



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월31일

(11) 등록번호 10-1506940

(24) 등록일자 2015년03월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 7/10 (2006.01) C23C 16/22 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2012-0108363

(22) 출원일자

2012년09월27일

심사청구일자

2012년10월16일

(65) 공개번호

10-2013-0034001

(43) 공개일자

2013년04월04일

(30) 우선권주장

13/622,117 2012년09월18일 미국(US)  
61/539,717 2011년09월27일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004308007 A\*

JP2004529495 A\*

JP2009081348 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 남엔드남

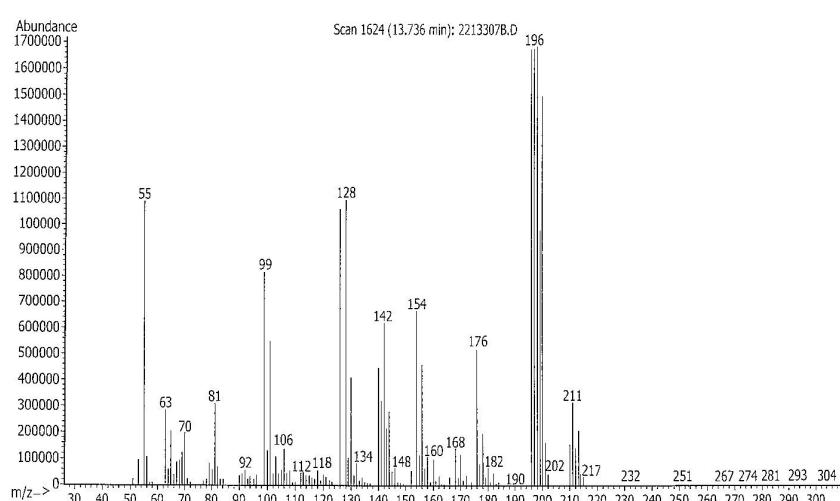
전체 청구항 수 : 총 36 항

심사관 : 방성철

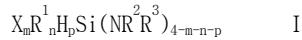
(54) 발명의 명칭 할로겐화된 유기아미노실란 전구체 및 이를 포함하는 필름을 증착시키기 위한 방법

**(57) 요약**

본 발명은 필름을 형성하는 방법 및 전구체에 관한 것이다. 일 양태에서, 하기 화학식 I을 갖는 전구체가 제공  
(뒷면에 계속)

**대 표 도**

된다:



상기 식에서, X는 Cl, Br 및 I로부터 선택되고; R<sup>1</sup>은 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되며; R<sup>2</sup>는 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되고; R<sup>3</sup>는 분지형의 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되며; m은 1 또는 2이고; n은 0, 1, 또는 2이며; p는 0, 1 또는 2이고; m+n+p는 4 미만이며, 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 연결되거나 연결되지 않는다.

(72) 발명자

오'네일, 마크 레오나르드

미국 92078 캘리포니아 산 마르코스 홀름글로브 드 라이브 1296

한, 빙

중국 100020 베이징 차오양 디스트릭트 공 티 시 루 구안카이 인터내셔널 맨션 타워 4 유닛 12에이 펠스터인, 로날드 마틴

미국 92078 캘리포니아 산 마르코스 글렌 엘렌 플레이스 1156

찬드라, 하리핀

미국 92081 캘리포니아 비스타 앤도라 코트 1415

보웬, 히터 레기나

미국 92083 캘리포니아 비스타 두리안 스트리트 438

데렉스케이-코박스, 아그네스

미국 18062 펜실베니아 맥퀸지 카멜 드라이브 6603

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

삭제

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

화학적 기상 증착(CVD) 공정 및 원자층 증착(ALD) 공정으로부터 선택된 증착 공정에 의해 기판의 하나 이상의 표면상에 유전체 필름을 형성하는 방법으로서, 상기 방법이,

기판의 하나 이상의 표면을 반응 챔버에 제공하는 단계;

하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 도입하는 단계;

질소-함유 공급원을 반응 챔버 내로 도입하는 단계로서, 여기서 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체 및 질소-함유 공급원이 반응하여 하나 이상의 표면상에 유전체 필름을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체는 2,6-디메틸페리디노디클로로실란, 2,6-디메틸페리디노클로로실란, 사이클로헥실메틸아미노클로로실란, 사이클로헥실에틸아미노클로로실란, 및 사이클로헥실-이소-프로필아미노클로로실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 5

삭제

### 청구항 6

제 4항에 있어서, 하나 이상의 유기아미노실란 전구체가 2,6-디메틸페리디노디클로로실란을 포함하는 방법.

### 청구항 7

제 4항에 있어서, 하나 이상의 유기아미노실란 전구체가 2,6-디메틸페리디노클로로실란을 포함하는 방법.

### 청구항 8

제 4항에 있어서, 질소-함유 공급원이 암모니아, 하이드라진, 모노알킬하이드라진, 디알킬하이드라진, 질소/수소, 암모니아 플라즈마, 질소 플라즈마, 질소/수소 플라즈마, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 9

제 4항에 있어서, 유전체 필름이 실리콘 니트라이드 및 실리콘 카보니트라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 10

원자층 증착(ALD) 공정에 의해 유전체 필름을 형성하는 방법으로서, 상기 방법이,

- a. 기판을 ALD 반응기에 제공하는 단계;
- b. ALD 반응기에 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 제공하는 단계;
- c. ALD 반응기를 비활성 기체로 퍼징(purging)시키는 단계;

- d. 질소-함유 공급원을 ALD 반응기에 제공하는 단계;
- e. ALD 반응기를 비활성 기체로 퍼징시키는 단계; 및

원하는 두께의 유전체 필름을 얻을 때까지 단계 b 내지 e를 반복하는 단계를 포함하고,

상기 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체는 2,6-디메틸피페리디노디클로로실란, 2,6-디메틸피페리디노클로로실란, 사이클로헥실메틸아미노클로로실란, 사이클로헥실에틸아미노클로로실란, 및 사이클로헥실-이소-프로필아미노클로로실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 11

삭제

#### 청구항 12

제 10항에 있어서, 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체가 2,6-디메틸피페리디노디클로로실란을 포함하는 방법.

#### 청구항 13

제 10항에 있어서, 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체가 2,6-디메틸피페리디노클로로실란을 포함하는 방법.

#### 청구항 14

제 10항에 있어서, 질소-함유 공급원이 암모니아, 하이드라진, 모노알킬하이드라진, 디알킬하이드라진, 질소, 질소/수소, 암모니아 플라즈마, 질소 플라즈마, 질소/수소 플라즈마, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 15

제 10항에 있어서, 유전체 필름이 실리콘 니트라이드 및 실리콘 카보니트라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 16

플라즈마 강화 원자층 증착(PEALD) 공정을 사용하여 기판의 하나 이상의 표면상에 유전체 필름을 형성하는 방법으로서, 상기 방법이,

- a. 기판을 ALD 반응기에 제공하는 단계;
- b. ALD 반응기에 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 제공하는 단계;
- c. ALD 반응기를 비활성 기체로 퍼징시키는 단계;
- d. 플라즈마 질소-함유 공급원을 ALD 반응기에 제공하는 단계;
- e. ALD 반응기를 비활성 기체로 퍼징시키는 단계; 및

원하는 두께의 유전체 필름을 얻을 때까지 단계 b 내지 e를 반복하는 단계를 포함하고,

상기 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체는 2,6-디메틸피페리디노디클로로실란, 2,6-디메틸피페리디노클로로실란, 사이클로헥실메틸아미노클로로실란, 사이클로헥실에틸아미노클로로실란, 및 사이클로헥실-이소-프로필아미노클로로실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

제 16항에 있어서, 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체가 2,6-디메틸피페리디노디클로로실란을 포함

하는 방법.

