



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월15일

(11) 등록번호 10-1577773

(24) 등록일자 2015년12월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/10 (2006.01) *C23C 16/42* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0063745
(22) 출원일자 2013년06월03일
 심사청구일자 2013년06월03일
(65) 공개번호 10-2013-0135794
(43) 공개일자 2013년12월11일
(30) 우선권주장
 13/902,375 2013년05월24일 미국(US)
 61/654,508 2012년06월01일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
 JP2000195801 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드
 미합중국 펜실베니아주 18195-1501 알렌타운시 해
 밀턴 불라바아드 7201
(72) 발명자
 시아오, 만차오
 미국 92130 캘리포니아 샌디에고 카발로스 플레이
 스 5534
 레이, 신지안
 미국 92081 캘리포니아 비스타 체리우드 1928
 (뒷면에 계속)
(74) 대리인
 특허법인 남앤드남

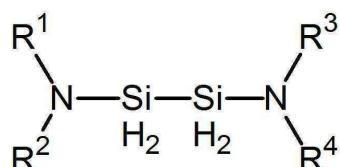
전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김범직

(54) 발명의 명칭 유기아미노디실란 전구체 및 이를 포함하는 막을 증착시키는 방법

(57) 요약

실리콘-함유 막을 제조하는 전구체 및 방법이 본원에 기재되어 있다. 일 양태에서, 하기 화학식 (I)의 전구체가 있다:



I

상기 식에서 R^1 및 R^3 은 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알킬기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알케닐기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알키닐기, C_1 내지 C_6 디알킬아미노기, 전자 끄는 기 및 C_6 내지 C_{10} 아릴기로부터 선택되고; R^2 및 R^4 은 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알킬기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알케닐기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알키닐기, C_1 내지 C_6 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴기로부터 선택되며; 여기서, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 중의 어느 하나 또는 이들 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다.

(72) 발명자

스펜스, 다니엘 피.

미국 92008 캘리포니아 칼스배드 호스프 웨이 2334
#311

찬드라, 하리핀

미국 92081 캘리포니아 비스타 앤도르라 코트 1415

오'네일, 마크 레오나르드

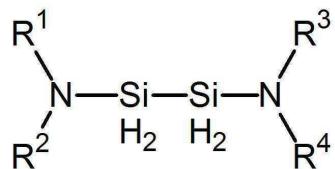
미국 92078 캘리포니아 산 마르코스 홀름글로브 드
라이브 1296

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I로 나타내는, Si-N 결합, Si-Si 결합, 및 Si-H₂ 기를 포함하는 유기아미노디실란 전구체:



I

상기 식에서, R¹, R², R³, 및 R⁴는 각각 독립적으로 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기이고, 여기서 R¹과 R², 및 R³과 R⁴ 중의 어느 하나 또는 이들 모두는 함께 연결되어 2,6-디메틸페페리딘, 페페리딘 또는 페롤리딘으로부터 선택된 고리를 형성한다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서, 1-(디-이소-프로필아미노)-2-(2,6-디메틸페페리디노)디실란, 1,2-비스(2,6-디메틸페페리디노)디실란 및 1,2-비스(페롤리디노)디실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는, 유기아미노디실란 전구체.

청구항 6

삭제

청구항 7

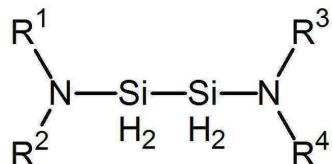
삭제

청구항 8

제 5 항에 있어서, 1,2-비스(2,6-디메틸페페리디노)디실란을 포함하는, 유기아미노디실란 전구체.

청구항 9

(a) 하기 화학식 I로 나타내는, Si-N 결합, Si-Si 결합, 및 Si-H₂ 기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체; 및 (b) 비점을 갖는 용매로서, 이의 비점과 유기아미노디실란의 비점의 차이가 40°C 이하인 용매를 포함하는 조성물:



I

상기 식에서, R^1 , R^2 , R^3 , 및 R^4 는 각각 독립적으로 C_1 내지 C_{10} 알킬기이고, 여기서 R^1 과 R^2 , 및 R^3 과 R^4 중의 어느 하나 또는 이들 모두는 함께 연결되어 2,6-디메틸페페리딘, 페페리딘 또는 페롤리딘으로부터 선택된 고리를 형성한다.

청구항 10

제 9항에 있어서, 유기아미노디실란 전구체는 1,2-비스(2,6-디메틸페페리디노)디실란 및 1,2-비스(페롤리디노)디실란으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 조성물.

청구항 11

제 9항에 있어서, 상기 용매는 에테르, 3차 아민, 알킬 탄화수소, 방향족 탄화수소 및 3차 아미노에테르로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 조성물.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

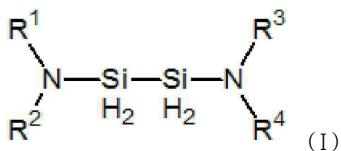
삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

실리콘-함유 막의 증착을 위해 전구체를 전달하는데 사용되는 용기로서, 하기 화학식 I로 표시되는 Si-N 결합, Si-Si 결합, 및 Si-H₂ 기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 포함하고; 전구체의 순도는 98% 또는 그 초과인 용기:



상기 식에서, R¹, R², R³, 및 R⁴는 각각 독립적으로 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기이고, 여기서 R¹과 R², 및 R³과 R⁴ 중의 어느 하나 또는 이들 모두는 함께 연결되어 2,6-디메틸페페리딘, 피페리딘 또는 피롤리딘으로부터 선택된 고리를 형성한다.

청구항 57

제 56항에 있어서, 상기 용기가 스테인리스 강으로 이루어진 용기.

발명의 설명**기술 분야**

관련 출원의 상호 참조

본 출원은 그 전체 내용이 본원에 참조로 포함되는, 2012년 6월 1일자 출원된 미국 가출원 일련 번호 제 61/654,508호의 우선권 및 권익을 주장한다.

배경 기술

[0003] 본원에는 비정질 실리콘, 결정질 실리콘, 실리콘 니트라이드, 실리콘 옥사이드, 실리콘 카르보-니트라이드, 및 실리콘 옥시니트라이드 막을 포함하나, 이로 제한되는 것은 아닌 실리콘 함유 막의 증착에 사용될 수 있는 전구체, 특히 유기아미노디실란, 및 이의 조성물이 기재된다. 또한, 본원에는 접적회로 소자를 제작함에 있어서 실리콘-함유 막을 증착시키기 위한 유기아미노디실란 전구체의 용도가 기재된다. 유기아미노디실란 전구체는 원자층 증착("ALD"), 화학적 기상 증착("CVD"), 플라즈마 강화된 화학적 기상 증착("PECVD"), 저압 화학적 기상 증착("LPCVD"), 및 대기압 화학적 기상 증착을 포함하나, 이로 제한되는 것은 아닌 여러 증착 공정들에 사용될 수 있다.

[0004] 여러 부류의 화합물이 실리콘 옥사이드, 또는 실리콘 니트라이드 막과 같은, 그러나 이로 제한되는 것은 아닌 실리콘-함유 막을 위한 전구체로서 사용될 수 있다. 전구체로서 사용하기에 적합한 이들 화합물의 예로는 실란, 클로로실란, 폴리실라잔, 아미노실란, 및 아지도실란을 포함한다. 헬륨, 수소, 질소 등과 같은, 그러나 이로 제한되는 것은 아닌 불활성 캐리어 가스 또는 희석제가 또한 전구체를 반응 챔버로 전달하는데 사용된다.

[0005] 저압 화학적 기상 증착(LPCVD) 공정은 실리콘-함유 막의 증착을 위해 반도체 산업에서 사용되는 보다 광범위하게 허용되는 방법 중 하나이다. 암모니아를 사용하는 저압 화학적 기상 증착(LPCVD)은 적당한 성장을 및 균일성을 얻기 위해 750°C 초과의 증착 온도를 필요로 할 수 있다. 보다 높은 증착 온도는 전형적으로 개선된 막 특성을 제공하기 위해 사용된다. 실리콘 니트라이드 또는 그 밖의 실리콘-함유 막을 성장시키기 위한 보다 보편적인 산업적 방법 중 하나는 전구체 실란, 디클로로실란, 및/또는 암모니아를 사용하는 >750°C의 온도에서의

고온벽 반응기(hot wall reactor) 내 저압 화학적 기상 증착을 통해서이다. 그러나, 이러한 방법의 사용에는 수개의 단점이 존재한다. 예를 들어, 특정 전구체, 예컨대 실란은 발화성(pyrophoric)이다. 이는 취급 및 사용시에 문제점을 제공할 수 있다. 또한, 실란 및 디클로로실란으로부터 증착된 막은 특정 불순물을 함유할 수 있다. 예를 들어, 디클로로실란을 사용하여 증착된 막은 증착 공정 동안에 부산물로서 형성되는 특정 불순물, 예컨대 염소 및 염화암모늄을 할 수 있다. 실란을 사용하여 증착된 막은 수소를 함유할 수 있다.

[0006] 실리콘 니트라이드 막, 예컨대 BTBAS 및 클로로실란을 증착시키는데 사용되는 전구체는 일반적으로 550°C 초과의 온도에서 막을 증착한다. 반도체 소자의 소형화 및 낮은 열 소모 비용(thermal budget)의 경향은 보다 낮은 공정 온도 및 보다 높은 증착률을 필요로 한다. 실리콘 막이 증착되는 온도는 금속화 층을 포함하는 그러한 기판에 대해, 그리고 다수의 III-V족 및 II-VI족 소자에 대해, 격자 내 이온 확산을 방지하기 위해 감소되어야 한다. 따라서, 550°C 또는 그 미만, 또는 심지어 실온에서 CVD, ALD 또는 그 밖의 공정을 통해 증착을 허용하도록 충분히 화학적으로 반응성인, 실리콘-함유 막, 예컨대 실리콘 옥사이드, 실리콘 옥시니트라이드, 또는 실리콘 니트라이드 막의 증착을 위한 전구체를 제공하는 것이 당분야에 필요하다.

[0007] 문현(표제: "Disilanyl-amines - Compound Comprising the Structure Unit Si-Si-N, as Single-Source Precursors for Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition(PE-CVD) of Silicon Nitride", Schuh et al., Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie, 619(1993), pp. 1347-52)은 실리콘 니트라이드 막의 PECVD를 위한 유효 단일-공급원 전구체를 기재하고 있으며, 여기서 전구체는 구조 단위 Si-Si-N, 예컨대 $(Et_2N)_2HSi-SiH_3$, $(Et_2N)_2HSi-SiH(NEt_2)_2[(i-Pr)_2N]H_2Si-SiH_3$ 및 $[(i-Pr)_2N]H_2Si-SiH_2[N(i-Pr)_2]$ 를 지닌다. 전구체 1,2-비스(디-i-프로필아미노)디실란(BIPADS)은 실리콘 니트라이드 막의 PECVD 증착에 사용되었다. 형성되는 BIPADS 전구체로부터의 막은 1.631-1.814 범위의 굴절률을 나타냈으며, 낮은 탄소 함량 및 매우 낮은 산소 함량을 지녔으며, 높은 (Si-결합된) 수소 함량을 지녔다.

[0008] 문현(표제: "1,2-Disilanediyl Bis(triflate), $F_3CSO_3-SiH_2-SiH_2-O_3SCF_3$, as the Key Intermediate for a Facile Preparation of Open-Chain and Cyclic 1,1- and 1,2-Diaminodisilanes", Solder et al., Inorganic Chemistry, 36(1997), pp. 1758-63)은 완전히 수소화된 Si 연결기를 지닌, 여러 개방형 사슬 및 사이클릭 디아미노디실란에 대한 고수율 합성을 기재하고 있다.

[0009] 미국 특허 제5,660,895호는 디실란(Si_2H_6) 및 산화질소를 사용하는, PECD 공정의 저온에서의 고품질 SiO_2 막의 증착을 기재하고 있다.

[0010] 미국 특허 제7,019,159호 및 제7,064,083호는 염소를 함유하지 않으며, 화학식 $((R)HN)_3-Si-Si-(NH(R))_3$ (여기서, R은 독립적으로 C_1 내지 C_4 하이드로카르빌을 나타낸다)을 지닌 실란 화합물 또는 헥사카이스(모노하이드로카르빌아미노)디실란을 제조하는 방법 및 조성물을 기재하고 있다. 헥사카이스(모노하이드로카르빌아미노)디실란 전구체는 실리콘 니트라이드 또는 실리콘 옥시니트라이드 막의 증착에 사용된다.

