアルキルシラン、

(ii) $R^6 Si(OR^7)_x H_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$) の式を有する有機アルコキシアルキルシラン、

(iii) $R^8 N(SiR^9(NR^{10}R^{11}))_2$ の式を有する有機アミノシラン、

30

(iv) $R^8 N(SiR^9LH)_2$ の式を有する有機アミノシラン、及び

これらの組合せ

(ここで、 R^3 、 R^4 及び R^7 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

R^5 及び R^6 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

40

R^8 及び R^9 は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ

R^{10} 及び R^{11} は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され、また L は、 Cl 、 Br 又は I であり；

R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができ；かつ R^{10} 及び R^{11}

50

¹ は、環又はアルキル置換した環を形成することができる) ;

c . 上記反応器を、パージガスでパージする工程 ;

d . 上記反応器に、酸素源を導入する工程 ;

e . 上記反応器に、次の式を有する第二の前駆体を導入する工程 : $\text{Si}(\text{NR}^1\text{R}^2)\text{H}_3$ (R^1 及び R^2 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され ; かつ R^1 及び R^2 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる) ;

f . 上記反応器を、パージガスでパージする工程 ;

g . 上記反応器に、酸素源を導入する工程 ;

h . 上記反応器を、パージガスでパージする工程 ;

i . 上記膜の所望の厚みが得られるまで、b ~ h の工程を繰り返す工程。

ここに記載した方法の特定の実施態様では、工程 b での前駆体は、(i) としてここに記載した有機アミノアルキルシランを含む。より特定的には、工程 b での前駆体は、2 , 6 - ジメチルピペリジノメチルシランである有機アミノアルキルシランを含む。

【 0 0 2 0 】

さらなる態様において、次の工程を含む、原子層堆積プロセスによって炭素ドーブ窒化ケイ素膜を形成するための方法が与えられる :

a . 基材を反応器に与える工程 ;

b . 上記反応器に、以下の群より選択される、少なくとも 1 種の化合物を含む第 1 の前駆体を導入する工程 :

(i) $\text{R}^5\text{Si}(\text{NR}^3\text{R}^4)_x\text{H}_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$) の式を有する有機アミノアルキルシラン、

(ii) $\text{R}^6\text{Si}(\text{OR}^7)_x\text{H}_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$) の式を有する有機アルコキシアルキルシラン、

(iii) $\text{R}^8\text{N}(\text{SiR}^9(\text{NR}^{10}\text{R}^{11})\text{H})_2$ の式を有する有機アミノシラン、

(iv) $\text{R}^8\text{N}(\text{SiR}^9\text{LH})_2$ の式を有する有機アミノシラン、及び

これらの組合せ

(ここで、 R^3 、 R^4 及び R^7 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され ;

R^5 及び R^6 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群よりそれぞれ独立して選択され ;

R^8 及び R^9 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され ; かつ

R^{10} 及び R^{11} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され、また L は、Cl、Br 又は I であり ;

R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができ ; かつ R^{10} 及び R^{11}

¹ は、環又はアルキル置換した環を形成することができる) ;

c . 上記反応器を、パージガスでパージする工程 ;

d . 上記反応器に、窒素源を導入する工程 ;

10

20

30

40

50

e. 上記反応器に、次の式を有する第二の前駆体を導入する工程： $\text{Si}(\text{NR}^1\text{R}^2)\text{H}_3$ (R^1 及び R^2 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^1 及び R^2 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)；

f. 上記反応器を、パージガスでパージする工程；

g. 上記反応器に、窒素源を導入する工程；

h. 上記反応器を、パージガスでパージする工程；

i. 上記膜の所望の厚みが得られるまで、b～hの工程を繰り返す工程。

10

ここに記載した方法の特定の実施態様では、工程bでの前駆体は、(i)としてここに記載した有機アミノアルキルシランを含む。より特定的には、工程bでの前駆体は、2,6-ジメチルピペリジノメチルシランである有機アミノアルキルシランを含む。

【0021】

さらなる態様において、次の工程を含む、原子層堆積プロセスによって炭素ドーブ酸化ケイ素膜を形成するための方法が与えられる：

a. 基材を反応器に与える工程；

b. 上記反応器に、以下の群より選択される、少なくとも1種の化合物を含む第1の前駆体を導入する工程：

(i) $\text{R}^5\text{Si}(\text{NR}^3\text{R}^4)_x\text{H}_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$) の式を有する有機アミノアルキルシラン、

20

(ii) $\text{R}^6\text{Si}(\text{OR}^7)_x\text{H}_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$) の式を有する有機アルコキシアルキルシラン、

(iii) $\text{R}^8\text{N}(\text{SiR}^9(\text{NR}^{10}\text{R}^{11})\text{H})_2$ の式を有する有機アミノシラン、

(iv) $\text{R}^8\text{N}(\text{SiR}^9\text{LH})_2$ の式を有する有機アミノシラン、及びこれらの組合せ

(ここで、 R^3 、 R^4 及び R^7 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

30

R^5 及び R^6 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

R^8 及び R^9 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ

R^{10} 及び R^{11} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され、またLは、Cl、Br又はIであり；
 R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができ；かつ R^{10} 及び R^{11} は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)；

40

c. 上記反応器を、パージガスでパージする工程；

d. 上記反応器に、酸素源を導入する工程；

e. 上記反応器に、次の式を有する第二の前駆体を導入する工程： $\text{R}^{12}\text{Si}(\text{NR}^{13}\text{R}^{14})_x\text{H}_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3, 4$ であり； R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直

50

鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^{13} 及び R^{14} は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)；

f . 上記反応器を、パージガスでパージする工程；

g . 上記反応器に、酸素源を導入する工程；

h . 上記反応器を、パージガスでパージする工程；

i . 上記膜の所望の厚みが得られるまで、b ~ h の工程を繰り返す工程。

ここに記載した方法の特定の実施態様では、工程 b での前駆体は、(i) としてここに記載した有機アミノアルキルシランを含む。より特定的には、工程 b での前駆体は、2, 6 - ジメチルピペリジノメチルシランである有機アミノアルキルシランを含む。

10

【0022】

さらなる態様において、次の工程を含む、原子層堆積プロセスによって炭素ドーブ窒化ケイ素膜を形成するための方法が与えられる：

a . 基材を反応器に与える工程；

b . 上記反応器に、以下の群より選択される、少なくとも1種の化合物を含む第1の前駆体を導入する工程：

(i) $R^5 Si(NR^3 R^4)_x H_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$) の式を有する有機アミノアルキルシラン、

(ii) $R^6 Si(OR^7)_x H_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$) の式を有する有機アルコキアルキルシラン、

(iii) $R^8 N(SiR^9(NR^{10} R^{11})H)_2$ の式を有する有機アミノシラン、

(iv) $R^8 N(SiR^9 LH)_2$ の式を有する有機アミノシラン、及び

これらの組合せ

(ここで、 R^3 、 R^4 及び R^7 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

R^5 及び R^6 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

R^8 及び R^9 は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ

R^{10} 及び R^{11} は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され、また L は、Cl、Br 又は I であり；

R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができ；かつ R^{10} 及び R^{11} は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)；

c . 上記反応器を、パージガスでパージする工程；

d . 上記反応器に、窒素源を導入する工程；

e . 上記反応器に、次の式を有する第二の前駆体を導入する工程： $R^{12} Si(NR^{13} R^{14})_x H_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3, 4$ であり； R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、H、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる

30

40

50

群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^{13} 及び R^{14} は、環又はアルキル置換した環を形成することができる）；

f . 上記反応器を、パージガスでパージする工程；

g . 上記反応器に、窒素源を導入する工程；

h . 上記反応器を、パージガスでパージする工程；

i . 上記膜の所望の厚みが得られるまで、b ~ h の工程を繰り返す工程。

ここに記載した方法の特定の実施態様では、工程 b での前駆体は、(i) としてここに記載した有機アミノアルキルシランを含む。より特定的には、工程 b での前駆体は、2 , 6 - ジメチルピペリジノメチルシランである有機アミノアルキルシランを含む。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】図1は、例1で記載されている2 , 6 - ジメチルピペリジノメチルシランの質量分光 (MS) スペクトルを与えている。

【図2】図2は、2 , 6 - ジメチルピペリジノメチルシランの熱重量分析 (TGA) 及び示差走査熱量分析 (DCS) の解析結果を与えている。

【図3】図3は、2 , 6 - ジメチルピペリジノシラン及び2 , 6 - ジメチルピペリジノメチルシランを用いて100 で堆積した膜のIRスペクトルの比較を与えている。

【図4】図4は、2 , 6 - ジメチルピペリジノメチルシランを用いて、異なる温度 (100 、 150 、 及び 300) で堆積した膜のIRスペクトルの比較を与えている。

【発明を実施するための形態】

【0024】

1種以上の前駆体を含む組成物、及びこの前駆体組成物を用いて、原子層堆積 (ALD)、サイクリック化学気相成長 (CCVD)、プラズマALD (PEALD)、又はプラズマCCVD (PECCVD) によって炭素ドープケイ素含有膜を堆積する方法が本明細書に記載されている。本明細書に記載されている組成物は、次の式を有する化合物の群から選択される化合物の少なくとも1種を含む第1の前駆体で構成されるか、第1の前駆体から本質的になるか、又は第1の前駆体からなる： $(i) R^5 Si (NR^3 R^4)_x H_{3-x}$ ； $(ii) R^6 Si (OR^7)_x H_{3-x}$ ； $(iii) R^8 N (SiR^9 (NR^{10} R^{11})_2 H)_2$ の式を有する有機アミノシラン；並びに (i)、(ii)、(iii) の組合せ (ここで、 R^3 、 R^4 及び R^7 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され； R^5 及び R^6 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群よりそれぞれ独立して選択され； R^8 及び R^9 は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^{10} 及び R^{11} は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され； $x = 1, 2$ 、又は3であり； R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができ；かつ R^{10} 及び R^{11} は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)。

この実施態様又は他の実施態様において、この組成物は、次の式を有する有機アミノシランを含む第二の前駆体をさらに含有する： $Si (NR^1 R^2) H_3$ (R^1 及び R^2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

10

20

30

40

50

C₅ ~ C₁₀の芳香族基、及びC₃ ~ C₁₀の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつR¹及びR²は、環又はアルキル置換した環を形成することができる）。