#### 청구항 19

제 16항에 있어서, 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체가 2,6-디메틸피페리디노클로로실란을 포함하는 방법.

#### 청구항 20

제 16항에 있어서, 질소-함유 공급원이 암모니아, 하이드라진, 모노알킬하이드라진, 디알킬하이드라진, 질소, 질소/수소, 암모니아 플라즈마, 질소 플라즈마, 질소/수소 플라즈마, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 21

제 16항에 있어서, 유전체 필름이 실리콘 니트라이드 및 실리콘 카보니트라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 22

기판상에 실리콘 옥사이드 필름을 형성하는 방법으로서, 상기 방법이,

산화제를 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 포함하는 전구체와 기상 증착 공정으로 반응시켜 기판상에 실리콘 옥사이드 필름을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체는 2,6-디메틸피페리디노디클로로실란, 2,6-디메틸피페리디노클로로실란, 사이클로헥실메틸아미노클로로실란, 사이클로헥실에틸아미노클로로실란, 및 사이클로헥실-이소-프로필아미노클로로실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 23

제 22항에 있어서, 기상 증착이 화학적 기상 증착, 저압 기상 증착, 플라즈마 강화 화학적 기상 증착, 사이클릭 화학적 기상 증착, 플라즈마 강화 사이클릭 화학적 기상 증착, 원자층 증착, 및 플라즈마 강화 원자층 증착으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 방법.

#### 청구항 24

삭제

#### 청구항 25

제 22항에 있어서, 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체가 2,6-디메틸피페리디노디클로로실란을 포함하는 방법.

#### 청구항 26

제 22항에 있어서, 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체가 2,6-디메틸피페리디노클로로실란을 포함하는 방법.

#### 청구항 27

기판상에 실리콘 옥사이드 필름을 형성하는 방법으로서, 상기 방법이,

기상 증착을 통해 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체 및 하나 이상의 산화제를 포함하는 조성물로부터 기판상에 실리콘 옥사이드 필름을 형성하는 단계를 포함하고,

여기서 기상 증착은 화학적 기상 증착, 저압 기상 증착, 플라즈마 강화 화학적 기상 증착, 사이클릭 화학적 기상 증착, 플라즈마 강화 사이클릭 화학적 기상 증착, 원자층 증착, 및 플라즈마 강화 원자층 증착으로부터 선택되는 하나 이상이며,

상기 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체는 2,6-디메틸피페리디노디클로로실란, 2,6-디메틸피페리디노클로로실란, 사이클로헥실메틸아미노클로로실란, 사이클로헥실에틸아미노클로로실란, 및 사이클로헥실-이소-

프로필아미노클로로실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 28

삭제

### 청구항 29

제 27항에 있어서, 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체가 2,6-디메틸피페리디노디클로로실란을 포함하는 방법.

### 청구항 30

제 27항에 있어서, 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체가 2,6-디메틸피페리디노클로로실란을 포함하는 방법.

### 청구항 31

기판상에 실리콘 옥사이드 필름을 형성하는 방법으로서, 상기 방법이,

할로겐화된 유기아미노실란을 반응기 내에 도입하는 단계; 및

하나 이상의 산화제를 반응기 내로 도입하는 단계로서, 여기서 하나 이상의 산화제가 할로겐화된 유기아미노실란과 반응하여 기판상에 실리콘 옥사이드 필름을 제공하는 단계를 포함하고,

상기 할로겐화된 유기아미노실란은 2,6-디메틸피페리디노클로로실란, 2,6-디메틸피페리디노디클로로실란, 디사이클로헥실아미노클로로실란, 사이클로헥실메틸아미노클로로실란, 사이클로헥실에틸아미노클로로실란, 사이클로헥실-이소-프로필아미노클로로실란, N-(클로로실릴)페하이드로퀴놀린, 페닐알릴아미노클로로실란, 3-톨릴메틸아미노클로로실란, N-(클로로실릴)카바졸, N-(클로로실릴)-테트라하이드로퀴놀린, N-(클로로실릴)인돌, N-(클로로실릴)-2-메틸인돌, N-(클로로실릴)-3-메틸인돌, 및 N-(클로로실릴)-1,2,3,4-테트라하이드로-2-메틸퀴놀린으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 32

기판상에 실리콘 옥사이드 필름을 형성하는 방법으로서, 상기 필름이 두께를 가지며, 상기 방법이,

a. 증착 챔버 내에 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 도입하는 단계;

b. 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 기판상에 화학흡착시키는(chemisorbing) 단계;

c. 반응하지 않은 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 퍼지 가스(purge gas)를 사용하여 퍼징시켜내고(purging away);

d. 산소 공급원을 가열된 기판상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체에 제공하여 흡수된 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체와 반응시키는 단계; 및

e. 선택적으로 임의의 반응하지 않은 산소 공급원을 퍼징시켜내는 단계를 포함하고,

상기 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체가 2,6-디메틸피페리디노디클로로실란, 2,6-디메틸피페리디노클로로실란, 사이클로헥실메틸아미노클로로실란, 사이클로헥실에틸아미노클로로실란, 및 사이클로헥실-이소-프로필아미노클로로실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 33

제 32항에 있어서, 필름의 두께가 확립될 때까지 단계 a 내지 d 및 선택적인 단계 e가 반복되는 방법.

### 청구항 34

삭제

### 청구항 35

제 32항에 있어서, 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체가 2,6-디메틸피페리디노디클로로실란을 포함하는 방법.

하는 방법.

#### 청구항 36

제 32항에 있어서, 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체가 2,6-디메틸피페리디노클로로실란을 포함하는 방법.

#### 청구항 37

제 32항에 있어서, 상기 방법이 원자총 증착 공정인 방법.

#### 청구항 38

제 32항에 있어서, 상기 방법이 플라즈마 강화 사이클릭 화학적 기상 증착 공정인 방법.

#### 청구항 39

삭제

#### 청구항 40

삭제

#### 청구항 41

2,6-디메틸피페리디노클로로실란, 2,6-디메틸피페리디노디클로로실란, 디사이클로헥실아미노클로로실란, 사이클로헥실메틸아미노클로로실란, 사이클로헥실에틸아미노클로로실란, 사이클로헥실-이소-프로필아미노클로로실란, N-(클로로실릴)페하이드로퀴놀린, 페닐알릴아미노클로로실란, m-톨릴메틸아미노클로로실란, N-(클로로실릴)카바졸, N-(클로로실릴)-테트라하이드로퀴놀린, N-(클로로실릴)인돌, N-(클로로실릴)-2-메틸인돌, N-(클로로실릴)-3-메틸인돌, 및 N-(클로로실릴)-1,2,3,4-테트라하이드로-2-메틸퀴놀린으로 이루어진 군으로부터 선택되는 할로겐화된 유기아미노실란 전구체.