[0011] 미국 특허 US8153832호는 화학식 $Si_2(NMe_2)_5Y$ (여기서, Y는 H, Cl, 또는 아미노기로 이루어진 군으로부터 선택된다)을 지닌 펜타카이스(디메틸아미노)디실란 화합물 및 이의 SiN 또는 $SiON$ 의 게이트 실리콘-함유 막 또는 에치-스탑(etch-stop) 실리콘-함유 막을 제작하기 위한 용도를 기재하고 있다.

[0012] 미국 공개 번호 2009/0209081 A는 실란 공급원으로서 헥사카이스(모노알킬아미노)디실란, 예컨대 헥사카이스(에틸아미노)디실란 및 산화제로서 오존을 사용하여 기판 상에 실리콘 디옥사이드 함유 박막을 증착시키는 방법을 기재하고 있다. 성장률은 약 1.1 Å/사이클이다.

[0013] 미국 특허 제7,077,904호는 촉매, 예컨대 피리딘의 존재 하에 실리콘 공급원으로서 헥사클로로디실란 및 산화제로서 물을 사용하여 기판 상에 실리콘 디옥사이드 함유 박막을 증착시키는 방법을 기재하고 있다. 성장률은 50 내지 140°C의 기판 온도에서 2.6 내지 0.6 Å/사이클 범위였다.

[0014] 미국 공개 번호 제2013/0109155호는 헥사카이스에틸아미노디실란($C_{12}H_{36} N_6Si_2$)과 같은 두 개의 Si 원자를 지닌 아미노실란 기반 가스를 사용하는 박막을 위한 시드층(seed layer)을 형성하는 방법을 기재하고 있다. 하기 화학식을 갖는 그 밖의 아미노실란이 사용될 수 있다: (1) $(R1R2N)nSi_2H_6-n-m(R3)m\cdots n$: 아미노기의 수, m: 알킬기의 수; 또는 (2) $(R1NH)nSi_2H_6-n-m(R3)m\cdots n$: 아미노기의 수, m: 알킬기의 수. 화학식 (1) 및 (2)에서, R1, R2, R3 = CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $R1=R2=R3$ 이거나, 서로 동일하지 않을 수 있으며, n = 1 내지 6 범위의 정수이고, m=0,

및 1 내지 5이다.

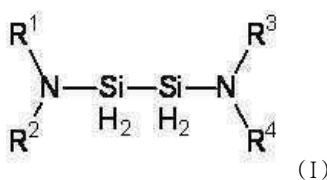
[0015] 미국 특허 제7,446,217호; 제7,531,679호; 제7,713,346호; 제7,786,320호; 제7,887,883호; 및 제7,910,765호는 알킬아미노 및/또는 디알킬아미노 작용기로 완전히 치환된, 하나 이상의 디실란 유도체를 포함하는 실란 전구체를 기재하고 있다. 상기 이외에, 디메틸아미노디실란(CAS# 14396-26-0P), 디에틸아미노디실란(CAS# 132905-0-5), 및 디-이소-프로필아미노디실란(CAS#151625-25-1)와 같은 당해 보고된 수개의 모노디알킬아미노디실란이 있다.

발명의 내용

[0016] 발명의 요약

[0017] 본원에 기재된 화학식 I을 지니는, Si-N 결합, Si-Si 결합 및 Si-H₂ 기를 포함하는 유기아미노디실란 전구체, 화학식 I을 지니는 유기아미노디실란을 포함하는 조성물, 및 이들을 이용하여, 기관의 일부 또는 전부 상에 실리콘, 예를 들면, 이에 제한되지 않지만, 비정질 실리콘, 결정질 실리콘, 실리콘 옥사이드, 탄소-도핑된 실리콘 옥사이드, 실리콘 니트라이드, 실리콘 옥시니트라이드, 실리콘 카바이드, 실리콘 카르보니트라이드, 및 이들의 조합물을 포함하는 막을 형성하는 방법을 본원에 기재하고 있다. 또한, 아민, 할라이드, 고분자량 화학종 및 금속으로부터 선택되는 하나 이상이 실질적으로 존재하지 않는 유기아미노디실란을 포함하는 조성물을 본원에 기재하고 있다. 이들 구체예 또는 다른 구체예에서, 조성물은 용매를 추가로 포함할 수 있다. 또한, 본원에 기재된 화학식 I을 지니는 유기아미노디실란 전구체를 이용하여 가공되는 물체, 예를 들면, 반도체 웨이퍼 상에 실리콘을 포함하는 막 또는 실리콘-함유 코팅을 형성하는 방법을 본원에 기재하고 있다. 본원에 기재된 방법의 한 가지 구체예에서, 기관 상에 실리콘 옥사이드 막을 형성하기 위한 조건 하의 증착 챔버 내에서, 본원에 기재된 화학식 I을 지니는 유기아미노디실란 전구체 및 산소-함유 공급원을 이용하여, 실리콘 및 산소를 포함하는 막이 기관 상에 증착된다. 본원에 기재된 다른 구체예에서, 기관 상에 실리콘 니트라이드 막을 형성하기 위한 조건 하의 증착 챔버 내에서, 화학식 I을 지니는 유기아미노디실란 전구체 및 질소 함유 전구체를 이용하여, 실리콘 및 질소를 포함하는 막이 기관 상에 증착된다. 추가의 구체예에서, 또한 본원에 기재된 화학식 I을 지니는 유기아미노디실란 전구체가 금속 함유 막, 예를 들면, 이에 제한되지 않지만, 금속 옥사이드 막 또는 금속 니트라이드 막을 위한 도편트(dopant)로 사용될 수 있다. 본원에 기재된 조성물 및 방법에서, 본원에 기재된 화학식 I을 지니는 유기아미노디실란이 실리콘 함유 전구체 중의 적어도 하나로서 사용된다.

[0018] 일 양태에서, 본원에 기재된 유기아미노디실란 전구체는 하기 화학식 I로 표시되는, Si-N 결합, Si-Si 결합 및 Si-H₂ 기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 포함한다:

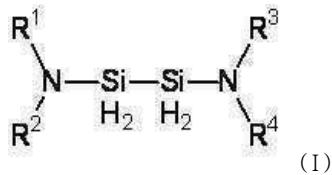


[0019] [0020] 상기 식에서, R¹ 및 R³은 각각 독립적으로, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알카닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬 아미노기, 전자 끄는 기(electron withdrawing group) 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; R² 및 R⁴은 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알카닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되며; 여기서, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴ 중의 어느 하나 또는 이들 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다. 화학식 I과 같은 특정의 구체예에서, R¹, R², R³ 및 R⁴는 동일하고, 단 이 경우에 이들 모두가 이소-프로필일 수 없다. 다른 구체예에서, R¹, R², R³ 및 R⁴는 상이하다. 일 구체예에서, R¹과 R², 또는 R³과 R⁴, 또는 R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴ 중의 어느 하나 또는 이들 모두가 선형 또는

분지형 C₃ 내지 C₆ 알킬기로부터 선택되고, 연결되어 사이클릭 고리를 형성한다. 또 다른 추가의 구체예에서는, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 및 R²와 R⁴ 중 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다.

[0021]

또 다른 양태에서, (a) 하기 화학식 I로 표시되는, Si-N 결합, Si-Si 결합 및 Si-H₂ 기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체; 및 (b) 용매를 포함하는 조성물이 제공된다:

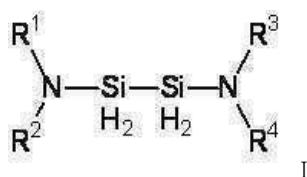


[0022]

상기 식에서, R¹ 및 R³은 각각 독립적으로, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알카닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; R² 및 R⁴은 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알카닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬 아미노기, 전자 끄는 기 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되며; 여기서, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴ 중의 어느 하나 또는 이들 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다. 화학식 I과 같은 특정의 구체예에서, R¹, R², R³ 및 R⁴는 동일하고, 단 이 경우에 이들 모두가 이소-프로필일 수 없다. 다른 구체예에서, R¹, R², R³ 및 R⁴는 상이하다. 일 구체예에서, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴ 중의 어느 하나 또는 이들 모두가 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₆ 알킬기로부터 선택되고, 연결되어 사이클릭 고리를 형성한다. 또 다른 추가의 구체예에서는, R¹과 R², 또는 R³과 R⁴, 또는 R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴ 중 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다. 본원에 기재된 조성물의 특정 구체예에서, 예시적인 용매(들)은, 에테르, 3차 아민, 알킬 탄화수소, 방향족 탄화수소, 3차 아미노에테르, 및 이들의 조합물을 포함하고, 제한 없다. 특정의 구체예에서, 용매의 비점과 유기아미노디실란의 비점 간의 차이는 40°C 이하이다.

[0024]

또 다른 양태에서, 기판의 하나 이상의 표면 상에 실리콘-함유 막을 형성하는 방법으로서, 반응 챔버 내에 기판의 하나 이상의 표면을 제공하는 단계; 및 하기 화학식 I로 표시되는, Si-N 결합, Si-Si 결합 및 Si-H₂ 기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 이용하여 화학 기상 증착 공정 및 원자층 증착 공정으로부터 선택된 증착 공정에 의해 하나 이상의 표면 상에 실리콘-함유 막을 형성하는 단계를 포함하는 방법이 제공된다:

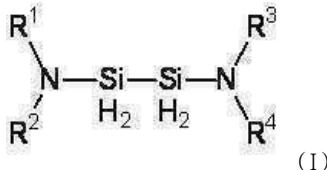


[0025]

상기 식에서, R¹ 및 R³은 각각 독립적으로, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알카닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬 아미노기, 전자 끄는 기 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; R² 및 R⁴은 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알카닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬 아미노기, 전자 끄는 기 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되며, 여기서, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴ 중의 어느 하나 또는 이들 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다. 본원에 기재된 조성물의 특정 구체예에서, 예시적인 용매(들)은, 에테르, 3차 아민, 알킬 탄화수소, 방향족 탄화수소, 3차 아미노에테르, 및 이들의 조합물을 포함하고, 제한 없다. 특정의 구체예에서, 용매의 비점과 유기아미노디실란의 비점 간의 차이는 40°C 이하이다.

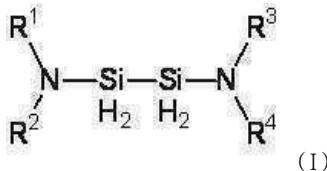
된 고리를 형성하거나, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다.

[0027] 또 다른 양태에서, 원자층 증착 (ALD) 공정 또는 ALD-유사 공정을 통해 실리콘 옥사이드 막을 형성하는 방법으로서, a) 기판을 제공하는 단계; b) 하기 화학식 I로 표시되는, Si-N 결합, Si-Si 결합 및 Si-H₂ 기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체로부터 선택되는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 반응기로 도입하는 단계; c) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계; d) 산소 함유 공급원을 반응기로 도입하는 단계; e) 임의적 으로 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계를 포함하고, 상기 단계 b) 내지 단계 e)는 원하는 막의 두께가 얻어질 때까지 반복되는 방법이 제공된다:



[0028] [0029] 상기 식에서, R^1 및 R^3 은 각각 독립적으로, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬 아미노기, 전자 끄는 기 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고, R^2 및 R^4 은 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬 아미노기, 전자 끄는 기 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되며, 여기서, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 중의 어느 하나 또는 이들 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다.

[0030] 또 다른 양태에서, 플라즈마 강화된 원자층 증착 공정을 통해 실리콘 옥사이드 막을 형성하는 방법으로서, a) 기판을 제공하는 단계; b) 하기 화학식 I로 표시되는, Si-N 결합, Si-Si 결합 및 Si-H₂ 기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체 및 산소 공급원을 반응기로 도입하는 단계; c) 반응기를 산소 함유 공급원 및 퍼지 가스로 퍼징하는 단계; d) RF 플라즈마를 가하는 단계; e) 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하거나, 반응기를 펌핑하여 반응 부산물을 제거하는 단계를 포함하고, 상기 단계 b) 내지 단계 e)는 원하는 막의 두께가 얻어질 때까지 반복되는 방법이 제공된다:



[0031] [0032] 상기 식에서, R^1 및 R^3 은 각각 독립적으로, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬 아미노기, 전자 끄는 기 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고, R^2 및 R^4 은 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬 아미노기, 전자 끄는 기 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되며, 여기서, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 중의 어느 하나 또는 이들 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다.