【0025】

本明細書に記載した組成物中の前駆体は、典型的には非常に純度の高い揮発性液体前駆体の化学物質であり、これを気化し、そして堆積チャンバー又は反応器にガスとして供給して、半導体又は他のデバイス用のケイ素含有膜をCVD又はALDプロセスによって堆積する。堆積用の前駆体材料は、所望の生成誘電材料又は生成誘電膜に従って選択される。例えば、前駆体材料を、その化学元素の含有量、その化学元素の化学両論比、及び/又はCVDの下で形成される生成ケイ素含有膜若しくは生成ケイ素含有コーティングに関して選択してもよい。また、組成物中で用いられる前駆体材料を、様々な他の特性、例えばコスト、比較的低い毒性、取扱い性、室温で液相を維持する性能、揮発性、分子量、及び/又は他の配慮に関して選択してもよい。ある種の実施態様では、本明細書に記載した組成物中の前駆体を、堆積チャンバー又は反応器への液相前駆体の供給を可能とする、任意の多数の手段で反応器系に供給することができ、好ましくは適切なバルブ及び取付具を有するステンレス鋼の圧力容器を用いて反応器系に供給することができる。

10

【0026】

本明細書に記載した組成物中の前駆体は、CVD又はALD前駆体としてそれらを理想的に適切とする、反応性及び安定性のバランスを示す。反応性に関して、ある種の前駆体では、気化させ、そして反応器に提供して基材に膜として堆積させるのに、高すぎる沸点を有する場合がある。比較的の高い沸点を有する前駆体では、提供容器及び提供ラインを前駆体の沸点以上に加熱して、容器、ライン又はこの両方への凝縮物又は粒子の形成を、防ぐことを必要とする。安定性に関して、他の有機アミノシラン前駆体は、分解するに当たって、シラン(SiH₄)を形成する場合がある。シランは、室温で自然発火性であり、又はそれは自発的に燃焼することがあり、これは安全性の問題と取扱いの問題を提示する。さらに、シラン及び他の副生成物の形成は、前駆体の純度を低下させる。また、1~2%程の小さな化学的純度の変化が、信頼性のある半導体製造のためには許容できないものとみなされる場合がある。ある種の実施態様では、本明細書に記載した組成物中の前駆体は、6ヶ月以上又は1年以上の期間で保存した後に、2wt%未満、1wt%未満又は0.5wt%未満の副生成物（例えば、対応するビス-シランの副生成物）を含み、これは保存安定性があることを示す。上記の利点に加えて、ある種の実施態様、例えばALD堆積法又はPEALD堆積法を用いて酸化ケイ素膜又は窒化ケイ素膜を堆積する実施態様では、本明細書に記載された有機アミノシラン前駆体は、比較的低い堆積温度で、例えば500以下、400以下、300以下、200以下、100以下、又は50以下で、高密度材料を堆積できる場合がある。1つの特定の実施態様では、本明細書に記載した組成物は、約250以下で、200以下、100以下、又は50以下の堆積温度で、炭素ドーパケイ素含有膜を堆積することができる。

20

30

【0027】

本明細書に記載した組成物を、炭素を含まないケイ素含有膜と比較して高いウェットエッチング耐性及び低い疎水性を示す炭素ドーパケイ素含有膜を堆積するために用いることができる。理論に拘束されないが、ケイ素含有膜への炭素の導入、特に比較的低位のアルキル形態（例えば、Me基、Et基、Pr基）での導入は、ウェットのエッチング速度を低下させ、かつ疎水性を改良する。半導体のパターニングプロセスにおいては、選択的なエッチングは、特に重要である。ケイ素含有膜への炭素の添加の追加的な利点は、誘電率を低下させること、又は膜の他の電気的性質若しくは物理的性質についてである。ケイ素への低位アルキル置換基から形成されているSi-C結合の強度、特にケイ素-メチル結合の強度は、本発明で記載された方法に従う膜形成の間に、少なくとも部分的には損傷を受けずに維持するのに十分である。ケイ素含有膜の残留するこの有機炭素は、低い誘電率を与え、かつ疎水性を高め、また薄いフッ化水素酸水溶液を用いるエッチングの速度を低下させる。

40

50

【0028】

上述したように、本明細書に記載した組成物は、有機基、窒素原子、及びケイ素原子を含む少なくとも1種の前駆体を含有する。第1の前駆体は、次の式を有する化合物から選択された少なくとも1種の化合物で構成される： $(i) R^5 Si(NR^3 R^4)_x H_{3-x}$ ； $(ii) R^6 Si(OR^7)_x H_{3-x}$ ； $(iii) R^8 N(SiR^9(NR^{10} R^{11}))_2$ 及びこれらの組合せ。特定の実施態様では、本明細書に記載した単独又は組合せの前駆体は液体注入装置によって供給される。生成膜中の炭素含有量は、次の1つ以上で調整することができる：前駆体中に含有している炭素の量、前駆体中に含有している炭素の種類、堆積条件、特定の実施態様ではサイクリックCVD又はALDプロセスにおける第2の前駆体のサイクル数に対する第1の前駆体のサイクル数、特定の実施態様では第1の前駆体の第2の前駆体に対する比、又はこれらの組合せ。

10

【0029】

1つの実施態様では、炭素ドーパケイ素含有膜を堆積するためのこの組成物は、次の式を有する有機アミノアルキルシランを含む第1の前駆体を含有する： $R^5 Si(NR^3 R^4)_x H_{3-x}$ （ここで、 $x = 1, 2, 3$ ； R^3, R^4 及び R^7 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され； R^5 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群より選択され；かつ R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる）。

20

$R^5 Si(NR^3 R^4)_x H_{3-x}$ の式を有するこの有機アミノアルキルシランの特定の実施態様では、 R^3 及び R^4 は結合して環状基を形成できる。これらの実施態様では、この環状基は、炭素環基又は複素環基となることができる。この環状基は、飽和していてもよく、また不飽和であってもよい。 $R^5 Si(NR^3 R^4)_x H_{3-x}$ の式を有するこの有機アミノアルキルシランの他の実施態様では、 R^3 及び R^4 は、環状基を形成するための結合をしていない。

【0030】

他の実施態様では、炭素ドーパケイ素含有膜を堆積するためのこの組成物は、次の式を有する有機アルコキシアルキルシランを含む第1の前駆体を含有する： $R^6 Si(OR^7)_x H_{3-x}$ （ここで、 $x = 1, 2, 3$ ； R^7 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群より独立して選択され；かつ R^6 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群より選択される）。

30

40

【0031】

さらなる実施態様では、炭素ドーパケイ素含有膜を堆積するためのこの組成物は、次の式を有する有機アルコキシアルキルシランを含む第1の前駆体を含有する： $R^8 N(SiR^9(NR^{10} R^{11}))_2$ （ R^8 及び R^9 は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され； R^{10} 及び R^{11} は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基

50

からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^{10} 及び R^{11} は、環又はアルキル置換した環を形成することができる）。

$R^8 N(SiR^9(NR^{10}R^{11})H)_2$ の式を有するこの有機アミノシランの特定の実施態様では、 R^{10} 及び R^{11} は結合して環状基を形成できる。これらの実施態様では、この環状基は、炭素環基又は複素環基となることができる。この環状基は、飽和していてもよく、また不飽和であってもよい。 $R^8 N(SiR^9(NR^{10}R^{11})H)_2$ の式を有するこの有機アミノシランの他の実施態様では、 R^{10} 及び R^{11} は、環状基を形成するための結合をしていない。

【0032】

他の実施態様では、第1の前駆体は、次の式を有する有機アミノシランを含む： $R^8 N(SiR^9(NR^{10}R^{11})H)_2$ (R^8 及び R^9 は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；Lは、Cl、Br及びIからなる群より選択されるハロゲン(halide)である)。

【0033】

ある種の実施態様において、炭素ドープケイ素含有膜を堆積するためのこの組成物は、次の式を有する有機アミノシランを含む第二の前駆体をさらに含有する： $Si(NR^1R^2)H_3$ (R^1 及び R^2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^1 及び R^2 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)。

$Si(NR^1R^2)H_3$ の式を有するこの有機アミノシランの特定の実施態様では、 R^1 及び R^2 は結合して環状基を形成できる。これらの実施態様では、この環は、複素環基を含む。この環又は複素環は、飽和していてもよく、また不飽和であってもよい。 $Si(NR^1R^2)H_3$ の式を有するこの有機アミノシランの他の実施態様では、 R^1 及び R^2 は、環状基を形成するための結合をしていない。

【0034】

別の実施態様において、この随意的第二の前駆体は、次の式を有する有機アミノシランを含むことができる： $R^{12}Si(NR^{13}R^{14})_xH_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$ 、及び4であり； R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、H、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^{13} 及び R^{14} は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)。

この式を有する有機アミノシランの特定の実施態様では、 R^{13} 及び R^{14} は結合して環状基を形成できる。これらの実施態様では、この環は、複素環基を含む。この環又は複素環は、飽和していてもよく、また不飽和であってもよい。この式を有するこの有機アミノシランの他の実施態様では、 R^{13} 及び R^{14} は、環状基を形成するための結合をしていない。

【0035】

第1の前駆体及び第2の前駆体に関する上記の式、及び明細書を通じて、用語「アルキル」は、1~10、3~10又は1~6の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖の官能基を意味する。典型的な直鎖アルキル基としては、限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、及びヘキシル基が挙げられる。典型的な分岐鎖アルキル基としては、限定されないが、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、イソヘキシル基及びネオヘキシル基が挙げられる。ある種の実施態様では、このアルキル基は、自身に結合している

10

20

30

40

50

1つ以上の官能基、例えば限定されないが、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基又はこれらの組み合わせを有する場合がある。他の実施態様では、アルキル基は、自身に結合する1つ以上の官能基を有さない。このアルキル基は、飽和していてもよく、又は不飽和であってもよい。

【0036】

上記の式及び明細書を通じて、用語「環状アルキル」は、3～10又は5～10の炭素原子を有する環状官能基を意味する。典型的な環状アルキル基としては、限定されないが、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロオクチル基が挙げられる。ある種の実施態様において、この環状アルキル基は、酸素又は窒素を含むC₁～C₁₀の直鎖若しくは分岐鎖の、置換若しくは非置換の基を有してもよい。この実施態様又は他の実施態様では、環状アルキル基は、1以上の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルコキシ基を置換基として有してもよく、例えばメチルシクロヘキシル基又はメトキシヘキシル基であってもよい。

10

【0037】

上記の式及び明細書を通じて、用語「アリール」は、5～10の炭素原子又は6～10の炭素原子を有する芳香族の環状官能基を意味する。典型的なアリール基としては、限定されないが、フェニル、ベンジル、クロロベンジル、トリル、及びo-キシリルが挙げられる。

【0038】

上記の式及び明細書を通じて、用語「アルケニル基」は、1つ以上の炭素-炭素二重結合を有し、且つ2～20、2～10又は2～6の炭素原子を有する基を意味する。

20

【0039】

上記の式及び明細書を通じて、用語「アルキニル基」は、1つ以上の炭素-炭素三重結合を有し、且つ2～20、2～10又は2～6の炭素原子を有する基を意味する。

【0040】

上記の式及び明細書を通じて、ここで用いられる場合用語「不飽和」は、官能基、置換基、環又は架橋が、1以上の炭素二重結合又は三重結合を有することを意味している。不飽和環の例は、限定されないが、芳香族環、例えばフェニル環となることができる。用語「飽和」とは、官能基、置換基、環又は架橋が、1以上の炭素二重結合又は三重結合を有さないことを意味している。