#### 청구항 42

삭제

#### 청구항 43

삭제

#### 청구항 44

삭제

#### 청구항 45

화학적 기상 증착 공정 및 원자총 증착 공정으로부터 선택된 증착 공정에 의해 기판의 하나 이상의 표면상에 실리콘-함유 필름을 형성하는 방법으로서, 상기 방법이,

기판의 하나 이상의 표면을 반응 챔버에 제공하는 단계; 및

2,6-디메틸피페리디노클로로실란, 2,6-디메틸피페리디노디클로로실란, 디사이클로헥실아미노클로로실란, 사이클로헥실메틸아미노클로로실란, 사이클로헥실에틸아미노클로로실란, 사이클로헥실-이소-프로필아미노클로로실란, N-(클로로실릴)페하이드로퀴놀린, 페닐알릴아미노클로로실란, m-톨릴메틸아미노클로로실란, N-(클로로실릴)카바졸, N-(클로로실릴)-테트라하이드로퀴놀린, N-(클로로실릴)인돌, N-(클로로실릴)-2-메틸인돌, N-(클로로실릴)-3-메틸인돌, N-(클로로실릴)-1,2,3,4-테트라하이드로-2-메틸퀴놀린, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란을 도입하는 단계를 포함하고,

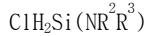
여기서 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란이 반응하여 하나 이상의 표면상에 필름을 제공하는 방법.

#### 청구항 46

화학적 기상 증착 공정 및 원자층 증착 공정으로부터 선택된 증착 공정에 의해 기판의 하나 이상의 표면상에 실리콘-함유 필름을 형성하는 방법으로서, 상기 방법이,

기판의 하나 이상의 표면을 반응 챔버에 제공하는 단계; 및

하기 화학식을 갖는 하나 이상의 할겐화된 유기아미노실란 전구체를 반응 챔버 내에 도입하는 단계:



[여기서,  $R^2$ 는 선형 또는 분지형  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬기,  $C_3$  내지  $C_{12}$  알케닐기,  $C_3$  내지  $C_{12}$  알키닐기,  $C_4$  내지  $C_{10}$  사이클릭 알킬기, 또는  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고;  $R^3$ 는 분지형  $C_3$  내지  $C_{10}$  알킬기,  $C_3$  내지  $C_{12}$  알케닐기,  $C_3$  내지  $C_{12}$  알키닐기,  $C_4$  내지  $C_{10}$  사이클릭 알킬기, 또는  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고; 여기서  $R^2$  및  $R^3$ 는 사이클릭 또는 알킬 치환된 사이클릭 고리를 형성할 수 있다]를 포함하고,

여기서 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체가 반응하여 하나 이상의 표면상에 필름을 제공하는 방법.

#### 청구항 47

제 46항에 있어서, 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체가 디-이소-프로필아미노클로로실란, 디-sec-부틸아미노클로로실란, 디-이소-부틸아미노클로로실란, 이소-프로필메틸아미노클로로실란, 이소-프로필에틸아미노클로로실란, 폐닐에틸아미노클로로실란, 폐닐메틸아미노클로로실란, m-톨릴메틸아미노클로로실란, 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 방법.

#### 청구항 48

디-이소-프로필아미노클로로실란, 디-sec-부틸아미노클로로실란, 디-sec-부틸아미노디클로로실란, 디-이소-부틸아미노클로로실란, 디-이소-부틸아미노디클로로실란, 사이클로헥실메틸아미노디클로로실란, 사이클로헥실에틸아미노디클로로실란, 사이클로헥실-이소-프로필아미노디클로로실란, 이소프로필메틸아미노클로로실란, 이소프로필에틸아미노클로로실란, 폐닐메틸아미노클로로실란, 폐닐에틸아미노클로로실란, 폐닐이소프로필아미노클로로실란, 이소-프로필메틸아미노클로로실란, 이소-프로필에틸아미노클로로실란, N-클로로실릴-3-아닐리노프로피오니트릴, N-클로로실릴-N-페닐글리시노니트릴, 폐닐사이클로헥실아미노클로로실란, N-(클로로실릴)벤조모르폴린, o-톨릴에틸아미노클로로실란, p-톨릴에틸아미노클로로실란, m-톨릴에틸아미노클로로실란, p-톨릴메틸아미노클로로실란, 및 o-톨릴메틸아미노클로로실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 할로겐화된 유기아미노실란 전구체.

#### 청구항 49

a) 2,6-디메틸페리디노클로로실란, 2,6-디메틸페리디노디클로로실란, 디-이소-프로필아미노클로로실란, 디-이소-프로필아미노디클로로실란, 디-sec-부틸아미노클로로실란, 디-sec-부틸아미노디클로로실란, 디-이소-부틸아미노클로로실란, 디-이소-부틸아미노디클로로실란, 사이클로헥실메틸아미노디클로로실란, 사이클로헥실에틸아미노디클로로실란, 사이클로헥실-이소-프로필아미노디클로로실란, 이소프로필메틸아미노클로로실란, 이소프로필에틸아미노클로로실란, 폐닐메틸아미노클로로실란, 폐닐에틸아미노클로로실란, 폐닐이소프로필아미노클로로실란, 이소-프로필메틸아미노클로로실란, 이소-프로필에틸아미노클로로실란, N-클로로실릴-3-아닐리노프로피오니트릴, N-클로로실릴-N-페닐글리시노니트릴, 폐닐사이클로헥실아미노클로로실란, N-(클로로실릴)벤조모르폴린, o-톨릴에틸아미노클로로실란, p-톨릴에틸아미노클로로실란, m-톨릴에틸아미노클로로실란, p-톨릴메틸아미노클로로실란, 및 o-톨릴메틸아미노클로로실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 할로겐화된 유기아미노실란 전구체; 및

b) 에테르, 3차 아민, 니트릴, 알킬 탄화수소, 방향족 탄화수소, 3차 아미노 에테르, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 용매를 포함하는, 화학적 기상 증착 공정 및 원자층 증착 공정으로부터 선택된 증착 공정에 의해 유전체 필름을 증착하기 위한 조성물.

#### 청구항 50

화학적 기상 증착 공정 및 원자층 증착 공정으로부터 선택된 증착 공정에 의해 기판의 하나 이상의 표면상에 실리콘-함유 필름을 형성하는 방법으로서, 상기 방법이,

기판의 하나 이상의 표면을 반응 챔버에 제공하는 단계; 및

2,6-디메틸피페리디노클로로실란, 2,6-디메틸피페리디노디클로로실란, 디-이소-프로필아미노클로로실란, 디-이소-프로필아미노디클로로실란, 디-sec-부틸아미노클로로실란, 디-sec-부틸아미노디클로로실란, 디-이소-부틸아미노클로로실란, 디-이소-부틸아미노디클로로실란, 사이클로헥실메틸아미노디클로로실란, 사이클로헥실에틸아미노디클로로실란, 사이클로헥실에틸아미노클로로실란, 사이클로헥실-이소-프로필아미노디클로로실란, 이소프로필메틸아미노클로로실란, 이소프로필에틸아미노클로로실란, 페닐메틸아미노클로로실란, 페닐에틸아미노클로로실란, 페닐이소프로필아미노클로로실란, 이소-프로필메틸아미노클로로실란, 이소-프로필에틸아미노클로로실란, N-클로로실릴-3-아닐리노프로파이트릴, N-클로로실릴-N-페닐글리시노니트릴, 페닐사이클로헥실아미노클로로실란, N-(클로로실릴)벤조모르폴린, o-톨릴에틸아미노클로로실란, p-톨릴에틸아미노클로로실란, m-톨릴에틸아미노클로로실란, p-톨릴메틸아미노클로로실란, 및 o-톨릴메틸아미노클로로실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란을 도입하는 단계를 포함하고,

여기서 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란이 반응하여 하나 이상의 표면상에 필름을 제공하는 방법.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2011년 9월 27일에 출원된 미국 가출원 제61/539,717호의 35 U.S.C. § 119 하의 우선권 이익을 주장하며, 이의 개시는 이의 전체로서 인용에 의해서 본원에 포함된다.