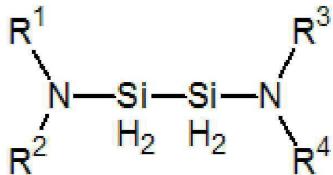
[0033] 추가의 양태에서, CVD 공정을 이용하여 기판의 하나 이상의 표면 상에 실리콘 옥사이드 막을 형성하는 방법으로

서,

[0034] a. 기판을 제공하는 단계;

[0035] b. 하기의 화학식 I로 나타내는 Si-N 결합, Si-Si 결합 및 Si-H₂기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 반응기에 도입하는 단계;

[0036] c. 동시에 산소-함유 공급원을 제공하여 기판의 하나 이상의 표면 상에 실리콘 옥사이드 막을 증착하는 단계를 포함하는 방법이 제공된다:



[0037] I

[0039] 상기 식에서, R¹ 및 R³은 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; R² 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; 여기서, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴ 중의 어느 하나 또는 이를 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다.

[0040] 또 다른 양태에서, 원자총 증착 또는 ALD-유사 공정을 통한 실리콘 니트라이드 막을 형성하는 방법으로서,

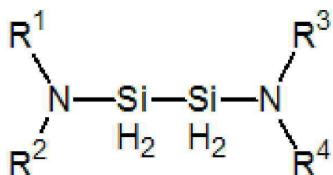
[0041] a. 기판을 제공하는 단계;

[0042] b. 하기의 화학식 I로 나타내는 Si-N 결합, Si-Si 결합 및 Si-H₂기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 반응기에 도입하는 단계;

[0043] c. 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계;

[0044] d. 질소-함유 공급원을 반응기에 도입하는 단계; 및

[0045] e. 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계를 포함하며; 단계 b 내지 e를 원하는 두께의 실리콘 니트라이드 막이 수득될 때까지 반복하는 방법이 제공된다:



[0046] I

[0048] 상기 식에서, R¹ 및 R³은 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; R² 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기,

및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; 여기서, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴ 중의 어느 하나 또는 이를 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다.

[0049] 또 다른 양태에서, 플라즈마 강화된 원자총 증착 또는 플라즈마 강화된 ALD-유사 공정을 통한 실리콘 니트라이드를 형성하는 방법으로서,

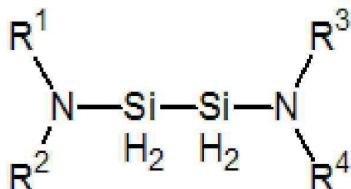
[0050] a. 기판을 제공하는 단계;

[0051] b. 하기의 화학식 I로 나타내는 Si-N 결합, Si-Si 결합 및 Si-H₂기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체와 함께 질소-함유 공급원을 반응기에 도입하는 단계;

[0052] c. 질소-함유 공급원과 함께 반응기를 펴지 가스로 펴징하는 단계;

[0053] d. RF 플라즈마를 가하는 단계; 및

[0054] e. 반응 부산물을 제거하기 위해, 반응기를 펴지 가스로 펴징하거나 반응기를 펌핑하는 단계를 포함하며; 단계 b 내지 e를 원하는 두께의 막이 수득될 때까지 반복하는 방법이 제공된다:



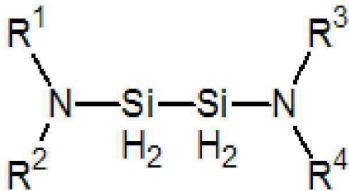
[0055] 상기 식에서, R¹ 및 R³은 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; R² 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; 여기서, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴ 중의 어느 하나 또는 이를 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다.

[0056] 추가의 양태에서, CVD 공정을 이용하여 기판의 하나 이상의 표면 상에 실리콘 니트라이드 막을 형성하는 방법으로서,

[0057] a. 기판을 제공하는 단계;

[0058] b. 하기 화학식 I로 나타내는 Si-N 결합, Si-Si 결합 및 Si-H₂기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 반응기에 도입하는 단계;

[0059] c. 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체와 질소-함유 공급원이 반응하여 하나 이상의 표면 상에 실리콘 및 질소 둘 모두를 포함하는 막을 증착하는 질소-함유 공급원을 제공하는 단계를 포함하는 방법이 제공된다:



[0062]

I

상기 식에서, R¹ 및 R³은 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알카닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; R² 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알카닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; 여기서, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴ 중의 어느 하나 또는 이를 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다.

[0065]

본원에 기재된 방법의 추가의 구체예에서, 공정은 사이클릭 CVD 방법을 이용하여 비정질 또는 결정질 실리콘 막을 증착한다. 이러한 구체예에서, 상기 방법은

[0066]

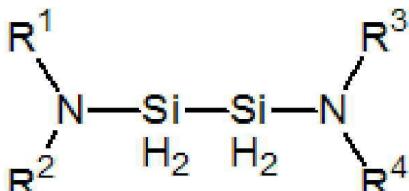
하나 이상의 기판을 상온 내지 약 700°C 사이의 하나 이상의 온도까지 가열되는 반응기에 위치시키는 단계;

[0067]

하기의 화학식 I로 나타내는 Si-N 결합, Si-Si 결합 및 Si-H₂기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 도입하는 단계; 및

[0068]

하나 이상의 유기아미노디실란 전구체와 적어도 부분적으로 반응하고 하나 이상의 기판 상에 실리콘-합유 막을 증착하는 반응기에 환원제 공급원을 임의적으로 제공하는 단계를 포함한다:



[0069]

I

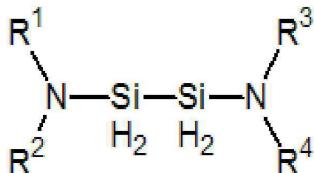
상기 식에서, R¹ 및 R³은 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알카닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; R² 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알카닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; 여기서, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴ 중의 어느 하나 또는 이를 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다. 환원제가 사용되는 구체예에서, 상기 환원제는 수소, 수소 플라즈마 및 염화수소로 이루어진 군으로부터 선택된다. 상기 방법의 특정 구체예에서, 반응기는 증착 공정 동안에 10 mTorr 내지 760 Torr사이의 압력에서 유지된다. 상기 단계들은 본원에 기재된 방법을 위한 한주기를 정의하며, 단계들의 주기는 원하는 두 개의 막이 수득될 때까지 반복될 수 있다.

[0072] 또 다른 양태에서, 원자층 증착 또는 ALD-유사, 또는 사이클리 화학적 기상 증착 공정을 통한 비정질 또는 결정질 실리콘 막을 증착하는 방법으로서,

a. 기판을 제공하는 단계;

b. 하기의 화학식 I로 나타내는 Si-N 결합, Si-Si 결합 및 Si-H₂기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 반응기에 도입하는 단계; 및

c. 미반응 유기아미노디실란 및 부산물을 제거하기 위해 퍼지 가스로 반응기를 페징하거나 반응기를 펌핑하는 단계를 포함하고, 원하는 두께의 실리콘 막이 수득될 때까지 단계 b 및 c를 반복하는 방법이 제공된다:



[0076]

[0077]

[0078] 상기 식에서, R¹ 및 R³은 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; R² 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; 여기서, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴ 중의 어느 하나 또는 이들 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다. 이러한 또는 다른 구체예에서, 실리콘 막의 두께는 1Å 초과, 또는 1 내지 10,000Å, 또는 1 내지 1000Å, 또는 1 내지 100Å 일 수 있다.

[0079] 또 다른 양태에서, 화학식 I을 갖는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 포함하는 실리콘-함유 막을 증착하기 위한 용기(vessel)가 본원에 기재된다. 한 가지 특정 구체예에서, 상기 용기는 적합한 벨브 및 부속품(fitting)을 갖춘 하나 이상의 가압가능한 용기(바람직하게는, 스테인리스 강 재질)을 포함하여, CVD 또는 ALD 공정용 반응기로 하나 이상의 전구체의 전달을 가능하게 한다.

발명의 상세한 설명

[0080] 본원에 기재된 유기아미노디실란은 전구체로서 사용되어, 비제한적으로, 비정질 실리콘, 결정질 실리콘, 실리콘 옥사이드, 실리콘 옥시카바이드, 실리콘 니트라이드, 실리콘 옥시니트라이드, 및 실리콘 옥시카르보니트라이드와 같은 화학양론 및 비화학양론 실리콘 함유 막을 형성한다. 또한, 이들 전구체는, 예를 들어, 금속 함유 막을 위한 도편트로서 사용될 수 있다. 반도체 공정에 사용되는 유기아미노디실란 전구체는 전형적으로 증발되어 기체로 증착 챔버 또는 반응기로 이동하여 CVD 또는 ALD법을 통해 반도체 장치를 통한 실리콘 함유 막을 증착시키는 고순도의 휘발성 액체 전구체 화학물질이다. 증착용 전구체 물질은 원하는 최종 실리콘-함유 물질 또는 막에 따라 선별된다. 예를 들어, 전구체 물질은 그 화학원소 함량, 화학원소의 화학량론비, 및/또는 최종 실리콘 함유막 또는 CVD 하에 형성된 코팅에 따라 선택될 수 있다. 또한, 전구체 물질은 비용, 상태적으로 낮은 독성, 조작 특성, 실온에서의 액체 상 유지 가능성, 휘발성, 분자량과 같은 여러 기타 특성, 및/또는 기타 고려사항에 따라 선택될 수 있다. 특정의 구체예에서, 본원에 개시된 전구체는 많은 수단, 바람직하게는 적당한 벨브 및 부속품을 갖춘 가압가능한 스테인리스 강 용기를 이용하여 반응기 시스템으로 운반되어, 액체상 전구체가 증착 챔버 또는 반응기로 운반될 수 있도록 한다.

[0082] 본원의 유기아미노디실란 전구체는 반응성 및, 마이크로 전자 장치 제조 공정에 있어서의 CVD 또는 ALD 전구체로서 이상적으로 적합하도록 하는 안정성 간에 균형을 나타낸다. 반응성의 면에서, 특정 전구체는 증발되고 반응기로 운반되어 기판에 막으로 증착되기에는 너무 높은 끓는점을 가질 수 있다. 더 높은 상태 끓는점을 갖는 전구체는 컨테이너, 라인, 또는 이를 모두에서 응축 또는 입자의 형성을 방지하기 위하여 운반 컨테이너 및 라

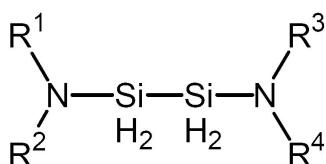
인이 주어진 진공 하에서 전구체의 끓는점 또는 그 위에서 가열될 것을 요구한다. 안전성의 면에서, 기타 전구체는 분해되면서 실란(SiH₄) 또는 디실란(Si₂H₆)을 형성할 수 있다. 실란은 실온에서 자연발화성이거나 자발적으로 연소할 수 있어 안전성 및 조작 문제를 야기한다. 더욱이, 실란 또는 디실란 및 기타 부산물의 형성은 전구체의 순도 수준을 낮추고, 화학적 순도에서 1~2%만큼의 변화만으로도 신뢰할 수 있는 반도체 제조에서는 수용할 수 없는 것으로 받아들여질 수 있다. 특정의 구체예에서, 본원에 개시된 화학식 I을 갖는 유기아미노디실란 전구체는 6개월 이상 보관, 또는 상온에서 오래 상하지 않는 지표인 1년 이상 보관된 후 2중량% 이하, 또는 1중량% 이하, 또는 0.5중량% 이하의 (해당 비스-디실란 부산물과 같은) 부산물을 포함한다. 상기 이점뿐만 아니라, 특정의 구체예에서, ALD, ALD-유사, PEALD, 또는 CCVD 증착법을 이용한 실리콘 옥사이드 또는 실리콘 니트라이드 또는 실리콘 막의 증착에서와 같이, 본원에 개시된 유기아미노디실란 전구체는 상대적으로 낮은 증착 온도, 예를 들어, 500°C 이하, 또는 400°C 이하, 300°C 이하, 200°C 이하, 100°C 이하, 또는 50°C 이하에서 고밀도 물질을 증착할 수 있다. 한 가지 특정의 구체예에서, 디-이소-프로필아미노디실란, 디-2차-부틸아미노디실란, 또는 2,6-디메틸페페리디노디실란과 같은 유기아미노디실란 전구체는 50°C 이하 또는 실온(예를 들어, 25°C)과 같은 낮은 온도에서도 ALD 또는 PEALD를 통해 실리콘-함유 막을 증착하기 위하여 사용될 수 있다.