30

【0041】

上記の式及び明細書を通じて、「炭素環又は複素環」は、炭素環又は複素環を意味している。典型的な環置換又はアルキル置換環状基としては、限定されないが、シクロヘキシル、シクロペンチル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ、2,5-ジメチルピロリジノ、2,6-ジメチルピペリジノ又は他のアルキル置換誘導体が挙げられる。

【0042】

ある種の実施例では、上記式中のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基及び/又は芳香族基の1つ以上を、置換することができ、又は例えば水素原子の代わりに置換した1つ以上の原子若しくはその原子の基を有することができる。典型的な置換基の例としては、限定されないが、酸素、硫黄、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、I又はBr)、窒素及びリンが挙げられる。他の実施態様では、上記式中のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノアルキル基、芳香族基及び/又はアリール基の1つ以上を、置換しなくてよい。

40

【0043】

第1の前駆体として本明細書に記載した組成物に用いることができるメチル置換した化合物のいくつかの特定の例は、限定しないが、ビス(ジメチルアミノ)メチルシラン、ジエチルアミノメチルシラン、t-ブチルアミノメチルシラン、及びイソプロピルアミノメチルシランが挙げられる。

【0044】

特定の実施態様では、上記の式を有する第1の前駆体、第2の前駆体、又はその両方が

50

、酸素原子を含む置換基を有する。これらの実施態様では、堆積プロセス中の酸素源の必要性を回避できる。他の実施態様では、上記の式を有する第1の前駆体、第2の前駆体、又はその両方が、酸素原子を含む置換基を有し、かつ酸素源を用いる。

【0045】

ある種の実施態様では、本明細書に記載した組成物は、 $R^5 Si(NR^3 R^4)_x H_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$; かつ R^3, R^4 及び R^5 は、上記の置換基) の式を有する第1の前駆体又は有機アミノアルキルシランを含む。 $R^5 Si(NR^3 R^4)_x H_{3-x}$ の式を有する有機アミノアルキルシランを、アルキルアミン $R^3 R^4 NH$ 、とハロシラン又はアミノシランとを、ハロゲン化水素又はアミンを除去して、有機溶媒又は混合溶媒中で反応させることによって調製することができる。ハロゲン化水素を、第三級アミンを添加し、対応するアミン塩化水素塩を形成して、沈殿によって通常に除去することができる。1つの実施態様では、 $R^5 Si(NR^3 R^4)_x H_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$; かつ $R^5 = Cl$) の式を有する有機アミノアルキルシランを、例えば、以下の式(1)で示される反応によって調製することができる。ここで、 R^3 及び R^4 は、上記の置換基である。

10

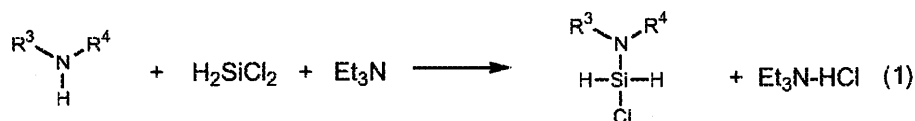
【0046】

ある種の実施態様では、本明細書に記載した組成物は、 $R^5 Si(NR^3 R^4)_x H_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$; かつ R^3, R^4 及び R^5 は、上記の置換基) の式を有する第1の前駆体又は有機アミノアルキルシランを含む。 $R^5 Si(NR^3 R^4)_x H_{3-x}$ の式を有する有機アミノアルキルシランを、アルキルアミン $R^3 R^4 NH$ 、とハロシラン又はアミノシランとを、ハロゲン化水素又はアミンを除去して、有機溶媒又は混合溶媒中で反応させることによって調製することができる。ハロゲン化水素を、第三級アミンを添加し、対応するアミン塩化水素塩を形成して、沈殿によって通常に除去することができる。1つの実施態様では、 $R^5 Si(NR^3 R^4)_x H_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$; かつ $R^5 = Cl$) の式を有する有機アミノアルキルシランを、例えば、以下の式(1)で示される反応によって調製することができる。ここで、 R^3 及び R^4 は、上記の置換基である。

20

【0047】

【化1】



30

【0048】

$R^5 Si(NR^3 R^4)_x H_{3-x}$ (ここで、 $x = 1$; かつ R^5 は $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖のアルキル) の式を有する他の有機アミノアルキルシランを、例えば、以下の式(2)で示される反応によって調製することができる。ここで、 R^3, R^4 及び R^5 は、上記の置換基である。

【0049】

【化2】



40

【0050】

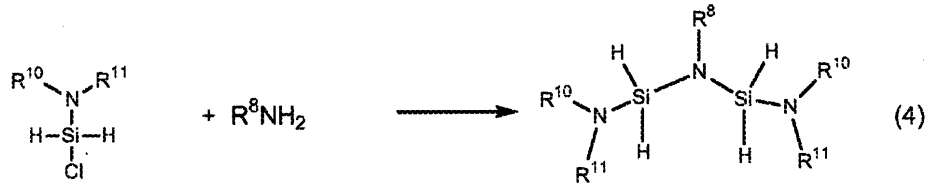
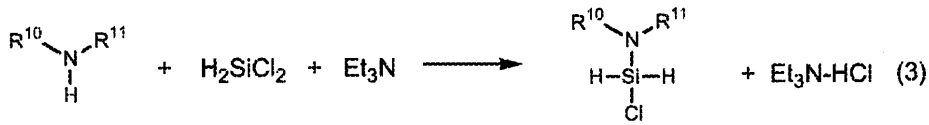
他の実施態様では、本明細書に記載した組成物は、 $R^8 N(SiR^9(NR^{10}R^{11}))_2 H$ (ここで、 R^8, R^9, R^{10} 及び R^{11} は、上記の置換基) の式を有する第1の前駆体を含む。 R^9 が水素である上記の式の1つの特定の実施態様では、この化合物を

50

、例えば次の式(3)及び式(4)に記載した方法で調製することができる。ここで、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、上記の置換基である。

【0051】

【化3】



10

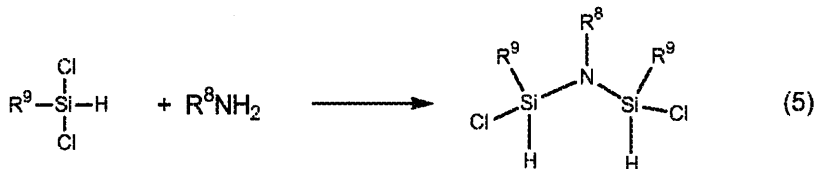
【0052】

さらに他の実施態様では、第1の前駆体は、 $R^8N(SiR^9LH)_2$ (ここで、 R^8 及び R^9 は、上記の置換基であり、かつ $L=Cl, Br, I$ である)の式を有する有機アミノシランを含む。 L が Cl である上記の式の1つの特定の実施態様では、この有機アミノシランを、例えば以下の式(5)に記載の方法で調整することができる。ここで、 R^8 及び R^9 は、上記の置換基である。

20

【0053】

【化4】



【0054】

この組成物が、第1の前駆体及び第2の前駆体を含む実施態様では、第1の前駆体と第2の前駆体とは、近い沸点(b.p.)を有し、又は第1の前駆体のb.p.と第2の前駆体のb.p.との差は、40以下、30以下、20以下、又は10である。あるいは、第1の前駆体のb.p.と第2の前駆体のb.p.との差は、次を任意の端点とする範囲になる：0、10、20、30又は40。b.p.差の適切な範囲の例としては、限定されないが、0~40、20~30、又は10~30である。これらの実施態様において、第1の前駆体及び第2の前駆体を、直接液体注入(direct liquid injection)、ベーパードロ- (Vapor Draw)、又はパブリングによって、気相中で同じ液体比率を維持しながら供給することができる。

30

【0055】

この組成物が、第1の前駆体及び第2の前駆体を含む実施態様では、第1の前駆体の組成物中の量は、組成物全体の重量%で、0.5~99.5wt%又は10~75wt%の範囲であり、残部は第2の前駆体又は組成物に添加する任意の前駆体である。これらの実施態様又は他の実施態様において、第2の前駆体の組成物中の重量%での量は、0.5~99.5wt%又は10~75wt%の範囲であり、残部は第1の前駆体又は任意の追加の前駆体である。別の実施態様では、この組成物は100%の第1の前駆体を含む。

40

【0056】

本発明の1つの実施態様は、 $Si(NR^1R^2)H_3$ の式を有する有機アミノシラン及び $R^5Si(NR^3R^4)_xH_{3-x}$ の式を有する有機アミノアルキルシランからなる前駆体配合物に関する(ここで、 R^1-4 は、 C_1-C_{10} の直鎖又は分岐鎖のアルキル、他の元素を含むアルキル、例えば酸素又は窒素を含むアルキル、環状アルキル、アルケニ

50

ル、アルキニル、芳香族炭化水素からなる群より選択され； R^5 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖のアルキル、酸素又は窒素含有アルキル、環状アルキル、アルケニル、アルキニル、芳香族炭化水素、 Cr 、 Br 及び I からなる群より選択され； R^1 及び R^2 は、環又はアルキル置換した環を形成することができ； R^3 及び R^4 も、環又はアルキル置換した環を形成することができ； $x = 1, 2, 3$ ；好ましくは、 $R^1 \sim 2$ は及び $R^3 \sim 4$ は、同じ $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖のアルキルから独立して選択される）。

【0057】

表1は、第1の前駆体及び第2の前駆体の両方を含む典型的な組成物を与えており、ここでは第1の前駆体が、 $R^5 Si(NR^3 R^4)_x H_{3-x}$ （ここで、 $x = 1, 2, 3$ ）の式を有する有機アミノアルキルシランを含み、ここで Me （メチル）、 Et （エチル）、 nPr （ノルマルプロピル）、 iPr （イソ-プロピル）、 nBu （ノルマルブチル）、 iBu （イソ-ブチル）、 sBu （セカンダリーブチル）、 tBu （ターシャリーブチル）であり、また随意の第2の前駆体が、 $Si(NR^1 R^2)H_3$ の式を有する有機アミノシランを含む。これらの又は他の実施態様では、この典型的な組成物を、ステンレス鋼から構成された耐圧容器、例えば限定されないが保管用圧力容器で与えることができ、そして反応器に提供することができる。この又は他の実施態様では、その容器は、CVDプロセス又はALDプロセスのための反応器に第1の前駆体及び第2の前駆体を提供することを可能とするための適切なバルブ及び取付具を備えている。ある種の実施態様では、その容器は、第1の前駆体と（用いる場合）随意の第2の前駆体とを混合するための手段を有することもでき、事前混合することができる。あるいは、第1の前駆体と随意の第2の前駆体とを、別個の容器に保持することができ、又は組成物中の前駆体を保存中に分けて保持するための分離手段を有する単一の容器に保持することができる。