### 배경 기술

[0003] 발명의 배경

[0004] 실리콘, 비정질 실리콘, 결정질 실리콘, 미정질 실리콘, 다결정질 실리콘, 실리콘 니트라이드, 실리콘 옥사이드, 탄소-도핑된(doped) 실리콘 옥사이드, 실리콘 카보-니트라이드, 및 실리콘 옥시니트라이드 필름과 같은 실리콘 함유 필름을 포함하지만 이에 제한되지 않는, 유전체 필름의 증착에 사용될 수 있는 전구체, 특히 할로겐화된 유기아미노실란 전구체가 본원에 기재된다. 또 다른 측면에서, 본원에 기재된 것은 집적 회로 디바이스의 제작에서 실리콘-함유 유전체 필름을 증착시키기 위한 할로겐화된 유기아미노실란 전구체의 용도이다. 이들 또는 다른 측면에서, 할로겐화된 유기아미노실란 전구체는, 원자층 증착 (“ALD”), 화학적 기상 증착 (“CVD”), 사이클릭 화학적 기상 증착 (“CCVD”), 플라즈마 강화 화학적 기상 증착 (“PECVD”), 저압 화학적 기상 증착 (“LPCVD”), 및 대기압 화학적 기상 증착 (“APCVD”)을 포함하지만 이에 제한되지 않는 여러 가지의 기상 증착 공정 또는 스핀-온 (spin-on), 딥 코트 (dip coat), 에어로졸, 잉크젯, 스크린 프린팅 또는 스프레이 증착을 포함하지만 이에 제한되지 않는 액상 (liquid based) 증착 공정 또는 필름 형성 방법에 사용될 수 있다.

[0005] 여러 계열의 화합물들이 실리콘-함유 막 예컨대, 이에 제한되는 것은 아니지만, 실리콘 옥사이드 또는 실리콘 니트라이드 필름에 대한 전구체로서 사용될 수 있다. 전구체로서 사용하기에 적합한 이들 화합물들의 예는, 실란, 클로로실란, 폴리실라잔, 아미노실란, 및 아지도실란을 포함한다. 또한, 불활성 캐리어 가스 또는 희석제 예컨대, 이에 제한되는 것은 아니지만, 헬륨, 수소, 질소, 등이 반응 챔버로 전구체를 운반하는데 사용될 수 있다.

[0006] 미국특허번호 제6,869,638호는 메탈로아미드 화합물 및 다음 식의 아미노실란 화합물을 이용하여 기판 상에 게이트 유전체, 고유전율 금속 산화물, 및 강유전성 금속 산화물과 같은 게이트 유전체 박막을 형성하는 CVD 방법을 개시한다:  $H_xSiA_y(NR^1R^2)_{4-x-y}$ , 여기서 H는 수소이며; x는 0 내지 3이며; N은 질소이며;  $R^1$  및  $R^2$  각각은 동일하거나 다르며 H, 아릴, 퍼플루오로아릴,  $C_1-C_8$  알킬 및  $C_1-C_8$  퍼플루오로알킬로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되며; n은 1-6이다. '638 특허에 개시된 아미노실란 전구체의 예는 비스(디에틸아미노)디클로로실란 및 트

리스(디에틸아미노)클로로실란을 포함한다.

[0007] CWO 2011/123792는 아미노-금속 전구체 및 할로겐화된 금속 전구체의 조합으로부터 금속-니트라이드-함유 필름을 형성하기 위한, 바람직하게 아미노실란 전구체 및 클로로실란 전구체의 조합으로부터 SiN-함유 필름을 형성하기 위한, 저온, 열 또는 플라즈마 기반 ALD 방법을 개시한다. '792 출원은 식  $\text{Cl}_{4-x}\text{Si}(\text{NR}'\text{R}'')_x$  (여기서  $x=2$  또는 3이며,  $\text{R}'$  및  $\text{R}''$ 은 H 또는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며,  $\text{R}'$  및  $\text{R}''$ 은 고리 구조를 형성하도록 연결될 수 있음)를 갖는 아미노클로로실란을 포함하는 아미노실란 전구체 및 식  $\text{R}''\text{Si}(\text{NR}'\text{R}'')_x$  (여기서  $x=1, 2$ , 또는 3이며,  $\text{R}'$  및  $\text{R}''$ 은 H 또는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며,  $\text{R}'$  및  $\text{R}''$ 은 고리 구조를 형성하도록 연결될 수 있으며  $\text{R}'''$ 은 3개 미만의 탄소를 갖는 알킬기임)을 갖는 아미노알킬실란 전구체를 개시한다.

[0008] 참조문헌 "Substitution of chlorine in silicon tetrachloride by dimethyl, diethylamino, and piperidino groups", Breederveld, et al., Research (London) 5:537-9 (1952)는  $\text{SiCl}_4$ 의 원자를 디알킬아미노기로 순차적으로 교체함으로써 하나 이상의 다음의 화합물을 생성하는 디알킬아미노클로로실란을 합성하는 것을 개시한다: 디에틸아미노트리클로로실란, 디(디에틸아미노)디클로로실란, 트리(디에틸아미노)클로로실란 또는 테트라(디에틸아미노)실란. 유사한 방법이 피페리디노트리클로로실란 및 디피페리디노디클로로실란을 제조하는데 사용되었다.

[0009] 참조문헌 "Molecular structures of some (dimethylamino)halogenosilanes in the gas phase by electron diffraction and the crystal and molecular structures on mono- and di-chloro(dimethylamino)silane by x-ray diffraction at low temperatures", Anderson et al., J. Chem. Soc., (1987)은 (디메틸아미노)할로겐실란  $\text{SiH}_2\text{X}(\text{NMe}_2)$  (여기서 X = Cl, Br, 또는 I임)을 개시한다.

[0010] 참조문헌 "Chloroaminosilanes. I. Preparation of chloro(dimethylamino)hydrogen silanes", Washburne et al., Inorg. Nucl. Chem., 5(1):17-19 (1969)는  $\text{HSiCl}_2\text{NMe}_2$  (I),  $\text{HSiCl}(\text{NMe}_2)_2$  (II), 및  $\text{HSi}(\text{NMe}_2)_3$  (III)의 제조 및 이들 화합물의 관련된 화학적 특성들을 개시한다.

[0011] 참조문헌 "Preparation of  $\beta$ -cyanoethyltrichlorosilane using silylamine catalysts", Pike et al., Journal of Organic Chemistry, 27(6): 21-90-92 (1962)는 트리클로로실란의 아크릴로니트릴에 대한 첨가에 의해서 지시적인 촉매가 될 것으로 보이는 유형  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNR}_2$ 의 실릴아민을 개시한다. 이 참조문헌에 개시된 실릴아민의 예는  $(^i\text{Pr}_2\text{N})\text{SiCl}_2\text{H}$ 이다.

[0012] 당해 기술분야에서 하나 이상의 다음의 이점들을 제공하는 실리콘을 포함하는 증착 필름에 사용될 수 있는 전구체를 제공할 필요성이 있다: 낮은 가공 온도(예컨대, 300 °C 이하); 상대적으로 양호한 증착 속도; 조성적 균일성; 및/또는 고순도.