[0083]

일 구체예에서, 본원에서 개시된 것은 본원에 개시된 화학식 I을 갖는 유기아미노디실란 및 용매를 포함하는, 실리콘-함유 막을 형성하기 위한 조성물이다. 이론적 근거는 없으나, 본원에 개시된 조성물은 순수 유기아미노디실란에 비해 하나 이상의 이점을 제공할 수 있다. 이를 이점은 다음을 포함한다: 반도체 공정에서 유기아미노디실란의 더 우수한 활용성, 장기 보관에 대한 더 우수한 안정성, 플래시 증발에 의한 더 깨끗한 증발, 및/또는 전반적으로 더 안정한 직접 액체 주입(direct liquid injection, DLI) 화학적 기상 증착 공정. 조성물에서 유기아미노디실란의 중량 퍼센트는 1 내지 99% 내의 범위일 수 있고, 나머지는 유기아미노디실란과 반응하지 않고 유기아미노디실란과 유사한 끓는점을 갖는 용매이다. 후자와 관련하여, 유기아미노디실란의 끓는점 및 조성물의 용매간의 차이는 40°C 이하, 더 바람직하게는 20°C 이하, 또는 10°C이하이다. 조성물의 예는, 디-이소-프로필아미노디실란(b.p. 약 157°C) 및 옥탄(b.p. 125 내지 126°C)의 혼합물, 디-이소-프로필아미노디실란(b.p. 약 157°C) 및 에틸사이클로헥산(b.p. 130 내지 132°C)의 혼합물, 디-이소-프로필아미노디실란(b.p. 약 157°C) 및 톨루엔(b.p. 115°C)의 혼합물, 디-2차-부틸아미노디실란 및 테칸(b.p. 174°C)의 혼합물, 디-2차-부틸아미노디실란 및 테칸의 혼합물, 디-2차-부틸아미노디실란 및 2,2'-옥시비스(N,N-디메틸에탄아민 (b.p., 189°C)의 혼합물을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0084]

일 양상에서, 하기 화학식 I의, Si-N 결합, Si-Si 결합, 및 Si-H₂ 기를 포함하는 특정 전구체 또는 유기아미노디실란이 제공된다:



I

[0085]

상기 식에서, R¹ 및 R³는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; R² 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; 여기서, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴ 중의 어느 하나 또는 이들 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²와 R⁴는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다. 화학식 I의 특정의 구체예에서, R¹, R², R³, 및 R⁴는 동일하나, 단 이들은 양자 모두가 이소-프로필일 수는 없다. 다른 구체예에서, R¹, R², R³, 및 R⁴는 상이하다. 일 구체예에서, R¹ 및 R² 또는 R³ 및 R⁴ 또는

R^1 및 R^3 또는 R^2 및 R^4 중 어느 하나 또는 이들 모두는 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_6 알킬기로부터 선택되고, 연결되어 사이클릭 고리를 형성한다. 또 다른 구체예에서, R^1 및 R^2 , 또는 R^3 및 R^4 , 또는 R^1 및 R^3 , 또는 R^2 및 R^4 는 서로 연결되지 않아 고리를 형성하지 않는다.

[0087]

본원에 개시된 화학식에서, 그리고, 설명 전체에 걸쳐서, 용어 "알킬"은 1 내지 10 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 선형, 또는 분지형 작용기를 의미한다. 알킬기의 예는 메틸(Me), 에틸(Et), 프로필(n -Pr), 이소프로필(이소-Pr 또는 i Pr), 부틸(n -Bu), 이소부틸(s Bu), 2차-부틸(t Bu), 3차-부틸(t Bu), 펜틸, 이소-펜틸, 3차-펜틸(아밀), 헥실, 이소-헥실, 및 네오-헥실을 포함하나, 이에 한정되지는 않는다. 특정의 구체예에서, 알킬기는 거기에 부탁된 알콕시기, 디알킬아미노기 또는 이들의 조합들과 같은 하나 이상의 작용기를 가질 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 다른 구체예에서, 알킬기는 거기에 부착된 하나 이상의 작용기를 갖지 않는다.

[0088]

본원에 개시된 화학식에서, 그리고, 설명 전체에 걸쳐서, 용어 "사이클릭 알킬"은 3 내지 10 또는 4 내지 10개의 탄소 원자 또는 5 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 사이클릭 작용기를 의미한다. 사이클릭 알킬기의 예는, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 및 사이클로옥틸기를 포함하나, 이에 한정되지는 않는다.

[0089]

본원에 개시된 화학식에서, 그리고, 설명 전체에 걸쳐서, 용어 "아릴"은 5 내지 12개의 탄소 원자 또는 6 내지 10개의 탄소원자를 갖는 방향족 사이클릭 작용기를 의미한다. 아릴기의 예는 폐닐, 벤질, 클로로벤질, 툴릴, 및 o-자일릴을 의미하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0090]

본원에 개시된 화학식에서, 그리고, 설명 전체에 걸쳐서, 용어 "알케닐기"는 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖고, 3 내지 10 또는 3 내지 6 또는 3 내지 4개의 탄소원자를 갖는 기를 의미한다.

[0091]

본원에 개시된 화학식에서, 그리고, 설명 전체에 걸쳐서, 용어 "알키닐기"는 하나 이상의 탄소-탄소 3중 결합을 갖고 3 내지 10 또는 3 내지 6 또는 3 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 기를 의미한다.

[0092]

본원에 개시된 화학식에서, 그리고, 설명 전체에 걸쳐서, 용어 "알콕시"는 산소 원자에 결합된 알킬기(예를 들어, $R-O$)를 의미하고 1 내지 10, 1 내지 6, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 알콕시기의 예는, 메톡시($-OCH_3$), 에톡시($-OCH_2CH_3$), n-프로포록시($-OCH_2CH_2CH_3$), 및 이소-프로포록시($-OCHMe_2$)을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0093]

본원에 개시된 화학식에서, 그리고, 설명 전체에 걸쳐서, 용어 "디알킬아민 기"는 질소 원자에 부착된 2개의 알킬기를 갖고, 1 내지 10 또는 2 내지 6 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 기를 의미한다.

[0094]

본원에 개시된 화학식에서, 그리고, 설명 전체에 걸쳐서, 본원에서 사용된 바와 같이 용어 "전자 끄는 기"는 $Si-N$ 결합으로부터 전자를 끄는 작용을 하는 원자 또는 이의 기를 의미한다. 적합한 전자 끄는 기 또는 치환기의 예는, 니트릴(CN)을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 특정의 구체예에서, 전자 끄는 기 치환기는 화학식 I의 어느 하나의 N에 인접하거나 근처에 존재할 수 있다. 전자 끄는 기의 비제한적인 또 다른 예는 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , RSO, 및/또는 RSO_2 를 포함하고, R은 비제한적으로 메틸기 또는 기타 기와 같이 C_1 내지 C_{10} 알킬기일 수 있다.

[0095]

상기 화학식에서, 그리고 설명 전체에 걸쳐서, 본원에서 사용된 바와 같이 용어 "비치환된"은 작용기, 치환기, 고리 또는 브릿지가 하나 이상의 탄소 이중 또는 삼중 결합을 갖는다는 것을 의미한다. 비치환된 고리의 예는, 폐닐 고리와 같은 방향족일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 용어 "치환된"은 작용기, 치환기, 고리 또는 브릿지가 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합을 갖지 않는다는 것을 의미한다.

[0096]

특정의 구체예에서, 화학식 I에서 하나 이상의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 디알킬아미노기, 아릴기, 및/또는 전자 끄는 기는 치환되거나 예를 들어 수소 원자를 대신하여 치환된 하나 이상의 원자 또는 원자 기를 가질 수 있다. 치환기의 예는 산소, 황, 할로겐 원자(예를 들어, F, Cl, I 또는 Br), 및 인을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 다른 구체예에서, 화학식 I에서 하나 이상의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 디알킬아미노 아릴기, 및/또는 전자 끄는 기는 비치환될 수 있다. 특정의 구체예에서, 화학식 I을 갖는 유기아미노디실란 전구체는 산소 원자를 포함하는 하나 이상의 치환기를 갖는다. 이들 구체예에서, 증착 공정 중 산소-함유 공급원에 대한 요구를 회피할 수 있다. 다른 구체예에서, 화학식 I을 갖는 하나 이상의 유기 아미노디실란 전구체는 산소 원자를 포함하는 하나 이상의 치환기를 갖고, 또한 산소-함유 공급원을 이용한다.

본 구체예 또는 기타 구체예에서, 치환기 R^1 및 R^2 또는 R^3 및 R^4 또는 R^1 및 R^3 또는 R^2 및 R^4 중 어느 하나 이상은 화학식 I의 산소 원자를 통해 결합되어 고리 구조를 형성한다.

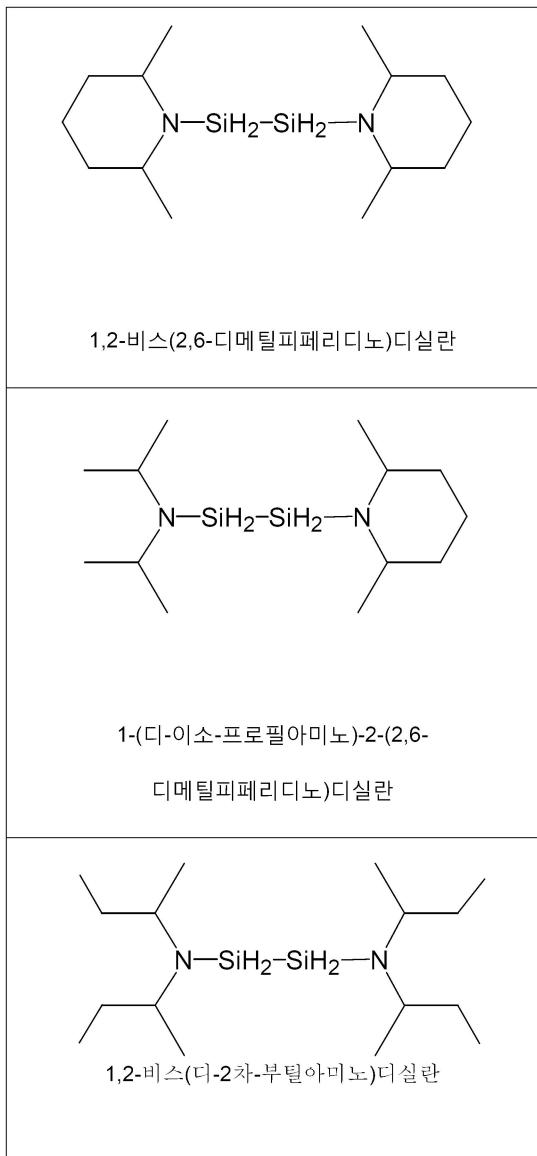
[0097] 특정의 구체예에서, R^1 및 R^2 또는 R^3 및 R^4 또는 R^1 및 R^3 또는 R^2 및 R^4 중 어느 하나 또는 이들 모두는 화학식 I에서 결합되어 있다. 이들 구체예에서, R^2 , R^4 , 또는 이들 모두는 수소가 아니다. 예를 들어, R^1 및 R^2 가 서로 연결되어 고리를 형성하는 구체예에서, R^2 는 R^1 에 결합하기 위한 (수소 치환기 대신에) 결합을 포함할 수 있다. 따라서, 상기 예에서 R^2 는 C_1 내지 C_{10} 알케닐 부분 또는 선형 또는 분지형 C_1 내지 C_{10} 알카닐 부분로부터 선택될 수 있다. 이들 구체예에서, 고리 구조는 예를 들어, 사이클릭 알킬 고리와 같이 불포화되거나, 예를 들어 아릴 고리와 같이 포화될 수 있다. 또한, 이들 구체예에서, 고리 구조는 치환되거나 비치환될 수 있다. 한 가지 특정의 구체예에서, 유기아미노디실란은 지방족, 5 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 헤테로원자의 사이클릭 작용기와 같은 치환된 고리 및 하나 이상의 질소 원자를 포함한다. 이들 특정 구체예의 예는 1,2-비스(페롤리디노)디실란을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 여기서 R^1 =프로필 및 R^2 =Me, 1,2-비스(페페리디노)디실란이고, R^1 =프로필 및 R^2 =Et, 2, 6-디메틸페페리디노디실란 R^1 =이소-프로필 및 R^2 =2차-부틸, 및 2, 5-디메틸페롤리디노 디실란 R^1 =이소-프로필 및 R^2 =이소-프로필이다.