【0058】

10

20

【表 1】

表 1：典型的な前駆体組成物

番号	第1の前駆体	第2の前駆体
1	$(^i\text{Pr}_2\text{N})\text{R}^5\text{SiH}_2$ R^5 は、Me(メチル)、Et(エチル)、 ^nPr (ノルマルプロピル)、 ^iPr (イソプロピル)、 ^sBu (ノルマルブチル)、 ^iBu (イソブチル)、 ^sBu (セカンダリーブチル)、 ^tBu (ターシャリーブチル)、ペンチルの異性体、フェニル、ヒニル、及びアルキル置換フェニルからなる群より選択される。	$(^i\text{Pr}_2\text{N})\text{SiH}_3$
2	$(^s\text{Bu}_2\text{N})\text{R}^5\text{SiH}_2$ R^5 は、Me、Et、 ^nPr 、 ^iPr 、 ^sBu 、 ^iBu 、 ^sBu 、 ^tBu 、ペンチルの異性体、フェニル、ヒニル、及びアルキル置換フェニルからなる群より選択される。	$(^s\text{Bu}_2\text{N})\text{SiH}_3$
3	$(2,6\text{-ジメチルピペリジン})\text{R}^5\text{SiH}_2$ R^5 は、Me、Et、 ^nPr 、 ^iPr 、 ^sBu 、 ^iBu 、 ^sBu 、 ^tBu 、ペンチルの異性体、フェニル、ヒニル、及びアルキル置換フェニルからなる群より選択される。	$(2,6\text{-ジメチルピペリジン})\text{SiH}_3$
4	$(\text{フェニルメチルアミノ})\text{R}^5\text{SiH}_2$ R^5 は、Me、Et、 ^nPr 、 ^iPr 、 ^sBu 、 ^iBu 、 ^sBu 、 ^tBu 、ペンチルの異性体、フェニル、ヒニル、及びアルキル置換フェニルからなる群より選択される。	$(\text{フェニルメチルアミノ})\text{SiH}_3$

【0059】

ケイ素含有膜又はケイ素含有コーティングを形成するのに用いる方法は、堆積プロセスである。本明細書で開示した方法に関して適切な堆積プロセスの例としては、限定されないが、サイクリックCVD(CCV D)、MOCVD(有機金属CVD)、熱化学気相成長、プラズマ強化化学気相成長(PECVD: plasma enhanced chemical vapor deposition)、高密度PECVD、光支援CVD(photon assisted CVD)、プラズマ-光支援(PPECVD)、低温化学気相成長、化学支援気相成長(chemical assisted vapor deposition)、ホットフィラメント化学気相成長、液体ポリマー前駆体のCVD、超臨界流体からの堆積、及び低エネルギーCVD(LECV D)が挙げられる。ある種の実施態様では、金属含有膜を、原子層堆積(ALD)プロセス、プラズマ強化ALD(PEALD)プロセス、又はプラズマ強化サイクリックCVD(PECCVD)プロセスによって堆積させる。本明細書で用いられる場合、用語「化学気相成長プロセス」は、基材表面で反応及び/又は分解して所望の堆積物を生成する1種以上の揮発性前駆体に、

10

20

30

40

50

基材を曝露する、あらゆるプロセスについて言及している。本明細書で用いられる場合、用語「原子層堆積プロセス」は、様々な組成の基材に膜の材料を堆積させる、自己制限的な（例えば、各反応サイクルで堆積する膜材料の量が一定である）、順次的な表面化学反応について言及している。本明細書で用いられる前駆体、試薬及び物質源は、「ガス状」として記載される場合があるが、前駆体は、不活性ガスを用いて又は不活性ガスを用いずに、直接気化、バブリング又は昇華によって、反応器に輸送される、液体又は固体のいずれかであってよいことが理解される。いくつかの場合では、揮発した前駆体は、プラズマ発生器を通過することができる。1つの実施態様では、ケイ素含有膜を、ALDプロセスを用いて堆積させる。他の一つの実施態様では、ケイ素含有膜を、CCVDプロセスを用いて堆積させる。さらなる実施態様では、ケイ素含有膜を、熱CVDプロセスを用いて堆積させる。本明細書で用いる場合、用語「反応器」は、限定しないが、反応チャンバー又は堆積チャンバーを含む。

10

【0060】

ある種の実施態様では、本明細書に開示した方法は、反応器に導入する前に且つ/又は導入中に、前駆体を分離しておくALD法又はCCVD法を用いることによって、前駆体の前反応を回避する。これに関連して、堆積技術、例えばALDプロセス又はCCVDプロセスを用いて、炭素ドーピングケイ素含有膜を堆積させる。1つの実施態様では、基材表面を、第1の前駆体、酸化膜であれば酸素源、窒化物膜であれば窒素含有源、第2の前駆体、又は他の前駆体若しくは試薬の1種以上に交互に曝露することによって、膜の成長は、表面反応の自己制限的な制御、各前駆体又は試薬のパルス長さ、及び堆積温度によって進む。しかし、基材の表面が飽和すると、膜の成長は停止する。

20

【0061】

上述したように、ある種の実施態様、例えばALD堆積法又はPEALD堆積法を用いて炭素ドーピングケイ素含有膜、例えば酸化ケイ素膜又は窒化ケイ素膜を堆積する実施態様では、本明細書に記載した組成物は、比較的低い堆積温度で、例えば500以下、400以下、300以下、200以下、100以下、50以下又は室温で、膜を堆積することができる場合がある。これらの実施態様又は他の実施態様では、基材（堆積）温度は、次の任意の1つ以上の端点を範囲とすることができる：0、25、50、100、200、300、400又は500。これらの範囲の例は、限定されないが、0~100、25~50、100~300又は100~500である。特定の

30

【0062】

堆積方法に応じて、ある種の実施態様では、1種以上のケイ素含有前駆体を、所定のモル体積で又は約0.1~約1000マイクロモルで、反応器に導入することができる。この実施態様又は他の実施態様では、ケイ素含有前駆体及び/又は有機アミノシラン前駆体を、所定の時間間隔で反応器に導入することができる。ある種の実施態様では、その時間間隔は、約0.001~約500秒の範囲となる。

【0063】

ある種の実施態様では、本明細書に記載した方法を用いて堆積させるケイ素含有膜を、酸素源、試薬又は酸素を含む前駆体を用いて、酸素の存在下で形成させる。酸素源を、少なくとも1種の酸素源の形態で反応器に導入させることができ、且つ/又は堆積プロセスで用いる他の前駆体に付随して存在させることができる。適切な酸素源ガスとしては、例えば水(H₂O)（例えば、脱イオン水、精製水、及び/又は蒸留水）、水プラズマ、酸素(O₂)、過酸化水素(H₂O₂)、酸素プラズマ、オゾン(O₃)、NO、NO₂、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO₂)及びこれらの組合せを挙げることができる。ある種の実施態様では、酸素源は、約1~約2000sccm又は約1~約1000sccmの範囲の流量で反応器に導入する酸素源を含む。酸素源を、約0.1秒~約100秒の範囲の時間で導入することができる。1つの特定の

40

50

せる実施態様において、前駆体パルスは、0.01秒超であるパルス時間を有することができ、且つ酸素源が、0.01秒未満であるパルス時間を有することができ、さらに水のパルス時間が、0.01秒未満であるパルス時間を有することができる。さらなる他の1つの実施態様では、パルスとパルスの間のパーズ時間は、0秒程度まで小さくすることができ、又はその間にパーズをしないで連続的なパルスにすることができる。酸素源又は試薬を、分子の総量について、ケイ素前駆体に対する比を1:1より小さくして与えて、それにより少なくとも一定量の炭素を、堆積させるケイ素含有膜に保持させる。

【0064】

ある種の実施態様では、ケイ素含有膜は、ケイ素及び窒素を含む。これらの実施態様では、本明細書に記載した方法を用いて堆積させるケイ素含有膜を、窒素含有源の存在下で形成させる。窒素含有源は、少なくとも1種の窒素含有源の形態で反応器に導入させることができ、且つ/又は堆積プロセスで用いる他の前駆体に付随して存在させることができる。適切な窒素含有源としては、例えば、アンモニア、ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン、ジアルキルヒドラジン、窒素、窒素/水素、アンモニアプラズマ、窒素プラズマ、窒素/水素プラズマ及びこれらの混合物が挙げられる。ある種の実施態様において、窒素含有源は、約1~約2000sccm又は約1~約1000sccmの範囲の流量で反応器に導入するアンモニアプラズマ、又は水素/窒素プラズマ源ガスを含む。窒素含有源を、約0.1秒~約100秒の範囲の時間で導入することができる。膜をALDプロセス又はサイクリックCVDプロセスによって堆積させる実施態様において、前駆体パルスは、0.01秒超であるパルス時間を有することができ、且つ窒素含有源が、0.01秒未満であるパルス時間を有することができ、さらに水のパルス時間が、0.01秒未満であるパルス時間を有することができる。さらなる他の1つの実施態様では、パルスとパルスとの間のパーズ時間は、0秒程度まで小さくすることができ、又は間にパーズをしないで連続的なパルスにすることができる。

【0065】

本明細書で開示した堆積方法は、1種以上のパーズガスを伴う場合がある。未反応の反応物及び/又は反応副生成物をパーズするために用いるパーズガスは、不活性ガスであり、これは前駆体と反応しない。典型的なパーズガスとしては、限定されないが、アルゴン(Ar)、窒素(N₂)、ヘリウム(He)、ネオン、水素(H₂)及びこれらの混合物が挙げられる。ある種の実施態様では、パーズガス、例えばArを、約0.1秒~1000秒の間に、約10~約2000sccmの範囲の流量で反応器に供給することができ、それにより反応器に残留している場合がある未反応の材料及びあらゆる副生成物を、パーズすることができる。

【0066】

前駆体、酸素源、窒素含有源並びに/又は他の前駆体、他の物質源ガス及び/若しくは試薬を供給する各ステップを、それらを供給する時間を変えることによって実行し、生成ケイ素含有膜の化学両論的な組成を変えることができる。