## 발명의 내용

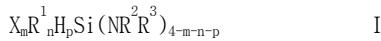
### 해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 간단한 요약

[0014] 본원에 기재된 것은 할로겐화된 유기아미노실란 전구체 및 실리콘, 예컨대, 그러나 이에 제한되지 않는, 실리콘 필름, 실리콘 옥사이드, 탄소 도핑된 실리콘 옥사이드, 실리콘 니트라이드, 실리콘 옥시니트라이드, 실리콘 카바이드, 실리콘 카보니트라이드, 및 이들의 조합을 포함하는 필름을 기판의 적어도 일부 위에 형성하기 위하여 이를 사용하는 방법이다. 또한 본원에 개시된 것은, 예를 들어, 반도체 웨이퍼와 같은, 처리될 물체 위에 유전체 필름 또는 코팅을 형성하기 위한 방법이다. 본원에 기재된 방법의 일 구현예에서, 기판 상에 실리콘 옥사이드 층을 생성하기 위한 조건 하에서 증착 챔버에서 할로겐화된 유기아미노실란 전구체, 임의로 하나 이상의 추가의 비-할로겐화된 유기아미노실란 전구체, 및 산화제를 사용하여 실리콘 및 산소를 포함하는 층이 기판 상에 증착된다. 본원에 기재된 방법의 또 다른 구현예에서, 기판 상에 실리콘 니트라이드 층을 생성하기 위한 조건 하에서 증착 챔버에서 할로겐화된 전구체, 임의로 하나 이상의 비-할로겐화된 유기아미노실란 전구체, 및 질소 함유 전구체를 사용하여 실리콘 및 질소를 포함하는 층이 기판 상에 증착된다. 추가 구현예에서, 본원에 기재된 할로겐화된 유기아미노실란 전구체는 또한 금속 함유 필름, 예컨대, 그러나 이에 제한되지 않는, 금속 옥사이드 필름 또는 금속 니트라이드 필름을 위한 도편트(dopant)로서 사용될 수 있다. 본원에 기재된 공정에서, 본원에 기재된 화학식 I를 갖는 할로겐화된 유기아미노실란은 실리콘 함유 전구체 중 적어도 하나로서

이용된다.

[0015] 한 측면에서, 본원에 기재된 할로겐화된 유기아미노실란 전구체는 하기 화학식 I를 갖는 실리콘 전구체를 포함한다:

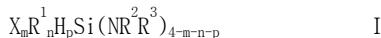


[0017] 상기 식에서, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 할라이드이고; R<sup>1</sup>은 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 독립적으로 선택되며; R<sup>2</sup>는 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되고; R<sup>3</sup>은 분지형의 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되며; m은 1 또는 2이고; n은 0, 1, 또는 2이며; p는 0, 1 또는 2이고; (m+n+p)의 합은 4 미만이며, 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 고리를 형성하도록 연결되거나 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 고리를 형성하도록 연결되지 않는다. 어떤 구현예에서, 화학식 I의 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 고리를 형성하도록 서로 연결될 수 있다. 다른 구현예에서, 화학식 I의 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 고리를 형성하도록 서로 연결되지 않는다.

[0018] 또 다른 측면에서, 다음 단계를 포함하는 기판의 하나 이상의 표면상에 실리콘-함유 필름을 형성하기 위한 방법이 제공된다:

[0019] 기판의 하나 이상의 표면을 반응 챔버에 제공하는 단계; 및

[0020] 하기 화학식 I을 갖는 할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 사용하여 화학적 기상 증착 공정 및 원자층 증착 공정으로부터 선택된 증착 공정에 의해서 하나 이상의 표면상에 실리콘-함유 필름을 형성하는 단계:

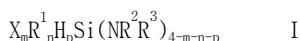


[0022] 상기 식에서, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드이고; R<sup>1</sup>은 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 독립적으로 선택되며; R<sup>2</sup>는 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되고; R<sup>3</sup>은 분지형의 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되며; m은 1 또는 2이고; n은 0, 1, 또는 2이며; p는 0, 1 또는 2이고; (m+n+p)의 합은 4 미만이며, 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 고리를 형성하도록 연결되거나 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 고리를 형성하도록 연결되지 않는다.

[0023] 또 다른 측면에서, 원자층 증착 공정 또는 사이클릭 화학적 기상 증착 공정을 통하여 실리콘 옥사이드 필름을 형성하는 방법이 제공되며, 상기 방법이 다음 단계들을 포함한다:

[0024] a. 기판을 반응기에 제공하는 단계;

[0025] b. 반응기에 하기 화학식 I로 표시되는 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체로부터 선택된 하나 이상의 실리콘 전구체를 도입하는 단계:



[0027] 상기 식에서, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드이고; R<sup>1</sup>은 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 독립적으로 선택되며; R<sup>2</sup>는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기,

닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되고; R<sup>3</sup>는 분지형의 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되며; m은 1 또는 2이고; n은 0, 1, 또는 2이며; p는 0, 1 또는 2이고; (m+n+p)의 합은 4 미만이며, 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 연결되거나 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 연결되지 않으며;

[0028] c. 반응기를 퍼지 기체로 퍼징(purging)시키는 단계;

[0029] d. 산소 공급원을 반응기 내에 도입하는 단계;

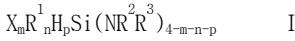
[0030] e. 반응기를 퍼지 기체로 퍼징시키는 단계; 및

[0031] 원하는 두께의 필름을 얻을 때까지 단계 b 내지 e를 반복하는 단계.

[0032] 추가 측면에서, 다음 단계를 포함하는 CVD 공정을 이용하여 기판의 하나 이상의 표면상에 실리콘 옥사이드 필름을 형성하는 방법이 제공된다:

[0033] a. 기판을 반응기에 제공하는 단계;

[0034] b. 반응기에 하기 화학식 I로 표시되는 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 도입하는 단계:



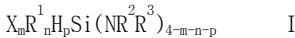
[0036] 상기 식에서, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드이고; R<sup>1</sup>은 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 독립적으로 선택되며; R<sup>2</sup>는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되고; R<sup>3</sup>는 분지형의 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되며; m은 1 또는 2이고; n은 0, 1, 또는 2이며; p는 0, 1 또는 2이고; (m+n+p)의 합은 4 미만이며, 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 연결되거나 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 연결되지 않으며;

[0037] c. 산소 공급원을 제공하여 실리콘 옥사이드 필름을 하나 이상의 표면상에 증착시키는 단계.

[0038] 또 다른 측면에서, 원자층 증착 공정 또는 사이클릭 화학적 기상 증착 공정을 통하여 실리콘 니트라이드 필름을 형성하는 방법이 제공되며, 상기 방법이 다음 단계들을 포함한다:

[0039] a. 기판을 반응기에 제공하는 단계;

[0040] b. 반응기에 하기 화학식 I로 표시되는 하나 이상의 실리콘 전구체를 도입하는 단계:



[0042] 상기 식에서, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드이고; R<sup>1</sup>은 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 독립적으로 선택되며; R<sup>2</sup>는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되고; R<sup>3</sup>는 분지형의 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되며; m은 1 또는 2이고; n은 0, 1, 또는 2이며; p는 0, 1 또는 2이고; (m+n+p)의 합은 4 미만이며, 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 연결되거나 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 연결되지 않으며;

[0043] c. 반응기를 퍼지 기체로 퍼징(purging)시키는 단계;

[0044] d. 질소-함유 공급원을 반응기 내에 도입하는 단계;

[0045] e. 반응기를 퍼지 기체로 퍼징시키는 단계; 및

[0046] 원하는 두께의 실리콘 니트라이드 필름을 얻을 때까지 단계 b 내지 e를 반복하는 단계.