[0098] 다른 구체예에서, R^1 및 R^2 또는 R^3 및 R^4 또는 R^1 및 R^3 또는 R^2 및 R^4 는 화학식 I에서 결합되지 않는다.

[0099] 하기 표 1은 화학식 I을 갖는 유기아미노디실란의 특정 구체예의 일부 비제한적인 예를 제공한다:

[0100]

표 1: 화학식 I을 갖는 유기아미노디실란의 예



[0101]

[0102]

이론에 결부되지 않고, Si-N 결합, Si-Si 결합 및 SiH₂기를 포함하는 본 명세서에 기술된 화학식 I을 갖는 유기 아미노디실란 전구체는 그들이 더 반응성이 되도록 하여 클로로실란, 헥사클로로디실란, 또는 유기아미노실란과 같은 통상적인 전구체 보다 400°C 이하와 같이 낮은 증착 온도를 가능하게 하는, 5개의 Si-H기 및 1개의 Si-Si 결합을 갖기 때문에, Si-N 및 Si-Si 결합 만을 함유하는 공지의 유기아미노디실란 전구체 보다 유리할 것으로 생각된다.

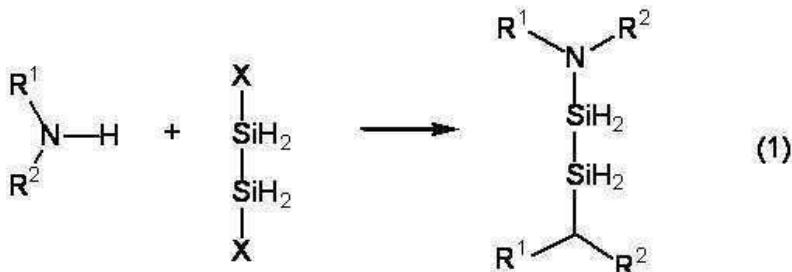
[0103]

특정의 구체예에서, 화학식 I을 갖는 유기아미노디실란은 하기의 화학식 II 또는 III을 갖는 아민과 1,2-디클로로디실란 (DCDS)을 반응하여 제조될 수 있다.



[0104]

[0105] 화학식 II 또는 III에서, R^1 , R^2 , R^3 , 및 R^4 는 상기 화학식 I에 기술된 치환기와 동일하다. 하기의 반응식 1은 본 명세서에 기술된 화학식 I을 갖는 유기아미노디실란을 만드는데 사용될 수도 있는 반응법 또는 합성경로의 비-제한적인 예를 제공한다. 반응식 (1)의 반응은 유기 용매를 사용하여 (예를 들면, 상기의 존재 하에) 또는 유기 용매 없이 (예를 들면, 상기의 부재 하에) 수행될 수 있다. 구체예에서, 상기 유기 용매가 사용되는 구체 예에서, 적합한 유기용매의 예로는 헥산, 옥탄, 툴루엔과 같은 탄화수소, 및 디에틸에테르 및 테트라히드로푸란 (THF)과 같은 에테르를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이들 중에서 또는 다른 구체예에서, 반응 온도는 용매가 사용되는 경우, -70°C 에서부터 사용되는 용매의 끓는점까지의 범위이다. 생성되는 유기아미노디실란은 예를 들면, 모든 부산물 뿐만 아니라, 임의의 용매(들)이 존재하는 경우, 이를 제거한 이후에 진공 증류를 통해 정제될 수 있다.



[0106]

[0107] 상기 반응식 1은 1,2-디할로디실란 ($\text{XSiH}_2\text{SiH}_2\text{X}$ 여기서 $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)와 화학식 II에 존재하는 2차 아민 사이의 반응을 포함하는 화학식 I을 갖는 유기아미노디실란을 제조하기 위한 합성 경로의 일 예이다. 다른 합성 경로들이 또한 예를 들면, 디아미노테트라클로로디실란의 금속 하이드라이드로 환원 또는 디아미노클로로디실란의 불균등화 또는 촉매의 존재 하에 디실란의 2차 아민과 반응과 같은 본 명세서에 기술된 유기아미노디실란을 제조하기 위해 사용될 수도 있다.

[0108] 실리콘-함유 막 또는 코팅을 형성하기 위하여 사용되는 방법은 증착 공정이다. 본 명세서에 개시된 방법에 적합한 증착 공정의 예로는 사이클릭 CVD (CCVD), MOCVD (금속 유기물 CVD), 열 화학적 기상 증착, 플라즈마 강화된 화학적 기상 증착 ("PECVD"), 고 밀도 PECVD, 광자 보조 CVD, 플라즈마-광자 보조 ("PPECVD"), 초저온 화학적 기상 증착, 화학 보조된 기상 증착, 열-필라멘트 화학적 기상 증착, 유체 폴리머 전구체의 CVD, 초임계 유체로부터의 증착, 및 저 에너지 CVD (LECVD)를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 특정의 구체예에서, 막을 함유하는 금속은 원자층 증착 (ALD), 플라즈마 강화된 ALD (PEALD) 또는 플라즈마 강화된 사이클릭 CVD (PECCVD) 공정을 통해 증착된다. 본 명세서에서 사용된, 용어 "화학 기상 증착 공정"은 기판이 일 또는 그 이상의 휘발성 전구체에 노출되어, 원하는 증착을 생성하기 위하여 기판 표면상에 반응하고/반응하거나 분해되는 임의의 공정을 나타낸다. 본 명세서에서 사용된, 용어 "원자층 증착 공정"은 구성을 다양하게 하여 기판 상에 물질의 막을 증착하는, 자가 제한 (예를 들면, 각각의 반응 사이클에서 증착되는 막 물질의 양은 일정하다) 순차적인 표면 화학을 나타낸다. 비록, 본 명세서에서 사용되는 전구체, 반응물 및 원료가 종종 "가스"로 기술되어 있을 수도 있지만, 이는 상기 전구체들이 직접 증착, 버블링 또는 승화를 통해 반응장치로 불활성 가스를 사용하거나 사용함이 없이 운반되는 액체 또는 고체일 수도 있는 것으로 이해된다. 몇몇 경우에, 증발된 전구체는 플라즈마 생성기를 통과할 수 있다. 일 구체예에서, 상기 실리콘-함유 막은 ALD 공정을 사용하여 증착된다. 또 다른 구체예에서, 상기 실리콘-함유 막은 CCVD 공정을 사용하여 증착된다. 추가의 구체예에서, 상기 실리콘-함유 막은 열 CVD 공정을 사용하여 증착된다. 본 명세서에서 사용된 용어 "반응장치"는 반응 챔버 또는 증착 챔버를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0109] 특정의 구체예에서, 본 명세서에 개시된 방법은 반응장치로 도입되기 전에 및/또는 도입되는 동안 전구체를 분리하는 ALD 또는 CCVD를 사용함으로써 전구체의 전-반응을 예방한다. 이와 관련하여, ALD 또는 CCVD 공정과 같은 증착 기술이 실리콘-함유 막을 증착하기 위해 사용된다. 일 구체예에서, 상기 막은 기판 표면을 대안적으로 일 또는 그 이상의 실리콘-함유 전구체, 산소-함유 공급원, 질소-함유 원료, 또는 다른 전구체 또는 반응물에 노출시킴으로써 ALD 공정을 통해 증착된다. 막 성장은 표면 반응, 각각의 전구체 또는 반응물의 펄스 길이, 및 증착 온도의 자가-제한 조절에 따라 진행한다. 그러나, 일단 상기 기판의 표면이 포화되면, 막 성장은 중단된다. ALD-유사 공정은 본 명세서에서 5% 이하의 비-균일성의 비율, 사이클 당 1 Å 이상의 증착 비율, 또는 상기 둘 모두를 갖는 것으로 나타내어지는, 기판 상에 비정질 실리콘, 실리콘 옥사이드, 탄소 도핑된 실리콘 옥사이드, 실리콘 카르보나이트라이드, 실리콘 니트라이드와 같은 고동각의 실리콘-함유 막을 제공하는 사이클릭 CVD

공정으로 정의된다.

[0110] 특정의 구체예에서, 본 명세서에 기술된 방법은 상기 화학식 I을 갖는 유기아미노디실란 전구체 이외에 일 또는 그 이상의 추가적인 실리콘-함유 전구체를 더욱 포함한다. 추가적인 실리콘-함유 전구체의 예로는 모노아미노실란 (예를 들면, 디-이소-프로필아미노실란, 디-2차-부틸아미노실란, 페닐메틸아미노실란; 실릴아민 (TSA)와 같은 유기-실리콘 화합물; 모노아미노실란 (디-이소-프로필아미노실란, 디-2차-부틸아미노실란, 페닐메틸아미노실란); 실록산 (예를 들면, 헥사메틸 디실록산 (HMDSO) 및 디메틸 실록산 (DMSO)); 유기실란 (예를 들면, 메틸실란, 디메틸실란, 디에틸실란, 비닐 트리메틸실란, 트리메틸실란, 테트라메틸실란, 에틸실란, 디실릴메탄, 2,4-디실라펜탄, 1,4-디실라부탄, 2,5-디실라헥산, 2,2-디실릴프로판, 1,3,5-트리실라사이클로헥산 및 상기 화합물들의 플루오르화 유도체; 페닐-함유 유기-실리콘 화합물 (예를 들면, 디메틸페닐실란 및 디페닐메틸실란); 산소-함유 유기-실리콘 화합물, 예를 들면, 디메틸디메톡시실란; 1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산; 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; 옥타메틸사이클로테트라실록산; [1,3,5,7,9]-펜타메틸사이클로펜타실록산; 1,3,5,7-테트라실라-2,6-디옥소-사이클로옥тан; 헥사메틸사이클로트리실록산; 1,3-디메틸디실록산; 1,3,5,7,9-펜타메틸사이클로펜타실록산; 헥사메톡시디실록산, 및 상기 화합물들의 플루오르화 유도체를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0111] 증착 방법에 따라서, 특정 구체예에서, 상기 일 또는 그 이상의 실리콘-함유 전구체는 미리정해진 물부피, 또는 약 0.1 내지 약 1000 마이크로몰에서 반응장치로 도입될 수도 있다. 상기에서 또는 다른 구체예에서, 상기 실리콘-함유 및/또는 유기아미노디실란 전구체는 미리정해진 시간 동안 반응장치로 도입될 수도 있다. 특정의 구체예에서, 상기 시간은 약 0.001 내지 약 500 초 범위이다.

[0112] 특정의 구체예에서, 본 명세서에서 기술된 방법을 사용하여 증착된 실리콘-함유 막은 산소-함유 공급원, 또는 산소를 포함하는 전구체의 존재 하에 형성된다. 산소-함유 공급원은 적어도 하나의 산소-함유 공급원 형태인 반응기로 도입될 수 있고/있거나, 증착 공정 내에 사용되는 다른 전구체에 부수적으로 존재할 수도 있다. 적합한 산소-함유 공급원 가스는 예를 들면, 물 (H_2O) (예를 들면, 탈이온수, 정제수, 및/또는 증류수), 산소 (O_2), 산소 플라즈마, 오존 (O_3), NO, N_2O , NO_2 , 일산화탄소 (CO), 이산화탄소 (CO_2) 및 이의 조합물들을 포함할 수도 있다. 특정의 구체예에서, 상기 산소-함유 공급원은 약 1 내지 약 2000 sccm (square cubic centimeters) 또는 약 1 내지 약 1000 sccm의 범위의 유량로 반응장치로 도입되는 산소-함유 공급원 가스를 포함한다. 상기 산소-함유 공급원은 약 0.1 내지 약 100초의 범위의 시간 동안 도입될 수 있다. 일 특정의 구체예에서, 상기 산소-함유 공급원은 10°C 이상의 온도를 갖는 물을 포함한다. 막이 ALD 또는 사이클릭 CVD 공정을 통해 증착되는 구체예에서, 상기 전구체 펠스는 0.01초 이상인 펠스 주기를 가질 수 있고, 상기 산소-함유 공급원은 0.01초 미만인 펠스 주기를 가질 수 있고, 물 펠스 주기는 0.01초 미만의 펠스 주기를 가질 수 있다. 또 다른 구체예에서, 0초로 낮을 수 있는 펠스 사이의 퍼지(purge) 지속기간은 퍼지 중간물 없이 지속적으로 펠스된다.