【0067】

エネルギーを、前駆体、酸素含有源、窒素含有源、還元剤、他の前駆体又はこれらの組合せの少なくとも1つに適用して、反応を誘導し、そしてケイ素含有膜又はコーティングを基材に形成させる。そのようなエネルギーは、限定されないが、熱、プラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合プラズマ、X線、電子線、光子、リモートプラズマ法及びこれらの組合せによって与えることができる。ある種の実施態様では、二次高周波(secondary rf frequency)源を用いて、プラズマ特性を基材表面で変えることができる。堆積にプラズマを伴う実施態様では、プラズマ生成プロセスは、プラズマを反応器で直接的に生成させる直接プラズマ生成プロセス、あるいはプラズマを反応器の外部で生成させて反応器に供給するリモートプラズマ生成プロセスを、含むことができる。

【0068】

有機アミノシラン前駆体及び/又は他のケイ素含有前駆体を、反応チャンバー、例えば

10

20

30

40

50

CVD反応器又はALD反応器に、様々な方法で提供することができる。1つの実施態様では、液体提供システムを用いることができる。別の実施態様では、液体提供プロセスとフラッシュ気化プロセスが組み合わされたユニット、例えばターボ気化器(MSP Corporation製、シオアビュー、ミネソタ州、米国)を用いて、低揮発度物質を容量分析的に供給することを可能とする。これは、前駆体の熱的分解のない状態で再現性のある輸送及び堆積をもたらすことができる。液体提供配合物中又は液体提供組成物中において、本明細書に記載された前駆体は、そのままの液体形態で提供することができ、あるいは、この前駆体を含む溶媒配合物中又は組成物中で使用することができる。それゆえ、ある種の実施態様において、その前駆体配合物は、基材上に膜を形成する特定の最終用途において所望であり且つ有利となるような、適切な特性を有する溶媒成分を含むことができる。

10

【0069】

他の1つの実施態様において、第1の前駆体及び随意的第2の前駆体を含む、又はこれらから本質的になる、もしくはこれらからなる組成物を含む、ケイ素含有膜を堆積するための容器について、本明細書に記載される。1つの特定の実施態様では、その容器は、CVDプロセス又はALDプロセスのための反応器に、第1の前駆体及び第2の前駆体を提供することを可能とするための適切なバルブ及び取付具を備えた、少なくとも1つの耐圧容器(好ましくはステンレス鋼製)を有する。この実施態様又は他の実施態様では、第1の前駆体及び随意的第2の前駆体を、ステンレス鋼から構成された耐圧容器で与え、そしてその前駆体の純度は、大部分の半導体用途に適切となる、98wt%以上、又は99.5wt%以上である。ある種の実施態様では、そのような容器が、第1の前駆体と存在するならば随意的第2の前駆体とを混合するための手段を有することもでき、又はこれらを、事前に混合することができる。あるいは、第1の前駆体及び随意的第2の前駆体を、別個の容器に保持することができ、又はこれらの前駆体の分離を保存中に維持するための分離手段を有する単一の容器に、保持することができる。

20

【0070】

上述したように、この組成物中の前駆体の純度は、信頼性のある半導体の製造を可能とするのに十分に高い。ある種の実施態様では、本明細書に記載した前駆体は、次の不純物の1種以上を2重量%以下、1重量%以下、又は0.5重量%以下で有する：遊離アミン、ハロゲン化物及び比較的高い分子量の物質。本明細書に記載した前駆体の比較的高い純度は、次の1以上のプロセスを通じて得ることができる：精製、吸着及び/又は蒸留。

30

【0071】

ある種の実施態様では、前駆体容器から反応チャンバーに連結するガスラインを、プロセスの必要性に応じて、1以上の温度に加熱し、(第1の前駆体及び随意的第2の前駆体(特定の実施態様)が、別個に提供されるか、共に提供されるかに応じて)1つ又は複数の容器を、バブリングのために1以上の温度で維持する。他の実施態様では、(第1の前駆体及び存在するならば随意的第2の前駆体が、別個に提供されるか、共に提供されるかに応じて)第1の前駆体及び随意的第2の前駆体を含む溶液を、直接液体注入のために1以上の温度で維持した気化器に注入する。

【0072】

アルゴン及び/又は他のガスの流れを、キャリアガスとして用いて、前駆体パルスの間隔の反応チャンバーへの前駆体の蒸気の提供を、促進することができる。ある種の実施態様では、反応チャンバーのプロセス圧力は、約1 Torrである。

40

【0073】

典型的なALD又はCCVDプロセスでは、基材、例えば酸化ケイ素基材を、反応チャンバー内のヒーター台で加熱し、これを初めにケイ素含有前駆体にさらして、錯体を基材の表面に化学的に吸着させる。

【0074】

パージガス、例えばアルゴンは、未吸着の余分な錯体をプロセスチャンバーからパージする。十分なパージの後で、窒素含有源を、反応チャンバーに導入して、吸着した表面と

50

反応させた後で、他の1つのパージガスによって、チャンバーから反応副生成物を除去することができる。このプロセスサイクルを、所望の膜厚さを得るように繰り返すことができる。

【0075】

この実施態様、又は他の実施態様において、本明細書に記載した方法の工程を、様々な順番で実行でき、順次的に又は同時に（例えば、他の1つの工程の少なくとも一部の間に）実行でき、そしてこれらのあらゆる組合せで実行することができる。前駆体及び窒素含有前駆体源ガスを提供するそれぞれの工程を、それらを供給するための時間の持続時間を変えることによって実行して、生成するケイ素含膜の化学量論的組成を変えることができる。

10

【0076】

ある種の実施態様では、炭素ドーパケイ素含有膜を堆積する方法は、ALD又はCVD法であり、この組成物は、第1の前駆体及び第2の前駆体を含む。これらの実施態様又は他の実施態様において、第1の前駆体と第2の前駆体との順番は、次の様式のいずれか1つ以上で提供することができ、ここでAは第1の前駆体の提供を意味し、またBは第2の前駆体の提供を意味する：A B A B A B A B（ここでは、第1の前駆体及び第2の前駆体は、所望のサイクル回数が達成されるまで交互にされる）；A A A A B B B B B（ここでは、第1の前駆体を、このプロセスサイクルの前半に導入して、第2の前駆体をこのプロセスサイクルの後半に導入する）；及びこれらの組合せ。これらの実施態様、又は他の実施態様では、第2の前駆体に対する第1の前駆体のプロセスサイクルの回数を最適化して、炭素含有シリコン膜内で炭素を勾配させることができる。

20

【0077】

本明細書に開示した方法は、前駆体組成物及び酸素源を用いて、炭素ドーパ酸化ケイ素膜を形成する。1つの特定の実施態様では、この方法は、次の工程を含む：

工程1．有機アルコキシアルキルシランを含む第1の前駆体を含むし、かつ有機アミノシランを含む第2の前駆体を随意に含有する組成物からの蒸気を、基材と接触させて、加熱した基材上に前駆体を化学吸着させる工程；

工程2．あらゆる未反応の前駆体をパージする工程；

工程3．酸素源を加熱した基材に導入して、吸着した前駆体と反応させる工程；及び

工程4．未反応の酸素源をパージする工程。

30

工程1～4を所望の厚みが得られるまで繰り返す。

【0078】

他の1つの実施態様では、この方法は、次の工程を含む：

工程1．第1の前駆体から生成した蒸気を、基材と接触させて、加熱した基材上に前駆体を化学吸着させる工程、ここでその第1の前駆体は、次の式を有する化合物から選択される少なくとも1種の化合物である：

(a) $R^5 Si(NR^3R^4)_x H_{3-x}$ （ここで、 $x = 1, 2, 3$ ）の式を有する有機アミノアルキルシラン；

(b) $R^6 Si(OR^7)_x H_{3-x}$ （ここで、 $x = 1, 2, 3$ ）の式を有する有機アルコキシアルキルシラン；

40

(c) $R^8 N(SiR^9(NR^{10}R^{11})H)_2$ の式を有する有機アミノシラン；

（ここで、 R^3 、 R^4 及び R^7 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

R^5 及び R^6 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子(halide atom)からなる群よりそれぞれ独立して選択

50

され；

R^8 及び R^9 は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ

R^{10} 及び R^{11} は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができ；かつ R^{10} 及び R^{11} は、環又はアルキル置換した環を形成することができ；L は、Cl、Br 又は I である）；

工程 2．あらゆる未反応の前駆体をパージする工程；

工程 3．酸素源を加熱した基材に導入して、吸着したケイ素前駆体と反応させる工程；及び

工程 4．未反応の酸素源をパージする工程；

工程 5．随意の第 2 の前駆体から生成した蒸気を、基材と接触させて、加熱した基材上に第 2 の前駆体を化学吸着させる随意の工程、ここでその第 2 の前駆体は、次の式を有する： $Si(NR^1R^2)H_3$ (R^1 及び R^2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^1 及び R^2 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)。

工程 6．あらゆる未反応の前駆体をパージする工程；

工程 7．酸素源を加熱した基材に導入して、吸着したケイ素前駆体と反応させる工程；及び

工程 8．未反応の酸素源をパージする工程。

所望の厚みが達成されるまで工程 1～8 を繰り返す。

【0079】

ある種の実施態様では、本明細書に記載した炭素ドーピングケイ素含有膜は、6 以下の誘電率を有する。これらの実施態様又は他の実施態様では、膜は、約 5 以下、約 4 以下又は約 3.5 以下の誘電率を有する場合がある。しかし、他の誘電率（例えば、より高い値又は低い値）を有する膜を、膜の所望の最終用途に応じて形成できることが想定される。本明細書に記載した前駆体組成物及びプロセスを用いて形成される炭素ドーピングケイ素含有膜の例は、式 $Si_xO_yC_zN_vH_w$ を有し、ここで、原子百分率重量%で、Si は約 10～約 40% の範囲を有し；O は約 0%～約 65% の範囲を有し；C は約 0%～約 75% 又は約 0%～約 50% の範囲を有し；N は約 0%～約 75% 又は約 0%～約 50% の範囲を有し；H は約 0%～約 50% の範囲を有し、且つ $x + y + z + v + w = 100$ 原子重量%であり、これは例えば XPS 又は他の手段で測定される。

【0080】

上述したように、本明細書に記載した方法を用いて、炭素ドーピングケイ素含有膜を、基材の少なくとも一部に堆積させることができる。適切な基材の例としては、限定されないが、ケイ素、 SiO_2 、 Si_3N_4 、OSG、FSG、炭化ケイ素、水素化した炭化ケイ素、窒化ケイ素、水素化した窒化ケイ素、炭化窒化ケイ素、水素化した炭化窒化ケイ素、窒化ホウ素、反射防止コーティング、フォトレジスト、有機ポリマー、多孔性有機及び無機材料、金属（例えば銅及びアルミニウム）、及び拡散バリア層（例えば限定されないが、TiN、Ti(C)N、TaN、Ta(C)N、Ta、W 又は WN）、並びに透明アモルファス酸化物半導体 (TAOS) 又は a-IGZO (アモルファスガリウムインジウム亜鉛酸化物) 等の金属酸化物材料が挙げられる。この膜は、様々な続く処理ステップ、例えば化学機械平坦化 (CMP) 処理及び異方性エッチング処理と適合する。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 1 】