[0047] 추가 측면에서, 다음 단계를 포함하는 CVD 공정을 이용하여 기판의 하나 이상의 표면상에 실리콘 니트라이드 필름을 형성하는 방법이 제공된다:

[0048] a. 기판을 반응기에 제공하는 단계;

[0049] b. 반응기에 하기 화학식 I로 표시되는 하나 이상의 유기아미노실란 전구체를 도입하는 단계:



[0051] 상기 식에서, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드이고; R<sup>1</sup>은 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 독립적으로 선택되며; R<sup>2</sup>는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되고; R<sup>3</sup>는 분지형의 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되며; m은 1 또는 2이고; n은 0, 1, 또는 2이며; p는 0, 1 또는 2이고; (m+n+p)의 합은 4 미만이며, 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 연결되거나 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 연결되지 않으며;

[0052] c. 질소-함유 공급원을 제공하는 단계, 여기서 하나 이상의 유기아미노실란 전구체 및 질소-함유 공급원이 반응하여 실리콘 및 질소를 모두 포함하는 필름을 하나 이상의 표면상에 증착시킨다.

[0053] 또 다른 측면에서, 화학식 I를 갖는 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 포함하는 유전체 필름을 증착시키기 위한 용기(vessel)가 본원에 기재된다. 하나의 구체적인 구현예에서, 용기는 하나 이상의 전구체의 CVD 또는 ALD 공정을 위한 반응기로의 전달을 가능하게 하는 적절한 밸브 및 피팅(fittings)과 맞춰진 (바람직하게 스테인리스 강의) 하나 이상의 가압가능한 용기를 포함한다.

[0054] 또 다른 측면에서, 하기 화학식 I로 표시되는 화합물 및 에테르, 3차 아민, 니트릴, 알킬 탄화수소, 방향족 탄화수소, 3차 아미노 에테르, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 용매를 포함하는 유전체 필름의 증착을 위한 조성물이 제공된다:



[0056] 상기 식에서, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 할라이드이고; R<sup>1</sup>은 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되며; R<sup>2</sup>는 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되고; R<sup>3</sup>는 분지형의 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되며; m은 1 또는 2이고; n은 0, 1 또는 2이며; p는 0, 1 또는 2이고; (m+n+p)의 합은 4 미만이며, 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 연결되거나 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 연결되지 않는다.

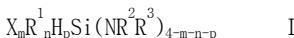
### 과제의 해결 수단

[0057] 할로겐화된 유기아미노실란은 전구체로서 사용되어 화학량적인 그리고 비화학량적인 실리콘 함유 필름 예컨대, 그러나 이에 제한되지 않는, 실리콘, 비정질 실리콘, 결정질 실리콘, 미정질 실리콘, 다결정질, 실리콘 옥사이드, 탄소 도핑된 실리콘 옥사이드, 실리콘 니트라이드, 실리콘 옥시니트라이드 및 실리콘 옥시카보니트라이드를 형성한다. 이를 전구체는 또한, 예를 들어, 금속 함유 필름을 위한 도핀트로서 사용될 수 있다. 할로겐화된

유기아미노실란 전구체는 반도체 장치를 위한 CVD 또는 ALD 공정을 통하여 실리콘 함유 필름을 증착시키기 위해서 기화되고 기체로서 증착 챔버 또는 반응기로 전달되는, 전형적으로 고순도의 휘발성 액상 전구체 화합물질이다. 다른 구현예에서, 할로겐화된 유기아미노실란은 액상 증착 또는 필름 형성 방법, 예컨대, 그러나 이에 제한되지 않는, 스펀-온, 딥 코트, 에어로졸, 잉크젯, 스크린 프린팅 또는 스프레이 어플리케이션에서 사용될 수 있다. 증착을 위한 전구체 물질의 선택은 원하는 결과 유전체 물질 또는 필름에 따라 달라진다. 예를 들어, 전구체 물질은 이의 화학 원소의 함량, 이의 화학 원소의 화학량적 비, 및/또는 CVD 하에서 형성되는 결과 유전체 필름 또는 코팅을 위해서 선택될 수 있다. 전구체 물질은 또한 다양한 다른 특성들, 예컨대, 비용, 비독성, 취급 특성들, 상온에서 액상으로 유지하는 능력, 휘발성, 분자량, 및/또는 다른 고려사항을 위해서 선택될 수 있다. 어떤 구현예에서, 본원에 기재된 전구체는, 액상 전구체의 증착 챔버 또는 반응기로의 전달을 가능하게 하는, 임의의 개수의 수단에 의해서, 바람직하게 적절한 벨브 및 퍼팅과 맞춰진 가능 가능한 스테인리스 강 용기 을 사용하여, 반응기 시스템으로 전달될 수 있다.

[0058] 본원에 기재된 할로겐화된 유기아미노실란 전구체가 비할로겐화된 유기아미노실란에 비하여, 유기아민 및 HCl을 방출하고, 그 다음에 결합하여 아민-수소 클로라이드 염을 형성하는 인 시튜(*in situ*) 촉매 반응을 통하여 Si-N-Si 연결, Si-Si 결합, Si-O-Si 연결을 형성하기 위해서 화학적 기상 증착, 특히 사이클릭 CVD 증착, 또는 원자층 증착 동안에 기판 표면을 향하여 더 양호한 반응성을 제공할 수 있는 것으로 여겨진다. 종래의 실리콘 전구체, 예컨대 실리콘 테트라클로라이드 또는 유기아미노실란에 비하여 할로겐화된 유기아미노실란 전구체의 하나의 특별한 이점은 할라이드 및 유기아미노기 모두가 기판 표면상에서 Si-OH 또는 SiNH<sub>2</sub>와 반응하여 ALD 또는 CCVD 공정 동안에 전구체를 고정시킬 수 있으며, 이에 따라 실리콘-함유 필름의 증착을 용이하게 하는 것으로 여겨진다. 앞서 말한 이점들 뿐만 아니라, 사이클릭 CVD, ALC, 또는 PEALD 증착 공정을 이용한 실리콘 옥사이드 또는 실리콘 니트라이드 필름을 증착시키기 위한 것과 같은 어떤 구현예에서, 본원에 기재된 할로겐화된 유기아미노실란 전구체는 상대적으로 낮은 증착 온도에서, 예를 들어, 500 °C 이하에서, 400 °C 이하에서, 또는 300 °C 이하에서 고밀도 물질을 증착시킬 수 있다. 다른 구현예에서, 본원에 기재된 전구체는, 예를 들어, 범위가 약 500 °C 내지 약 800 °C인 온도에서의 더 높은 온도 증착에서 사용될 수 있다.

[0059] 한 측면에서, 하기 화학식 I로 표시되는 어떤 전구체 또는 할로겐화된 유기아미노실란이 제공된다:



[0061] 상기 식에서, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 할라이드이고; R<sup>1</sup>은 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 독립적으로 선택되며; R<sup>2</sup>는 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되며; R<sup>3</sup>는 분지형의 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되며; m은 1 또는 2이고; n은 0, 1 또는 2이며; p는 0, 1 또는 2이고; (m+n+p)의 합은 4 미만이며, 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 연결되거나 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 연결되지 않는다. 화학식 I의 할로겐화된 유기아미노실란의 어떤 구현예에서, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 서로 연결될 수 있다. 화학식 I의 할로겐화된 유기아미노실란의 대안적인 구현예에서, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 서로 연결되지 않는다.