[0113] 특정의 구체예에서, 상기 실리콘-함유 막은 실리콘 및 질소를 포함한다. 이들 구체예에서, 본 명세서에 기술된 방법을 사용하여 증착된 실리콘-함유 막은 질소-함유원의 존재 하에 형성된다. 질소-함유 공급원은 적어도 하나의 질소 공급원의 형태로 반응장치로 동시에 또는 순차적으로 도입될 수 있고/있거나 증착 공정 내에 사용되는 다른 전구체에 부수적으로 존재할 수도 있다. 적합한 질소-함유 공급원 가스는 예를 들면, 암모니아, 하이드라진, 모노알킬하이드라진, 디알킬하이드라진, 질소, 질소/수소, 암모니아 플라즈마, 질소 플라즈마, 질소/수소 플라즈마, 및 이들의 혼합물을 포함할 수도 있다. 특정의 구체예에서, 상기 질소-함유 공급원은 약 1 내지 약 2000 sccm 또는 약 1 내지 약 1000 sccm의 범위의 유량에서 반응장치로 도입되는 암모니아 플라즈마 또는 수소/질소 플라즈마 공급원을 포함한다. 상기 질소-함유 공급원은 약 0.1 내지 약 100 초의 범위의 시간 동안 도입될 수 있다. 막이 ALD 또는 사이클릭 CVD에 의해 증착되는 구체예에서, 상기 전구체 펠스는 0.01 초 이상의 펠스 주기를 가질 수 있고, 상기 질소-함유 공급원은 0.01 초 미만의 펠스 주기를 가질 수 있는 반면, 물 펠스 주기는 0.01 초 미만의 펠스 주기를 가질 수 있다. 또 다른 구체예에서, 0초 만큼 낮을 수 있는 펠스 사이의 퍼지 지속기간은 퍼지 중간물 없이 지속적으로 펠스된다.

[0114] 본 명세서에서 개시된 증착 방법은 일 또는 그 이상의 퍼지 가스를 포함할 수도 있다. 상기 퍼지 가스는 미소비되는 반응자 및/또는 반응 부산물을 퍼징하는데 사용되는 것으로, 전구체와 반응하지 않는 불활성가스이다. 예시적인 퍼지 가스는 아르곤 (Ar), 질소 (N_2), 헬륨 (He), 네온, 수소 (H_2), 및 이들의 혼합물들을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 특정의 구체예에서, 아르곤 또는 질소와 같은 퍼지 가스는 약 0.1 내지 1000초 동안 약 10 내지 약 2000 sccm의 범위의 유량로 반응장치에 공급됨으로써, 반응장치에 남아있을 수도 있는 미반응

물질 및 임의의 부산물을 퍼지한다.

[0115] 전구체, 산소-함유 공급원, 질소-함유 원료, 및/또는 다른 전구체, 공급원 가스, 및/또는 반응물을 공급하는 각각의 단계는 이들을 생성되는 실리콘-함유 막의 화학량론 조성을 바꾸기 위하여 공급하기 위하여 시간을 변경하거나 상기 단계들의 순서를 변경하여 수행될 수도 있다.

[0116] 반응을 유도하고 실리콘-함유 막 또는 기판 상의 코팅을 형성하기 위하여, 일 이상의 전구체, 질소-함유 원료, 환원제, 다른 전구체 또는 이들의 조합에 에너지가 공급된다. 이러한 에너지는 열, 플라즈마, 펄스 플라즈마, 헬리온 플라즈마, 고밀도 플라즈마, 유도 결합 플라즈마, X-선, e-빔, 광자, 원격 플라즈마 방식, 및 이들의 조합에 의해 제공될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 특정의 구체예에서, 2차 RF 주파수 공급원이 기판 표면에서의 플라즈마 특성을 변경하기 위해 사용될 수 있다. 증착이 플라즈마를 수반하는 구체예에서, 플라즈마-생성 공정은 플라즈마가 반응기에서 직접 생성되는 직접 플라즈마-생성 공정, 또는 대안적으로 플라즈마가 반응기의 외부에서 생성되어 반응기 내로 공급되는 원격 플라즈마-생성 공정을 포함할 수 있다.

[0117] 화학식 I을 갖는 유기아미노디실란 전구체 및/또는 다른 실리콘-함유 전구체가 여러 가지 방식으로 CVD 또는 ALD 반응기와 같은 반응 챔버로 전달될 수 있다. 일 구체예에서, 액체 전달 시스템이 사용될 수 있다. 대안적인 구체예에서, 저휘발성 물질이 용량적으로 전달될 수 있도록 하기 위해 예컨대 MSP Corporation (Shoreview, MN)에 의해 제조된 터보 증발기와 같은 결합된 액체 전달 및 플래시 증발 공정 유닛이 사용될 수 있으며, 이는 전구체의 열분해 없이 재현가능한 이동 및 증착에 이르게 한다. 액체 전달 포뮬레이션에서, 본원에 기재된 전구체는 순수한 액체 형태로 전달될 수 있거나, 대안적으로, 용매 포뮬레이션 또는 이를 포함하는 조성물로 사용될 수 있다. 따라서, 특정의 구체예에서 전구체 포뮬레이션은 기판상에 막을 형성하기 위해 주어진 최종 용도 적용에 바람직하고 이로울 수 있는 적합한 특성의 용매 성분(들)을 포함할 수 있다.

[0118] 본원에 기재된 화학식 I을 갖는 유기아미노디실란 전구체 및 용매(들)을 포함하는 조성물과 관련된 이러한 구체 예들의 경우, 선택된 용매 또는 이들의 혼합물은 유기아미노디실란과 반응하지 않는다. 조성물 내의 용매의 양 (중량%)의 범위는 0.5 중량% 내지 99.5 중량% 또는 10 중량% 내지 75 중량%이다. 이러한 또는 다른 구체예들에서, 용매는 화학식 I의 유기아미노디실란의 b.p.와 비슷한 끓는점 (b.p.)을 갖거나, 용매의 b.p.와 화학식 I의 유기아미노디실란의 b.p. 사이의 차이는 40°C 또는 그 미만, 30°C 또는 그 미만, 또는 20°C 또는 그 미만, 또는 10°C이다. 대안적으로, 끓는점들 사이의 범위는 하기 종말점(end-point) 중 어느 하나 또는 그 이상이다: 0, 10, 20, 30, 또는 40°C. b.p. 차이의 적합한 범위의 예들에는 0 내지 40°C, 20°C 내지 30°C, 또는 10°C 내지 30°C가 포함되며, 이에 제한되지 않는다. 조성물 내의 적합한 용매의 예들에는 에테르 (예컨대 1,4-디옥산, 디부틸 에테르), 3차 아민 (예컨대 피리딘, 1-메틸피페리딘, N,N'-디메틸피페라진, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민), 니트릴 (예컨대 벤조니트릴), 알킬 탄화수소 (예컨대 옥탄, 노난, 도데칸, 에틸사이클로헥산), 방향족 탄화수소 (예컨대 톨루엔, 메시틸렌), 3차 아미노에테르 (예컨대 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르), 또는 이들의 혼합물이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 몇몇 비-제한적인 예시적인 조성물에는 디-이소-프로필아미노디실란 (b.p. 약 157°C) 및 옥탄 (b.p. 125 내지 126°C)을 포함하는 조성물; 디-이소-프로필아미노디실란 (b.p. 약 157°C) 및 에틸사이클로헥산 (b.p. 130-132°C)을 포함하는 조성물; 디-이소-프로필아미노디실란 (b.p. 약 157°C) 및 톨루엔 (b.p. 115°C)을 포함하는 조성물; 디-2차-부틸아미노디실란 및 데칸 (b.p. 174°C)을 포함하는 조성물; 및 디-2차-부틸아미노디실란 및 2,2'-옥시비스(N,N-디메틸에탄아민) (b.p., 189°C)을 포함하는 조성물이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0119] 또 다른 구체예에서, 화학식 I을 갖는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 포함하는 실리콘-함유 막을 증착하기 위한 용기(vessel)가 본원에 기재된다. 한 가지 특정의 구체예에서, 용기는 하나 이상의 전구체의 CVD 또는 ALD 공정용 반응기로의 전달을 가능하도록 적절한 밸브 및 이음쇠(fittings)가 장착된 하나 이상의 가압 가능한 용기 (바람직하게는 스테인리스 강)를 포함한다. 이러한 또는 다른 구체예들에서, 임의의 화학식 I을 갖는 유기아미노디실란 전구체가 스테인리스 강으로 이루어진 가압 가능한 용기에 제공되며, 전구체의 순도는, 다수의 반도체 어플리케이션으로 적합한 98 중량% 또는 그 초과, 또는 99.5% 또는 그 초과이다. 특정의 구체예에서, 이러한 용기는 또한 요망되는 경우 전구체와 하나 또는 그 초과의 추가의 전구체를 혼합하기 위한 수단을 지닐 수 있다. 이러한 또는 다른 구체예들에서, 용기(들)의 내용물을 추가의 전구체와 미리 혼합될 수 있다. 대안적으로, 유기아미노디실란 전구체 및/또는 다른 전구체는 별도의 용기에, 또는 보관하는 동안 유기아미노디실란 전구체와 다른 전구체가 분리되어 있게 유지시키기 위한 분리 수단을 지닌 단일 용기에 유지될 수 있다.

[0120] 본원에 기재된 방법의 한 가지 구체예에서, CCVD, ALD, 또는 PEALD와 같은 사이클릭 증착 공정이 사용될 수 있으며, 여기서 본원에 기재된 화학식을 갖는 유기아미노디실란 전구체로부터 선택된 하나 이상의 실리콘-함유 전

구체 및 임의적으로 질소-함유 공급원, 예컨대 암모니아, 하이드라진, 모노알킬하이드라진, 디알킬하이드라진, 질소, 질소/수소, 암모니아 플라즈마, 질소 플라즈마, 질소/수소 플라즈마가 사용된다.

[0121] 특정의 구체예에서, 전구체 캐니스터(canisters)에서 반응 챔버로 연결하는 가스 라인이 공정 요건에 따라 하나 이상의 온도로 가열되며, 본원에 기재된 화학식 I을 갖는 유기아미노디실란 전구체의 콘테이너는 버블링(bubbling)을 위해 하나 이상의 온도로 유지된다. 다른 구체예에서, 본원에 기재된 화학식을 갖는 하나 이상의 실리콘-함유 전구체를 포함하는 용액이 직접 액체 주입을 위해 하나 이상의 온도에서 유지되는 증발기 내로 주입된다.

[0122] 전구체 펠싱 동안 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체의 증기를 반응 챔버로 전달하는 것을 돋기 위해, 아르곤 및/또는 다른 가스의 흐름이 캐리어 가스로서 사용될 수 있다.