堆積させた膜は、限定されないが、コンピューターチップ、光学デバイス、磁気情報ストレージ、支持材料又は支持基材へのコーティング、微小電気機械素子 (MEMS)、ナノ電気機械素子、薄膜トランジスター (TFT) 及び液晶ディスプレイを含む用途を有する。

【 0 0 8 2 】

次の実施例は、有機アミノシラン前駆体の調製方法と共に、本明細書に記載した堆積させたケイ素含有膜の調製方法を例証し、決して限定することを意図していない。

【実施例】

【 0 0 8 3 】

例 1 : 2, 6 - ジメチルピペリジノ (メチル) シランの調製

2, 6 - ジメチルピペリジノ (クロロ) シランを、6 L の攪拌反応器中で、窒素雰囲気下、 -20°C で、 0.052 Nm^3 のジクロロシランを、4.36 L のヘキサンに溶解することによって調製した。 -20°C を維持しながら、この溶液に、244 g のトリエチルアミンを加え、そして攪拌しながら 260 g のシス - 2, 6 - ジメチルピペリジンをゆっくりと添加した。この添加が完了したら、混合物を 20°C に温めて、16 時間攪拌した。多量の白い沈殿物が形成し、これをろ過により除去した。この沈殿物をヘキサンでリンスした。リンスしたろ過物は、2, 6 - ジメチルピペリジノ (クロロ) シランを含んでおり、これを減圧でストリッピングしてヘキサンを除去することで単離した。さらに、減圧下で 100°C で残渣を単蒸留することによって、精製物を得た。2, 6 - ジメチルピペリジノ (クロロ) シランの同定は、質量分光法によって決定され、これは 2, 6 - ジメチルピペリジノ (クロロ) シランの分子量 (177.75) と一致する、 $177 (M^+)$ 、 $162 (M - CH_3)$ でピークを示した。

【 0 0 8 4 】

上述のように調製した 130 g の 2, 6 - ジメチルピペリジノ (クロロ) シランを 386 g のテトラヒドロフランに溶解して、不活性雰囲気下で 2 L の反応器に置いた。この溶液を -20°C に冷却して、247 g の 3 モル濃度のテトラヒドロフラン中のメチルマグネシウムクロリド溶液を、 -20°C に維持しながら 60 分に渡って攪拌しながら徐々に添加した。この混合物を、30 分に渡って 20°C に温め、そしてその温度で 18 時間攪拌に付した。重い白い沈殿物が観察された。この混合物をろ過して、追加の 100 mL のテトラヒドロフランでリンスした。これらの複合のろ過物からテトラヒドロフランを、減圧下で単蒸留によって除去した。生成したイエローのスラリーを、400 mL のヘキサンで抽出し、固体をろ過により除去し、50 mL のヘキサンの 2 つの部分でリンスした。この複合のろ過物からヘキサンをストリッピングして、粗生成物を得て、これをさらに単蒸留により生成して、70.4 g の生成物を与えた。この材料の同定は質量分光法によって決定され (図 2 を参照)、これは 2, 6 - ジメチルピペリジノ (メチル) シランの分子量 (157.33) と一致する、 $157 (M^+)$ 、 $142 (M - CH_3)$ でピークを示した。熱伝導検知器を有するガスクロマトグラフィは、約 97 重量% の純度を示す。DSC によって測定された沸点は、大気圧で約 173°C であった (図 2 を参照)。

【 0 0 8 5 】

3 つの 10 cc のステンレス鋼容器を注意深く洗浄し、そして使用前に 175°C で熱した。それぞれに、2 mL の 2, 6 - ジメチルピペリジノ (メチル) シランのサンプルを含むアンプルを装填した。そして、 $100 \pm 2^{\circ}\text{C}$ で設定した実験室用オーブンをを用いて、このアンプルを一定温度環境に 3 日間保存した。このサンプルを、ガスクロマトグラフィ (GC) で評価して、分解の程度を決定し、そして結果を図 2 に示した。加熱後の平均純度は、事実上変化を見せず、これは、良好な熱安定性を有すること、そして信頼性のある半導体プロセスのための安定な前駆体として用いることができることを示していた。

【 0 0 8 6 】

例 2 : ケイ素含有膜の原子層堆積

ケイ素含有膜の原子層堆積を、次の前駆体を用いて行った : 2, 6 - ジメチルピペリジ

10

20

30

40

50

ノ(メチル)シラン、及び2,6-ジメチルピペリジノ(メチル)シラン。堆積を、実験室スケールのALDプロセスツールで行った。全てのガス(例えば、パージガス、反応ガス又は前駆体及び酸素源)を、堆積ゾーンに入る前に100℃に予熱した。ガス及び前駆体の流量を、高速作動するALDダイヤフラムバルブで制御した。堆積に用いた基材は、基材の温度を確認するためにサンプルホルダーに取り付けた熱電対を有する12インチの長さのシリコンストリップであった。酸素源ガスとしてオゾンを用いて、400サイクルを基準として用いて、堆積を行った。また、堆積のプロセスパラメーターを表2に与える。

【0087】

【表2】

10

表2：オゾンを用いたケイ素含有膜の原子層堆積プロセス

工程1	6秒 (sec)	反応器の窒素パージ	N ₂ 流量 1.5 slpm	未反応の化学物質を反応器からパージする
工程2	6sec	チャンバーの排出	<100mT	前駆体投与のために反応器を準備する
工程3	2sec	スロットルバルブの閉止		前駆体の共鳴時間(resonance time)を増やす
工程4	可変	有機アミノシラン前駆体の投与		投与中の反応器圧力は通常<1Tである
工程5	6sec	反応器の窒素パージ	N ₂ 流量 1.5 slpm	未反応の化学物質を反応器からパージする
工程6	6sec	チャンバーの排出	<100mT	前駆体投与のために反応器を準備する
工程7	2sec	スロットルバルブの閉止		前駆体の共鳴時間(resonance time)を増やす
工程8	4sec	オゾンの投与		発生器後に18~20%のO ₃ 、圧力=<8T

20

30

【0088】

生成したケイ素含有膜を、堆積速度及び屈折率に関して特徴付けた。膜の厚み及び屈折率を、エリプソメーター(FilmTek 2000SE)を用いて、膜からの反射データを所定の物理的モデル(例えば、ローレンツ振動子モデル)にフィッティングすることによって、測定した。

【0089】

ウェットのエッチングを、49%のフッ化水素(HF)酸の脱イオン水中の1%溶液を用いて行った。熱酸化物ウェハーをエッチング試験の対照として用いた。サンプルと比較の酸化ケイ素の対照との両方の膜厚を、エリプソメーターを用いてエッチング前後で測定した。炭素ドーパントを有する酸化ケイ素膜は、酸化ケイ素膜よりも低いウェットのエッチング速度を有していた。

40

【0090】

動的二次イオン質量分析(SIMS)技術を用いて、膜組成を解析した。フーリエ変換赤外分光法(FTIR)を用いて膜構造を確認する。比較のために、IRスペクトルでの吸収は、膜厚で規格化されている。表3は、堆積温度、堆積速度、屈折率、ウェットエッチング速度、及び動的二次イオン質量分析(SIMS)を用いて測定された炭素含量の概要である。このケイ素含有膜を以下に記載の方法によって堆積した。

【0091】

方法(a)は、3つの異なる基材温度：300℃、150℃及び100℃での、次のプロセス工程を用いた、2,6-ジメチルピペリジノシランを用いたケイ素含有膜の形成を

50

記載する：

工程 1：2，6 - ジメチルピペリジノシランの蒸気を接触させる工程；

工程 2：あらゆる未吸着の 2，6 - ジメチルピペリジノシランをパージする工程；

工程 3：オゾンを導入して、吸着した 2，6 - ジメチルピペリジノシランと反応させる工程；

工程 4：未反応のオゾン进行パージする工程。

方法 (a) に関する上記の工程を 500 回繰り返した。堆積した膜を、FTIR で確認したところ、 $2800 \sim 2960 \text{ cm}^{-1}$ でのあらゆる有意な C - H サイン、又は約 1250 cm^{-1} でのあらゆる有意な Si - CH₃ ピークを示さなかった。

【0092】

10

方法 (b) は、3つの異なる基材温度：300、150 及び 100 での、次のプロセス工程を用いた、2，6 - ジメチルピペリジノメチルシランを用いたケイ素含有膜の形成を記載する：

工程 1：2，6 - ジメチルピペリジノメチルシランの蒸気を接触させる工程；

工程 2：あらゆる未吸着の 2，6 - ジメチルピペリジノメチルシランをパージする工程；

工程 3：オゾンを導入して、吸着した 2，6 - ジメチルピペリジノメチルシランと反応させる工程；

工程 4：未反応のオゾン进行パージする工程。

これらの工程を 500 回繰り返した。300 で堆積した膜は、方法 (a) の 2，6 - ジメチルピペリジノシランと非常に類似した IR の特徴を示した (例えば、 $2800 \sim 2960 \text{ cm}^{-1}$ での C - H サインの不存在、及び約 1250 cm^{-1} での Si - CH₃ サインの不存在)。C - H と Si - CH₃ との両方の吸収ピークが、150 で堆積させた膜に現れ、100 で堆積させた膜ではより強まった。

20

【0093】

方法 (c) は、100 の基材温度での、第 1 の前駆体である 2，6 - ジメチルピペリジノメチルシランと、第 2 の前駆体である 2，6 - ジメチルピペリジノシランとの交互の投与を用いたケイ素含有膜の形成を記載する：

工程 1：2，6 - ジメチルピペリジノシランの蒸気を接触させる工程；

工程 2：あらゆる未吸着の 2，6 - ジメチルピペリジノシランをパージする工程；

工程 3：オゾンを導入して、吸着した 2，6 - ジメチルピペリジノシランと反応させる工程；

30

工程 4：未反応のオゾン进行パージする工程；

工程 5：2，6 - ジメチルピペリジノメチルシランの蒸気を接触させる工程；

工程 6：あらゆる未吸着の 2，6 - ジメチルピペリジノメチルシランをパージする工程；

工程 7：オゾンを導入して、吸着した 2，6 - ジメチルピペリジノメチルシランと反応させる工程；

工程 8：未反応のオゾン进行パージする工程。

これらの工程を 250 回繰り返した。

【0094】

【表 3】

表 3 : 方法 (a) ~ (c) を用いた生成ケイ素含有膜の概要

前駆体	堆積温度 [°C]	堆積速度 [Å/サイクル]	屈折率	ウェットエッチング 速度 [Å/min]	炭素含量 [原子数/cc]
2,6-ジメチルピペリジノシラン (方法 (a))	300	1.86	1.455	5.43	2×10^{19}
2,6-ジメチルピペリジノシラン (方法 (a))	150	1.96	1.464	5.25	6×10^{19}
2,6-ジメチルピペリジノシラン (方法 (a))	100	1.90	1.465	5.78	1×10^{20}
2,6-ジメチルピペリジノメチルシラン (方法 (b))	300	1.24	1.473	5.13	2×10^{19}
2,6-ジメチルピペリジノメチルシラン (方法 (b))	150	0.58	1.513	3.07	3×10^{21}
2,6-ジメチルピペリジノメチルシラン (方法 (b))	100	0.57	1.517	1.18	2×10^{22}
2,6-ジメチルピペリジノシラン及び 2,6-ジメチルピペリジノメチルシラン (方法 (c))	100	1.57	1.464	2.43	6×10^{21}