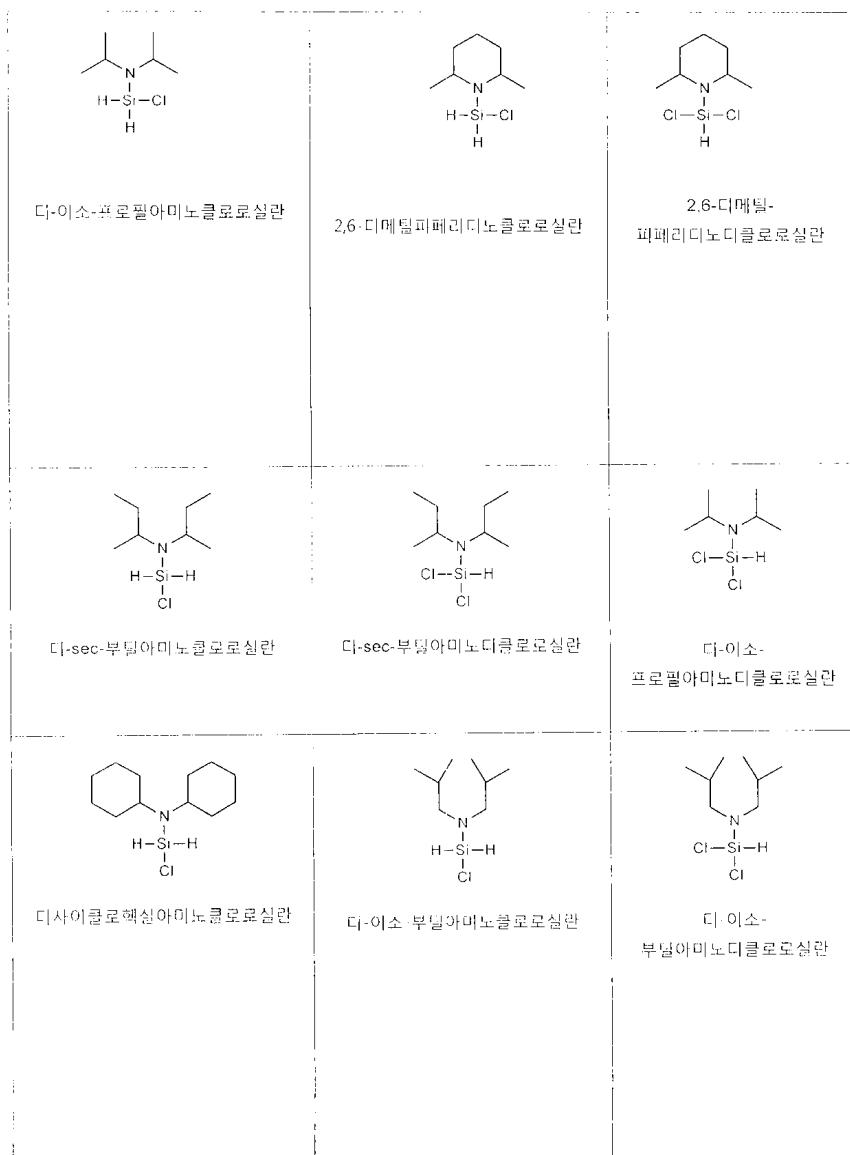
[0062] 화학식 I-III에서 그리고 명세서 전체에서, 용어 “알킬”은 1 내지 10 또는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 선형, 또는 분지형 작용기를 나타낸다. 예시적인 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2차-부틸, 3차-부틸, n-펜틸, 이소-펜틸, 3차-펜틸, 헥실, 이소헥실, 및 네오헥실을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 어떤 구현예에서, 알킬기는 이에 결합된, 알콕시기, 디알킬아미노기 또는 이들의 조합과 같은, 그러나 이에 제한되지 않는, 하나 이상의 작용기를 가질 수 있다. 다른 구현예에서, 알킬기는 이에 결합된 하나 이상의 작용기를 가지지 않는다.

[0063] 화학식 I-III에서 그리고 명세서 전체에서, 용어 “사이클릭 알킬”은 3 내지 12 또는 4 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 사이클릭 작용기를 나타낸다. 예시적인 사이클릭 알킬기는 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 및 사이클로옥틸 기를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

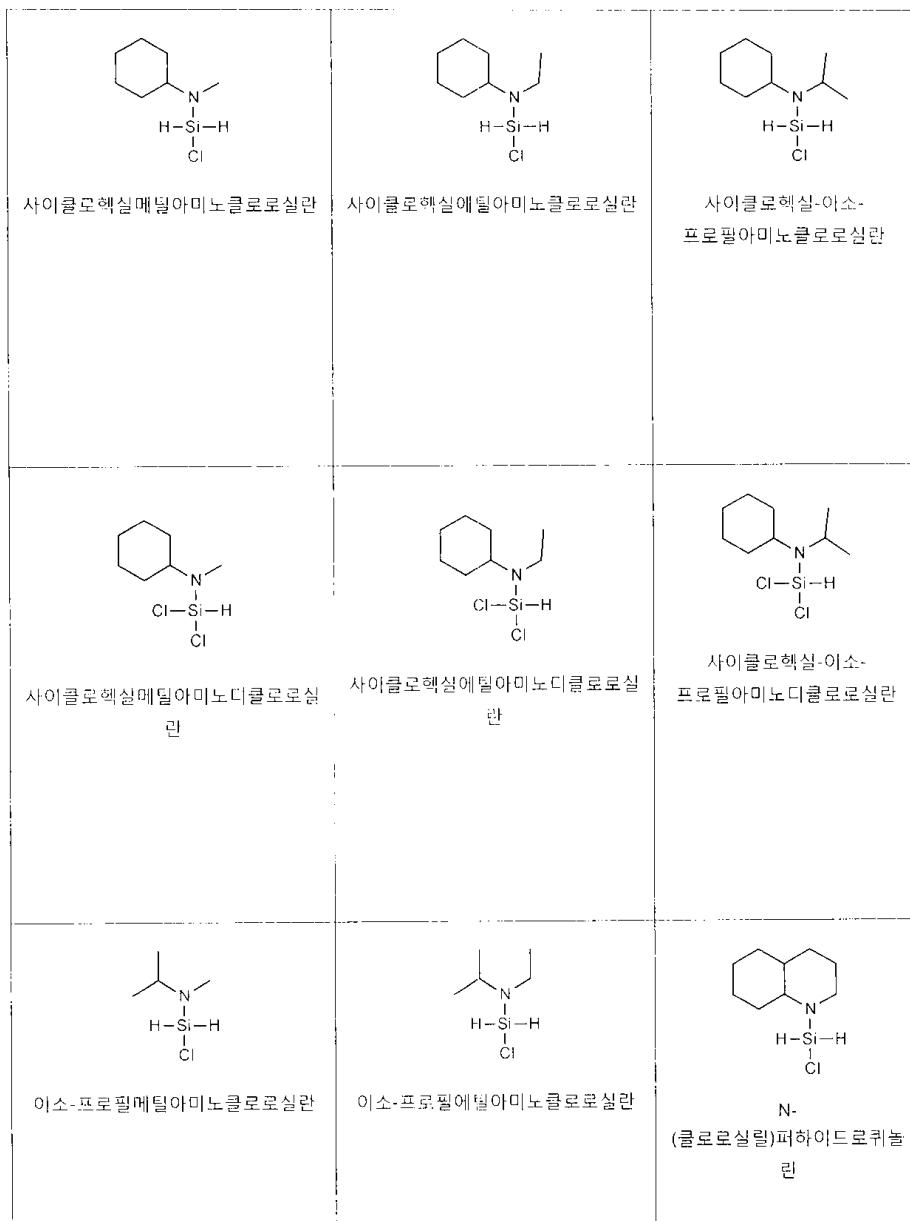
- [0064] 화학식 I-III에서 그리고 명세서 전체에서, 용어 “아릴”은 6 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 방향족 사이클릭 작용기를 나타낸다. 예시적인 아릴기는 페닐, 벤질, 클로로벤질, 톨릴, 및 오쏘-크실릴을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0065] 화학식 I-III에서 그리고 명세서 전체에서, 용어 “알케닐기”는 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가지고 2 내지 12 또는 2 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 기를 나타낸다. 예시적인 알케닐기는 비닐 또는 알릴 기를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0066] 화학식 I-III에서 그리고 명세서 전체에서, 용어 “알키닐기”는 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 가지고 2 내지 12 또는 2 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 기를 나타낸다.
- [0067] 화학식 I-III에서 그리고 명세서 전체에서, 용어 “알콕시”는 산소 원자에 연결되고 (예컨대, R-O) 1 내지 12, 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬기를 나타낸다. 예시적인 알콕시기는 메톡시(-OCH<sub>3</sub>), 에톡시(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), n-프로포록시(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 및 이소-프로포록시(-OCHMe<sub>2</sub>)를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0068] 어떤 구현예에서, 화학식 I-III에서의 하나 이상의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 및/또는 아릴기는 치환될 수 있거나, 예를 들어, 수소 원자의 자리에 치환된 하나 이상의 원자 또는 원자들의 기를 가질 수 있다. 예시적인 치환체는 산소, 황, 할로겐 원자 (예컨대, F, Cl, I, 또는 Br), 질소, 및 인을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 다른 구현예에서, 화학식 I에서의 하나 이상의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 및/또는 아릴은 비치환될 수 있다.
- [0069] 어떤 구현예에서, 치환체 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 고리 구조를 형성하도록 화학식 I에서 연결된다. 다른 구현예에서, 치환체 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 화학식 I에서 연결되지 않는다.
- [0070] 다음의 표 1은 화학식 I를 갖는 유기아미노실란의 특정한 구현예의 일부 비제한적인 예를 제공한다.