[0123] 일반적인 ALD 또는 CCVD 공정에서, 기판, 예컨대 실리콘 또는 금속 니트라이드 기판 또는 가요성 기판은 처음에 실리콘-함유 전구체에 노출된 반응 챔버에서 가열기 스테이지 상에서 가열되어, 유기아미노디실란이 화학적으로 기판의 표면상에 흡착되게 한다. 퍼지 가스, 예컨대 질소, 아르곤은 흡착되지 않은 과량의 유기아미노디실란을 공정 챔버로부터 퍼징한다. 충분한 퍼징 후에, 흡착된 표면과 반응시키기 위해 산소-함유 공급원이 반응 챔버 내로 도입될 수 있고, 이어서 반응 부산물을 챔버로부터 제거하기 위해 다른 가스 퍼지가 도입될 수 있다. 상기 공정 사이클은 원하는 막 두께를 달성하기 위해 반복될 수 있다. 다른 구체예에서, 흡착되지 않은 과량의 유기아미노디실란을 공정 챔버로부터 제거하기 위해 진공 하에 펌핑이 사용될 수 있고, 펌핑 하의 충분한 배기(evacuation) 후에, 산소-함유 공급원이 흡착된 표면과 반응시키기 위해 반응 챔버 내에 도입될 수 있고, 이어서 반응 부산물을 챔버로부터 제거하기 위해 다른 펌핑다운(pumping down) 퍼지가 도입될 수 있다. 또 다른 구체예에서, 유기아미노디실란 및 산소-함유 공급원은 실리콘 옥사이드를 증착하기 위해 기판 표면상에서 반응시키기 위해 반응 챈버 내로 함께 흘려질 수 있다.

[0124] 이러한 또는 다른 구체예들에서, 본원에 기재된 방법의 단계들은 여러 순서들로 수행될 수 있고, 연속적으로 또는 동시에 (예컨대, 다른 단계의 일부 또는 전부 동안) 수행될 수 있고, 이들의 임의의 조합일 수 있는 것으로 이해된다. 전구체 및 질소-함유 공급원 가스를 공급하는 각각의 단계는, 결과적으로 생성되는 실리콘-함유 막의 화학량론적 조성물을 변화시키기 위해, 이들을 공급하기 위한 시간의 지속기간을 달리함으로써 수행될 수 있다.

[0125] 본원에 개시된 방법의 다른 구체예에서, 실리콘 및 질소를 포함하는 막은

a. 기판을 ALD 반응기에 제공하는 단계;

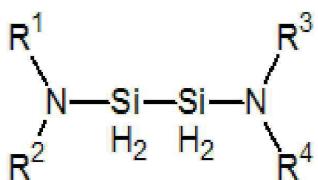
[0127] b. 하기 화학식 I로 표시되는, Si-N 결합, Si-Si 결합, 및 Si-H₂ 기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 ALD 반응기 내로 도입하는 단계;

[0128] c. 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 기판상에 화학흡착시키는 단계;

[0129] d. 퍼지 가스를 사용하여 미반응된 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 퍼징하는 단계;

[0130] e. 가열된 기판상에 질소-함유 공급원을 제공하여 흡착된 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체와 반응시키는 단계; 및

[0131] f. 임의적으로, 임의의 반응하지 않은 질소-함유 공급원을 퍼징하는 단계를 포함하는 ALD, PEALD, CCVD 또는 PECCVD 증착 방법을 사용하여 형성된다:



[0132] I

[0134] 상기 식에서, R¹ 및 R³은 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알카닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀

아릴기로부터 선택되고; R^2 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; 여기서, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 중의 어느 하나 또는 이를 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다.

[0135] 본원에 기재된 방법의 특정의 구체예에서, 단계 b 내지 f는 원하는 두께의 막이 얹어질 때까지 반복된다.

[0136] 본원에 개시된 방법의 다른 구체예에서, 실리콘-함유 막은

a. 기판을 제공하는 단계;

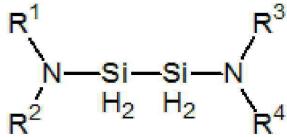
b. 하기 화학식 I로 표시되는, Si-N 결합, Si-Si 결합, 및 Si-H₂ 기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 반응기 내에 도입하는 단계;

c. 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 기판상에 화학흡착시키는 단계;

d. 퍼지 가스 또는 펌핑을 사용하여 미반응된 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 퍼징하는 단계;

e. 산소-함유 공급원 또는 질소 공급원을 가열된 기판상에 제공하여 흡착된 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체와 반응시키는 단계; 및

f. 임의적으로, 임의의 미반응된 산소-함유 공급원 또는 질소 공급원을 퍼징하는 단계를 포함하는, ALD 증착 방법을 사용하여 형성된다:



[0143]

[0144] I

[0145] 상기 식에서, R^1 및 R^3 은 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 또는 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되며; R^2 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 또는 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; 여기서, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 중의 어느 하나 또는 이를 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다.

[0146] 본원에 기재된 방법의 특정의 구체예에서, 단계 b 내지 f는 원하는 두께의 막이 얹어질 때까지 반복된다.

[0147] 또 다른 양태에서, 플라즈마 강화된 원자층 증착 공정을 통해 실리콘-함유 막을 제조하는 방법으로서,

a. 반응기 내에 기판을 제공하는 단계;

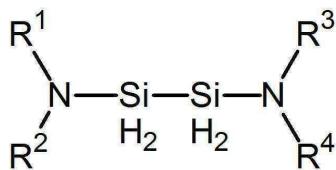
b. 하기 화학식 (I)에 의해 나타나는 Si-N 결합, Si-Si 결합, 및 Si-H₂ 기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체로부터 선택되는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체와 함께 산소를 반응기 내로 도입하는 단계;

c. 산소와 함께 퍼지 가스로 반응기를 제거하는 단계;

d. RF 플라즈마를 가하는 단계; 및

[0152]

e. 퍼지 가스로 반응기를 제거하거나 반응 부산물 제거를 위해 반응기를 펌핑하는 단계를 포함하며; 상기 단계 b에서 e까지가 막의 요망되는 두께가 얻어질 때까지 반복된 방법이 제공된다:



I

[0153]

상기 식에서 R^1 및 R^3 은 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알킬기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알케닐기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알카닐기, C_1 내지 C_6 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴기로부터 선택되고; R^2 및 R^4 은 각각 독립적으로 수소, 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} 알카닐기, C_1 내지 C_6 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴기로부터 선택되며; 여기서, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 중의 어느 하나 또는 이들 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다.

[0155]

상기 단계들은 본원에 기재된 방법에 대한 한 주기를 정의하고; 주기는 실리콘-함유 막의 요망되는 두께를 얻을 때까지 반복될 수 있다. 이러한 또는 다른 구체예에서, 본원에 기재된 방법의 단계들이 다양한 순서로 수행될 수 있고, 연속적으로 또는 동시에 (예컨대, 적어도 또 다른 단계의 부분 동안에), 그리고 이들의 임의의 조합으로 수행될 수 있음이 이해될 것이다. 입수 가능한 실리콘에 비해 화학량론 양보다 적은 산소를 항상 사용하지만, 전구체 및 산소-함유 공급원 또는 질소 공급원을 공급하는 각각의 단계는 생성된 실리콘-함유 막의 화학량론 조성물을 변경하기 위해 이들을 공급하는 시간의 지속을 달리함으로써 수행될 수 있다.

[0156]

멀티-성분 실리콘-함유 막에 대해, 다른 전구체, 예컨대 실리콘-함유 전구체, 질소-함유 전구체, 환원제, 또는 다른 시약들이 반응기 챔버 내로 대안적으로 도입될 수 있다.

[0157]

본원에 기재된 방법의 추가의 구체예에서, 실리콘-함유 막이 열적 CVD 공정을 사용하여 증착된다. 이러한 구체예에서, 상기 방법은

[0158]

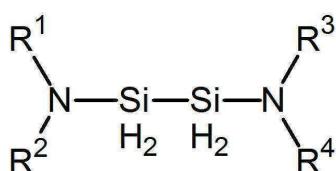
a. 주위 온도 (예컨대, 25°C) 내지 약 700°C의 범위의 하나 이상의 온도까지 가열되는 반응기 내로 하나 이상의 기판을 위치시키는 단계;

[0159]

b. 하기 화학식 (I)로 나타나는 Si-N 결합, Si-Si 결합, 및 Si-H₂ 기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 도입하는 단계; 및

[0160]

c. 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체와 적어도 부분적으로 반응시키고 하나 이상의 기판 상에 실리콘-함유 막을 증착시키기 위해 반응기 내로 산소-함유 공급원을 동시에 제공하는 단계를 포함한다:



I

[0161]

상기 식에서, R^1 및 R^3 은 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알킬기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알케닐기, 선형 또는 분지형 C_3 내지 C_{10} 알카닐기, C_1 내지 C_6 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴

릴기로부터 선택되고; R^2 및 R^4 은 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되며; 여기서, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 중의 어느 하나 또는 이들 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다.

[0163]

CVD 방법의 특정의 구체예에서, 반응기는 증착 공정 동안 10mTorr 내지 760Torr의 범위의 압력에 유지된다. 상기 단계들은 본원에 기재된 방법에 대한 한 주기를 정의하고; 주기는 실리콘-함유 막의 요망되는 두께를 얻을 때까지 반복될 수 있다. 이러한 또는 다른 구체예들에서, 본원에 기재된 방법의 단계들이 다양한 순서로 수행될 수 있고, 연속적으로 또는 동시에 (예컨대, 적어도 또 다른 단계의 부분 동안에), 그리고 이들의 임의의 조합으로 수행될 수 있음이 이해될 것이다. 입수가능한 실리콘에 비해 화학량론 양보다 적은 산소를 항상 사용하지만, 전구체 및 산소-함유 공급원을 공급하는 각각의 단계는 생성된 실리콘-함유 막의 화학량론 조성물을 변경하기 위해 이들을 공급하는 시간의 지속을 달리함으로써 수행될 수 있다.

[0164]

본원에 기재된 방법의 추가의 구체예에서, 공정은 비결정질 또는 결정질 실리콘 막을 증착시킨다. 이러한 구체예에서, 상기 방법은

[0165]

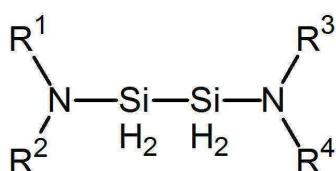
a. 주위 온도 내지 약 700°C의 범위의 온도까지 가열되는 반응기 내로 하나 이상의 기관을 위치시키는 단계;

[0166]

b. 하기 화학식 (I)에 의해 나타나는 Si-N 결합, Si-Si 결합, 및 Si-H₂ 기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 도입하는 단계; 및

[0167]

c. 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체와 적어도 부분적으로 반응시키고 하나 이상의 기관 상에 실리콘-함유 막을 증착시키기 위해 반응기 내로 환원제 공급원을 제공하는 단계를 포함한다:



[0168]

상기 식에서, R^1 및 R^3 은 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; R^2 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되며; 여기서, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 중의 어느 하나 또는 이들 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다. 이들 구체예에서, 환원제는 수소, 수소 플라즈마, 및 염화수소로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0170]

CVD 방법의 특정의 구체예에서, 반응기는 증착 공정 동안 10mTorr 내지 760Torr의 범위의 압력에서 유지된다. 상기 단계들은 본원에 기재된 방법에 대한 한 주기를 정의하고; 주기는 막의 요망되는 두께를 얻을 때까지 반복될 수 있다.

[0171]

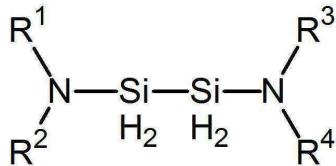
멀티-성분 실리콘-함유 막에 대해, 다른 전구체, 예컨대 실리콘-함유 전구체, 질소-함유 전구체, 산소-함유 공급원, 질소-함유 공급원, 환원제, 및/또는 다른 시약이 반응기 챔버 내로 대안적으로 도입될 수 있다.

[0172] 본원에 기재된 방법의 추가의 구체예에서, 실리콘-함유 막은 열적 CVD 공정을 사용하여 증착된다. 이러한 구체 예에서, 상기 방법은

a. 주위 온도 내지 약 700°C의 범위의 온도까지 가열되는 반응기 내로 하나 이상의 기판을 위치시키는 단계;

b. 하기 화학식 (I)에 의해 나타나는 Si-N 결합, Si-Si 결합, 및 Si-H₂ 기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노 디실란 전구체를 도입하는 단계; 및

c. 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체와 적어도 부분적으로 반응시키고 하나 이상의 기판 상에 실리콘-함유 막을 증착시키기 위해 반응기 내로 질소-함유 공급원을 제공하는 단계를 포함한다:



I

[0176]

상기 식에서, R¹ 및 R³는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; R² 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되며; 여기서, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²과 R⁴ 중의 어느 하나 또는 이들을 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R¹과 R², R³과 R⁴, R¹과 R³, 또는 R²과 R⁴ 는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다. CVD 방법의 특정 구체예에서, 반응기는 증착 공정 동안 10mTorr 내지 760Torr의 범위의 압력에서 유지된다.