【0095】

表 3 を参照すると、2,6-ジメチルピペリジノシランを用いたケイ素含有膜に関するウェットエッチング速度は、堆積温度に関わらず改良を示しておらず、これは膜への炭素の組込みがないことに一致する。しかし、予想外なことに、2,6-ジメチルピペリジノメチルシラン中の $\text{Si}-\text{CH}_3$ 基が生成ケイ素含有膜に組み込まれることが望まれたが、2,6-ジメチルピペリジノメチルシランを用いて 300 で堆積させたケイ素含有膜は、2,6-ジメチルピペリジノシランからの膜と非常に類似した IR サインを示した（すなわち、 $2800 \sim 2960 \text{ cm}^{-1}$ での C-H サインの不存在、及び約 1250 cm^{-1} での $\text{Si}-\text{CH}_3$ サインの不存在）。さらに、2,6-ジメチルピペリジノメチルシランで堆積した膜中で、150 で堆積した膜に、C-H 及び $\text{Si}-\text{CH}_3$ の両方の吸収ピークが現れ、100 で堆積した膜のピークはさらに強かった。ウェットエッチング速度は、膜への炭素の組込みの量に直接的に関連しており、すなわち炭素含量が高いと、ウェットのエッチング速度は低下している。2,6-ジメチルピペリジノシラン又は 2,6-ジメチルピペリジノメチルシランのいずれかを用いて 300 で堆積した膜中の炭素含量は、 2×10^{19} 原子/cc で非常に近く、これは 2,6-ジメチルピペリジノメチルシラン中の $\text{Si}-\text{CH}_3$ を、オゾンが効率的に酸化したことを示唆している。しかし、堆積温度を 300 から 150 又は 100 に低下させることで、有機アミノシランの酸化効率が低下して、膜中への炭素の組込みが増加した。重要なことは、この効果は、100 の温度で 2,6-ジメチルピペリジノメチルシランから堆積させた、2 桁より多い炭素原子の規模の膜に関して、より明らかになっていることである。さらに、理論に拘束されないが、膜中の炭素量は、他の複数の方法、例えばオゾンのパルス時間を短縮化すること、オゾン濃度を低下させること、炭素ドーピングケイ素含有膜の層を交互にすること、さらに炭素ドーピングケイ素含有膜と炭素非ドーピングケイ素含有膜とを共堆積することによっても調節できると考えられる。

【0096】

図 3 は、100 で堆積させた 2,6-ジメチルピペリジノメチルシランと、2,6-

10

20

30

40

50

ジメチルピペリジノシランとのIRスペクトルの比較を示している。図5は、異なる温度で堆積させた2,6-ジメチルピペリジノシラン環の比較を与えている。この例は、ケイ素含有膜の炭素含量を、様々な堆積温度によって、又は他の2つの異なる有機アミノシランを用いて、変えられることを示している。

本発明の態様としては、以下の態様を挙げることができる：

《態様1》

以下の群から選択される少なくとも1種の化合物を含む第1の前駆体を含有する、炭素ドーピングケイ素含有膜を堆積するための組成物：

(i) $R^5 Si(NR^3 R^4)_x H_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$) の式を有する有機アミノアルキルシラン；

(ii) $R^6 Si(OR^7)_x H_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$) の式を有する有機アルコキシアルキルシラン；

(iii) $R^8 N(SiR^9(NR^{10} R^{11}))_2$ の式を有する有機アミノシラン；

(iv) $R^8 N(SiR^9 LH)_2$ の式を有する有機アミノシラン；及び

これらの組合せ

(ここで、 R^3 、 R^4 及び R^7 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

R^5 及び R^6 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

R^8 及び R^9 は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ

R^{10} 及び R^{11} は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され、；

R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができ；かつ R^{10} 及び R^{11} は、環又はアルキル置換した環を形成することができ；かつ L は、Cl、Br 又は I である)。

《態様2》

次の式を有する有機アミノシランを含む第2の前駆体をさらに含有する、態様1に記載の組成物： $Si(NR^1 R^2)H_3$ (ここで、 R^1 及び R^2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^1 及び R^2 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)。

《態様3》

以下を含有する態様2に記載の組成物：

$(iPr_2N)R^5 SiH_2$ (ここで、 R^5 は、Me、Et、 nPr 、 iPr 、 nBu 、 iBu 、 sBu 、 tBu 、ペンチルの異性体、フェニル、ビニル、並びにアルキル置換フェニルからなる群より選択される) の式を有する第1の前駆体；及び

$(iPr_2N)SiH_3$ を含む第2の前駆体。

《態様4》

以下を含有する態様2に記載の組成物：

10

20

30

40

50

(^sBu₂N)R⁵SiH₂ (ここで、R⁵は、Me、Et、ⁿPr、ⁱPr、ⁿBu、ⁱBu、^sBu、^tBu、ペンチルの異性体、フェニル、ビニル、及びアルキル置換フェニルからなる群より選択される)の式を有する第1の前駆体；及び

(^sBu₂N)SiH₃を含む第2の前駆体。

《態様5》

以下を含有する態様2に記載の組成物：

(2,6-ジメチルピペリジノ)R⁵SiH₂ (ここで、R⁵は、Me、Et、ⁿPr、ⁱPr、ⁿBu、ⁱBu、^sBu、^tBu、ペンチルの異性体、フェニル、ビニル、及びアルキル置換フェニルからなる群より選択される)の式を有する第1の前駆体；及び

(2,6-ジメチルピペリジノ)SiH₃を含む第2の前駆体。

10

《態様6》

以下を含有する態様2に記載の組成物：

(フェニルメチルアミノ)R⁵SiH₂ (ここで、R⁵は、Me、Et、ⁿPr、ⁱPr、ⁿBu、ⁱBu、^sBu、^tBu、ペンチルの異性体、フェニル、ビニル、及びアルキル置換フェニルからなる群より選択される)の式を有する第1の前駆体；及び

(フェニルメチルアミノ)SiH₃を含む第2の前駆体。

《態様7》

次の工程を含む、原子層堆積プロセスによって炭素ドーパ酸ケイ素膜を形成する方法

：

a. 反応器に基材を与える工程；

20

b. 前記反応器に、以下の群より選択される少なくとも1種の化合物を含む第1の前駆体を導入する工程：

(i) R⁵Si(NR³R⁴)_xH_{3-x} (ここで、x = 1, 2, 3)の式を有する有機アミノアルキルシラン、

(ii) R⁶Si(OR⁷)_xH_{3-x} (ここで、x = 1, 2, 3)の式を有する有機アルコキシアルキルシラン、

(iii) R⁸N(SiR⁹(NR¹⁰R¹¹)H)₂の式を有する有機アミノシラン、

(iv) R⁸N(SiR⁹LH)₂の式を有する有機アミノシラン、及び

これらの組合せ

30

(ここで、R³、R⁴及びR⁷は、C₁~C₁₀の直鎖又は分岐鎖アルキル基、C₃~C₁₀の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖のC₂~C₁₀のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC₂~C₁₀のアルキニル基、C₅~C₁₀の芳香族基、及びC₃~C₁₀の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

R⁵及びR⁶は、C₁~C₁₀の直鎖又は分岐鎖アルキル基、C₃~C₁₀の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖のC₂~C₁₀のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC₂~C₁₀のアルキニル基、C₅~C₁₀の芳香族基、及びC₃~C₁₀の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

R⁸及びR⁹は、水素、C₁~C₁₀の直鎖又は分岐鎖アルキル基、C₃~C₁₀の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖のC₂~C₁₀のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC₂~C₁₀のアルキニル基、C₅~C₁₀の芳香族基、及びC₃~C₁₀の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ

40

R¹⁰及びR¹¹は、C₁~C₁₀の直鎖又は分岐鎖アルキル基、C₃~C₁₀の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖のC₂~C₁₀のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖のC₂~C₁₀のアルキニル基、C₅~C₁₀の芳香族基、及びC₃~C₁₀の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され、；

R³及びR⁴は、環又はアルキル置換した環を形成することができ；R¹⁰及びR¹¹は、環又はアルキル置換した環を形成することができ；かつLは、Cl、Br又はIである)；

c. 前記反応器を、パージガスでパージする工程；

50

- d. 前記反応器に、酸素源を導入する工程；
- e. 前記反応器に、次の式を有する第二の前駆体を導入する工程： $\text{Si}(\text{NR}^1\text{R}^2)\text{H}_3$ (R^1 及び R^2 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^1 及び R^2 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる)；
- f. 前記反応器を、パージガスでパージする工程；
- g. 前記反応器に、酸素源を導入する工程；
- h. 前記反応器を、パージガスでパージする工程；
- ここで、前記 b ~ h の工程は、前記膜の所望の厚みが得られるまで繰り返される。

10

《態様 8》

前記第 1 の前駆体が、2, 6 - ジメチルピペリジノメチルシランを含む、態様 7 に記載の方法。

《態様 9》

前記第 2 の前駆体が、2, 6 - ジメチルピペリジノシランを含む、態様 8 に記載の方法。

《態様 10》

前記炭素ドーブ酸化ケイ素膜の炭素量を、前記第 1 の前駆体の前記第 2 の前駆体に対する比を調節することによって、調節する、態様 7 に記載の方法。

20

《態様 11》

次の工程を含む、炭素ドーブ酸化ケイ素膜を形成する方法：

- a. 反応器に基材を与える工程；
- b. 前記反応器に、以下の群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含む第 1 の前駆体を導入する工程：
- (i) $\text{R}^5\text{Si}(\text{NR}^3\text{R}^4)_x\text{H}_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$) の式を有する有機アミノアルキルシラン、
- (ii) $\text{R}^6\text{Si}(\text{OR}^7)_x\text{H}_{3-x}$ (ここで、 $x = 1, 2, 3$) の式を有する有機アルコキシアルキルシラン、
- (iii) $\text{R}^8\text{N}(\text{SiR}^9(\text{NR}^{10}\text{R}^{11})\text{H})_2$ の式を有する有機アミノシラン、
- (iv) $\text{R}^8\text{N}(\text{SiR}^9\text{LH})_2$ の式を有する有機アミノシラン、及び

30

これらの組合せ

(ここで、 R^3 、 R^4 及び R^7 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

R^5 及び R^6 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群よりそれぞれ独立して選択され；

40

R^8 及び R^9 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ

R^{10} 及び R^{11} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され、；

R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができ； R^{10} 及び R^{11} は

50

、環又はアルキル置換した環を形成することができ；かつLは、Cl、Br又はIである）；

c．前記反応器を、パージガスでパージする工程；

d．前記反応器に、窒素源を導入する工程；

e．前記反応器に、次の式を有する第二の前駆体を導入する工程： $\text{Si}(\text{NR}^1\text{R}^2)\text{H}_3$ （ R^1 及び R^2 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^1 及び R^2 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる）；

f．前記反応器を、パージガスでパージする工程；

g．前記反応器に、窒素源を導入する工程；

h．前記反応器を、パージガスでパージする工程；

ここで、前記b～hの工程は、前記膜の所望の厚みが得られるまで繰り返される。

《態様12》

前記第1の前駆体が、2,6-ジメチルピペリジノメチルシランを含む、態様11に記載の方法。

《態様13》

前記第2の前駆体が、2,6-ジメチルピペリジノシランを含む、態様12に記載の方法。

《態様14》

前記炭素ドーブ窒化ケイ素膜の炭素量を、前記第1の前駆体の前記第2の前駆体に対する比を調節することによって調節する、態様11に記載の方法。

《態様15》

以下を含有する、炭素ドーブケイ素含有膜を堆積するための組成物：

$\text{R}^5\text{Si}(\text{NR}^3\text{R}^4)_x\text{H}_{3-x}$ の式を有する第1の前駆体（ここで、 $x = 1, 2, 3$ ； R^3 及び R^4 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され； R^5 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群より選択され；かつ R^3 及び R^4 は、環又はアルキル置換した環を形成することができる）。

《態様16》

ステンレス鋼容器に与えられている、態様15に記載の組成物。

《態様17》

以下を含有する、炭素ドーブケイ素含有膜を堆積するための組成物：

$\text{R}^6\text{Si}(\text{OR}^7)_x\text{H}_{3-x}$ の式を有する第1の前駆体（ここで、 $x = 1, 2, 3$ ； R^7 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群より独立して選択され；かつ R^6 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基、並びにハロゲン原子からなる群より独立して選択され； R^8 及び R^9 は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ のアルキニル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ の芳香族基、及び $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択される）。

10

20

30

40

50

《態様 18》

ステンレス鋼容器に与えられている、態様 17 に記載の組成物。

《態様 19》

以下を含有する、炭素ドープケイ素含有膜を堆積するための組成物：

$R^8 N(SiR^9(NR^{10}R^{11})H)_2$ の式を有する第 1 の前駆体（ここで、 R^8 及び R^9 は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され； R^{10} 及び R^{11} は、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ R^{10} 及び R^{11} は、環又はアルキル置換した環を形成することができる）。

10

《態様 20》

ステンレス鋼容器に与えられている、態様 19 に記載の組成物。

《態様 21》

以下を含有する、炭素ドープケイ素含有膜を堆積するための組成物：

$R^8 N(SiR^9 LH)_2$ の式を有する第 1 の前駆体（ここで、 R^8 及び R^9 は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ の環状アルキル基、直鎖又は分岐鎖の $C_2 \sim C_{10}$ のアルケニル基、直鎖又は分岐鎖の $C_3 \sim C_{10}$ のアルキニル基、 $C_5 \sim C_{10}$ の芳香族基、及び $C_3 \sim C_{10}$ の飽和又は不飽和の複素環基からなる群よりそれぞれ独立して選択され；かつ $L = Cl, Br, I$ からなる群より選択されるハロゲンである）。

20

《態様 22》

ステンレス鋼容器に与えられている、態様 21 に記載の組成物。

【 図 1 】

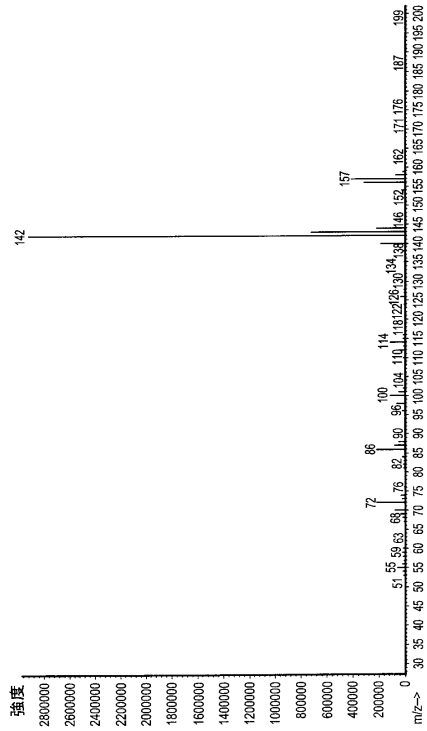


FIG. 1

【 図 2 】

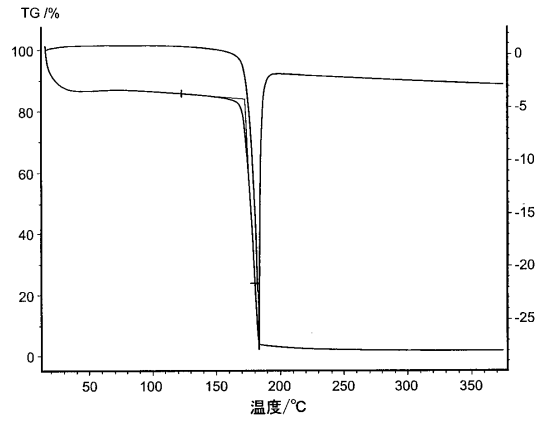


FIG. 2

【 図 3 】

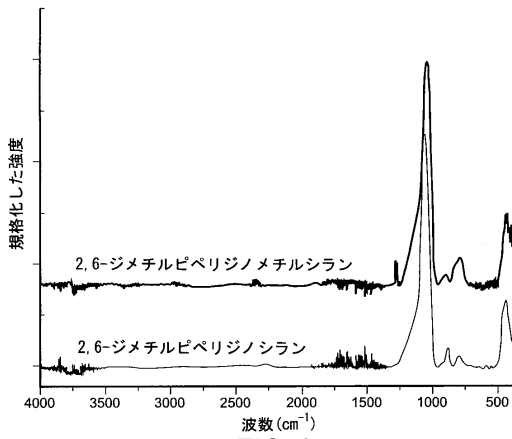


FIG. 3

【 図 4 】

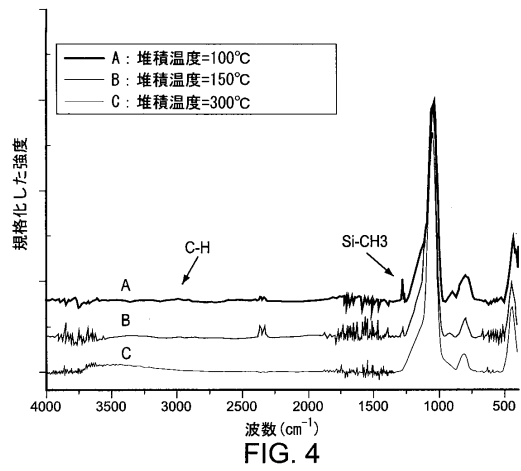


FIG. 4

フロントページの続き

- (74)代理人 100077517
弁理士 石田 敬
- (74)代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
- (74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
- (74)代理人 100123593
弁理士 関根 宣夫
- (74)代理人 100170874
弁理士 塩川 和哉
- (72)発明者 マンチャオ シャオ
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92130, サンディエゴ, カバロス プレイス 5534
- (72)発明者 シンチャン レイ
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92081, ビスタ, チェリーウッド 1928
- (72)発明者 ロナルド マーティン パールSTEIN
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92078, サンマルコス, グレン エレン プレイス 1156
- (72)発明者 ハリピン チャンドラ
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92081, ビスタ, アンドラ コート 1415
- (72)発明者 ユージーン ジョセフ カーワッキ, ジュニア
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18069, オレフィールド, スノウドリフト レーン 5620
- (72)発明者 ハン ビン
中華人民共和国, 100020 ベイジン, チャオヤン ディストリクト, ゴン ティ シ ル, クァンカイ インターナショナル マンション, タワー 4, ユニット 12エー
- (72)発明者 マーク レオナルド オニール
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92078, サンマルコス, ホルムグローブ ドライブ 1296

審査官 正山 旭

- (56)参考文献 特開2010-275602(JP, A)
特開2010-066597(JP, A)
特開2010-118664(JP, A)
特開2003-179054(JP, A)
特開2004-047090(JP, A)
再公表特許第2006/025356(JP, A1)
米国特許第05424095(US, A)
米国特許第05888662(US, A)
特開2004-103688(JP, A)
特表2010-530127(JP, A)
特開2010-183069(JP, A)
特開2008-258591(JP, A)
特開2011-040741(JP, A)
特開2011-097017(JP, A)
特開2010-021551(JP, A)
特開平08-070042(JP, A)
特開2000-080476(JP, A)

特表2010-539730(JP, A)

BLASZCZYK-LEZAK, SILICON CARBONITRIDE BY REMOTE MICROWAVE PLASMA CVD FROM ORGANOSILICON PRECURSOR: 以下備考, APPLIED SURFACE SCIENCE, NL, ELSEVIER, 2007年 6月 7日, V253 N18, P7404-7411, PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF DEPOSITED Si:C:N FILMS

A.M. WROBEL, REACTIVITY OF ORGANOSILICON PRECURSORS IN REMOTE HYDROGEN MICROWAVE PLASMA 以下備考, APPLIED ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, 2010年 3月 1日, V24 N3, P201-207, CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF SILICON CARBIDE AND SILICON CARBONITRIDE THIN-FILM COATINGS

ARKLES B, SILICON NITRIDE FROM ORGANOSILAZANE CYCLIC AND LINEAR PREPOLYMERS, JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 米国, 1986年 1月, V133 N1, P233-234

ERIC BACQUE, SYNTHESIS AND CHEMICAL PROPERTIES OF 1,3-DICHLORO-1,3-DIHYDRIDODISILAZANES, JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, 1994年 1月 1日, V481, P167-172

HOLGER FLEISCHER, GAS-PHASE MOLECULAR STRUCTURES OF BIS(CHLOROMETHYLSILYL)AMINE 以下備考, JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS, 1998年 1月 1日, N4, P593-600, AND BIS(CHLOROMETHYLSILYL)METHYLAMINE BY ELECTRON DIFFRACTION 以下省略

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/316

C07F 7/10

C23C 16/42

C23C 16/455

H01L 21/318