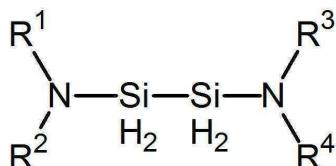
[0177]

본원에 기재된 방법의 추가의 구체예에서, 유기아미노디실란 전구체는, 비결정질 막, 결정질 실리콘 막, 또는 이들의 혼합물인 실리콘 함유 막을 증착시키는 데 사용된다. 이들 구체예에서, 실리콘 함유 막은

a. 주위 온도 내지 약 700°C의 범위의 온도까지 가열되는 반응기 내로 기판을 위치시키는 단계;

b. 하기 화학식 (I)에 의해 나타나는 Si-N 결합, Si-Si 결합, 및 Si-H₂ 기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노 디실란 전구체를 도입하는 단계;

c. 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체와 적어도 부분적으로 반응시키고 하나 이상의 기판 상에 실리콘 함유 막을 증착시키기 위해 반응기 내로 환원제를 제공하는 단계를 포함하며, 상기 환원제는 수소, 수소 플라즈마, 또는 염화수소로 구성된 군으로부터 하나 이상이 선택되는, ALD 또는 순환형 CVD로부터 선택되는 증착 방법을 사용하여 형성된다:



I

[0178]

상기 식에서, R¹ 및 R³는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아

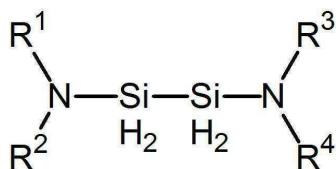
릴기로부터 선택되고; R^2 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되며; 여기서, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 중의 어느 하나 또는 이들 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다. 상기 단계는 본 명세서에 기재된 방법에서의 하나의 사이클(cycle)을 정의하고; 상기 사이클은 실리콘 함유 막의 바람직한 두께가 얻어질 때까지 반복될 수 있다. 상기 막의 바람직한 두께는 1 Å 내지 10,000 Å의 범위일 수 있다.

[0184] 또 다른 양태에서, 종래의 실리콘 전구체 보다 낮은 온도에서 원자층 증착 또는 사이클릭 화학적 기상 증착 공정 또는 화학적 기상 증착을 통한 비정질 또는 결정질 실리콘 막을 증착하는 방법으로서,

a. 반응기 내 기관을 제공하는 단계;

b. 하기 화학식 I로 나타내는 Si-N 결합, Si-Si 결합, 및 Si-H₂ 기를 포함하는 하나 이상의 유기아미노디실란 전구체를 반응기 내 도입하는 단계; 및

c. 반응기를 퍼지 가스로 퍼징하는 단계를 포함하며; 단계 b에서 c는 실리콘 막의 바람직한 두께가 얻어질 때 까지 반복되는 방법이 제공된다:



I

[0188] [0189] 상기 식에서, R^1 및 R^3 는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되고; R^2 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알케닐기, 선형 또는 분지형 C₃ 내지 C₁₀ 알키닐기, C₁ 내지 C₆ 디알킬아미노기, 전자 끄는 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴기로부터 선택되며; 여기서, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 중의 어느 하나 또는 이들 모두는 함께 연결되어 치환되거나 비치환된 방향족 고리 또는 치환되거나 비치환된 지방족 고리로부터 선택된 고리를 형성하거나, R^1 과 R^2 , R^3 과 R^4 , R^1 과 R^3 , 또는 R^2 와 R^4 는 어느 것도 함께 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않는다. 본 명세서에 기재된 화학식 I 전구체는 가열한 경우 Si-Si 결합을 함유하거나 기판의 표면에 앵커링하는 올리고머의 형성을 촉진할 수 있는 H₂Si: 디-라디칼을 생성할 수 있다고 믿어진다. 이러한 올리고머 또는 앵커링된 SiH₂는 비결정질 실리콘 막을 추가로 형성할 수 있고, 중요한 것은 이들이 실리콘 또는 실리콘 옥사이드 막의 이후의 증착을 위한 시드 층으로 작용할 수 있다는 것이다.

[0190] 특정의 구체예에서, 본 명세서에 기재된 화학식 I을 갖는 유기아미노디실란 전구체는 또한 비제한적으로 금속 옥사이드 막 또는 금속 니트라이드 막과 같은 금속 함유 막에 대한 도편트로서 사용될 수 있다. 이러한 구체예에서, 금속 함유 막은 금속 알콕사이드, 금속 아미드, 또는 휘발성 유기금속 전구체를 사용한 본 명세서에 기재된 공정과 같은 ALD 또는 CVD 공정을 이용하여 증착된다. 본 명세서에 개시된 방법에 사용될 수 있는 적합한 금속 알콕사이드 전구체의 예는 3족 내지 6족 금속 알콕사이드, 알콕시 및 알킬 치환된 사이클로펜타디에닐 리간드 양자를 갖는 3족 내지 6족 금속 착화합물, 알콕시 및 알킬 치환된 피롤릴 리간드 양자를 갖는 3족 내지 6족 금속 착화합물, 알콕시 및 디케토네이트 리간드 양자를 갖는 3족 내지 6족 금속 착화합물; 알콕시 및 케토에스테르 리간드 양자를 갖는 3족 내지 6족 금속 착화합물을 포함하지만 이에 제한되지 않고; 본 명세서에 개시된 방법에 사용될 수 있는 적합한 금속 아미드 전구체의 예는 테트라카스(디메틸아미노)지르코늄 (TDMAZ), 테트라

키스(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), 3차-부틸이미노 트리(디에틸아미노)탄탈럼 (TBTDET), 3차-부틸이미노 트리(디메틸아미노)탄탈럼 (TBTDMT), 3차-부틸이미노 트리(에틸메틸아미노)탄탈럼 (TBTEMT), 에틸이미노 트리(디에틸아미노)탄탈럼 (EITDET), 에틸이미노 트리(디메틸아미노)탄탈럼 (EITDMT), 에틸이미노 트리(에틸메틸아미노)탄탈럼 (EITEMT), 3차-아밀이미노 트리(디메틸아미노)탄탈럼 (TAIMAT), 3차-아밀이미노 트리(디에틸아미노)탄탈럼, 웬타키스(디메틸아미노)탄탈럼, 3차-아밀이미노 트리(에틸메틸아미노)탄탈럼, 비스(3차-부틸이미노)비스(디메틸아미노)텅스텐 (BTBMW), 비스(3차-부틸이미노)비스(디에틸아미노)텅스텐, 비스(3차-부틸이미노)비스(에틸메틸아미노)텅스텐, 및 이들의 조합물을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 본 명세서에 개시된 방법에 사용될 수 있는 적합한 유기금속 전구체의 예는 3족 금속 사이클로펜타디에닐 또는 알킬 사이클로펜타디에닐을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 본 명세서에서의 예시적인 3족 내지 6족 금속은 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Lu, Ti, Hf, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, 및 W를 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0191] 특정의 구체예에서, 생성되는 실리콘-함유 막 또는 코팅은 비제한적으로 플라즈마 처리, 화학적 처리, 자외선 광 노출, 전자빔 노출, 및/또는 막의 하나 이상의 성질에 영향을 미치는 기타 처리와 같은 증착후 처리에 노출될 수 있다.

[0192] 특정의 구체예에서, 본 명세서에 기재된 실리콘-함유 막은 6 이하의 유전 상수를 갖는다. 이러한 또는 다른 구체예에서, 상기 막은 약 5 이하, 또는 약 4 이하, 또는 약 3.5 이하의 유전 상수를 가질 수 있다. 하지만, 막의 바람직한 최종 용도에 따라 (예를 들어, 더 높거나 더 낮은) 다른 유전 상수를 갖는 막이 형성될 수 있을 것으로 예상된다. 본 명세서에 기재된 유기아미노디실란 전구체 및 공정을 사용하여 형성되는 실리콘 함유 또는 실리콘-함유 막의 예는 배합 $\text{Si}_{x,y}\text{C}_{z,N,H}_w$ 를 가지며; 여기서 XPS 또는 기타 수단에 의해 측정할 때, 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% 범위의, $x+y+z+v+w = 100$ 원자 중량 퍼센트인 원자 퍼센트 중량 %이다.

[0193] 전술한 바와 같이, 본 명세서에 기재된 방법은 기판의 적어도 일부 상의 실리콘-함유 막을 증착함에 사용될 수 있다. 적합한 기판의 예는 실리콘, SiO_2 , Si_3N_4 , OSG, FSG, 실리콘 카바이드, 수소화된 실리콘 카바이드, 실리콘 니트라이드, 수소화된 실리콘 니트라이드, 실리콘 카르보니트라이드, 수소화된 실리콘 카르보니트라이드, 보로니트라이드, 반사방지 코팅, 포토레지스트, 유기 폴리머, 다공성 유기 및 무기 물질, 플렉시블 기판, 구리 및 알루미늄과 같은 금속, 및 비제한적으로 TiN, Ti(C)N, TaN, Ta(C)N, Ta, W, 또는 WN과 같은 확산 장벽층을 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 상기 막은 예를 들어 화학 기계적 평탄화 (CMP) 및 이방성 에칭 공정과 같은 다양한 이후의 공정 단계와 호환된다.

[0194] 증착된 막은 컴퓨터 칩, 광학 장치, 자기 정보 저장, 지지재 또는 기판 상의 코팅, 마이크로전기기계 시스템 (MEMS), 나노전기기계 시스템, 박막 트랜지스터 (TFT), 발광 다이오드 (LED), 유기 발광 다이오드 (OLED), IGZO, 및 액정 디스플레이 (LCD)를 포함하지만 이에 제한되지 않는 적용을 갖는다.

[0195] 하기 실시예는 본 명세서에 기재된 증착된 실리콘-함유 막 뿐만 아니라 유기아미노디실란 전구체를 제조하는 방법에 대해 설명하지만 어떤 방식으로든 이를 한정하고자 하는 의도는 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0196] 실시예

[0197] 실시예 1: 1,2-비스(디-2차-부틸아미노)디실란의 합성

[0198] 기계적 교반기, 응축기, 및 부가 깔때기가 장착된 3-목 등근 바닥 플라스크에, 헥산 내 1 당량 1,2-디클로로디실란의 용액을 냉 수조 (cold bath)로 -10°C 까지 냉각시켰다. 교반하면서, 4 당량의 디-2차-부틸아민을 부가 깔때기를 통해 적가하였다. 첨가를 완료한 후에, 반응 혼합물을 실온으로 가온하였다. 반응 혼합물을 실온에서 2 시간 동안 교반한 다음, 여과하였다. 여액으로부터 용매 헥산을 증류시켜 제거하였다. 생성물 1,2-비스(디-2차-부틸아미노)디실란을 진공 증류에 의해서 얻었다. 가스 크로마토그래피 (GC)가 그것이 >99%의 순수한 1,2-비스(디-2차-부틸아미노)디실란임을 보여주었다.

[0199] 실시예 2: 1,2-비스(시스-2,6-디메틸페페리디노)디실란의 합성

[0200] 기계적 교반기, 응축기, 및 부가 깔때기가 장착된 3-목 둥근 바닥 플라스크에, 헥산 내 1 당량 1,2-디클로로디실란의 용액을 냉 수조 (cold bath)로 -10°C 까지 냉각시켰다. 교반하면서, 4 당량의 시스-2,6-디메틸페페리딘을 부가 깔대기를 통해 적가하였다. 첨가를 완료한 후에, 반응 혼합물을 실온으로 가온하였다. 반응 혼합물을 실온에서 2 시간 동안 교반한 다음, 여과하였다. 여액으로부터 용매 헥산을 증류시켜 제거하였다. 생성물 1,2-비스(시스-2,6-디메틸페페리디노)디실란을 진공 증류에 의해서 얻었다. 가스 크로마토그래피 (GC)가 그것이 >99%의 순수한 1,2-비스(시스-2,6-디메틸페페리디노)디실란임을 보여주었다.