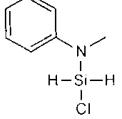
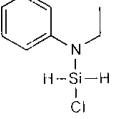
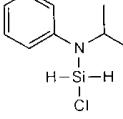
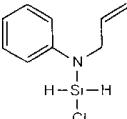
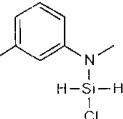
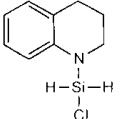
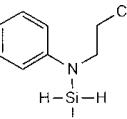
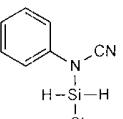
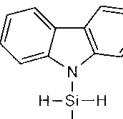
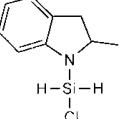
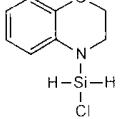
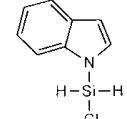
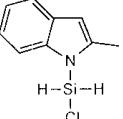
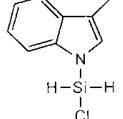
[0071]

표 1: 화학식 I을 갖는 예시적인 유기아미노실란

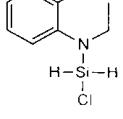
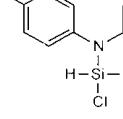
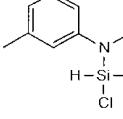
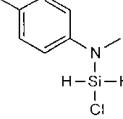
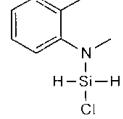


[0072]



		
페닐메틸아미노클로로실란	페닐에틸O-미노클로로실란	페닐-이소-프로필아미노클로로실란
		
페닐알릴아미노클로로실란	m-톨릴메틸아미노클로로실란	N-(클로로실릴)-테트라하이드로퀴놀린
		
N-클로로실릴-3-아닐리노프로피오니트릴	N-클로로실릴-N-페닐글리시노니트릴	N-(클로로실릴)카비졸
		
페닐사이클로헥실아미노클로로실란	N-(클로로실릴)-2-메틸인돌린	N-(클로로실릴)벤조풀포린
		
N-(클로로실릴)인돌	N-(클로로실릴)-2-메틸인돌	N-(클로로실릴)-3-메틸인돌

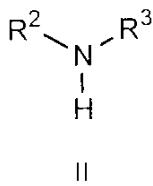
[0074]

		
o-톨릴에틸아미노클로로실란	p-톨릴에틸아미노클로로실란	m-톨릴에틸아미노클로로실란
		
p-톨릴메틸아미노클로로실란	o-톨릴메틸아미노클로로실란	N-(클로로실릴)-1,2,3,4-테트라하이드로-2-메틸퀴놀린

[0075]

[0076] 어떤 구체예에서, 화학식 I의 할로겐화된 유기아미노실란은 X로서 Cl을 포함하며,  $\text{ClH}_2\text{Si}(\text{NR}^2\text{R}^3)$  (여기서  $m=1$ ,  $n=0$ ,  $p=2$ ,  $\text{R}^2$ 는 선형 또는 분지형  $\text{C}_3$  내지  $\text{C}_{10}$  알킬기 및  $\text{C}_6$  내지  $\text{C}_{10}$  아릴기로부터 선택되며  $\text{R}^3$ 는 분지형의  $\text{C}_3$  내지  $\text{C}_{10}$  알킬기 또는  $\text{C}_6$  내지  $\text{C}_{10}$  아릴기이고 여기서  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 는 사이클릭 또는 알킬 치환된 사이클릭 고리를 형성 할 수 있다); 및  $\text{R}^1\text{ClHSi}(\text{NR}^3\text{R}^4)$  (여기서  $m=1$ ,  $n=1$ ,  $p=1$ ,  $\text{R}^1$ 은  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{10}$  알킬기이고  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 는 선형 또는 분지형  $\text{C}_3$  내지  $\text{C}_{10}$  알킬기 또는  $\text{C}_4$  내지  $\text{C}_{10}$  아릴기이고, 여기서  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 는 사이클릭 또는 알킬 치환된 사이클릭 고리를 형성 할 수 있다)를 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0077] 어떤 구체예에서, 화학식 I을 갖는 할로겐화된 유기아미노실란은, 부산물인 염산을 흡수하기 위한 1 또는 2 몰 당량 3차 아민 예컨대 트리에틸아민 또는 트리부틸아민(바람직하게는 아래 실시예 1 및 2에서 보여주는 바와 같은 3차 아민이 사용됨)을 사용하여, 유기 용매 또는 용매 혼합물 중 1 몰 당량 디클로로실란 (DCS)과 1 몰 당량 2차 아민 또는 트리클로로실란 (TCS)과 하기 화학식 II를 갖는 1 또는 2 몰 당량 2차 아민을 반응시켜 제조될 수 있다. 어떤 구체예에서, 3차 아민은 동일 당량의 2차 아민으로 대체된다. 이 구체예에서 사용될 수 있는 선택된 2차 아민은 하기 화학식 II를 가진다:



[0078]

[0079]  $\text{R}^2$ 는 선형 또는 분지형의  $\text{C}_1$  내지  $\text{C}_{10}$  알킬,  $\text{C}_3$  내지  $\text{C}_{12}$  알케닐기,  $\text{C}_3$  내지  $\text{C}_{12}$  알키닐기,  $\text{C}_4$  내지  $\text{C}_{10}$  사이클릭 알킬기, 및  $\text{C}_6$  내지  $\text{C}_{10}$  아릴기로부터 선택되며;  $\text{R}^3$ 는 분지형의  $\text{C}_3$  내지  $\text{C}_{10}$  알킬기,  $\text{C}_3$  내지  $\text{C}_{12}$  알케닐기,  $\text{C}_3$  내지  $\text{C}_{12}$  알키닐기,  $\text{C}_4$  내지  $\text{C}_{10}$  사이클릭 알킬기, 및  $\text{C}_6$  내지  $\text{C}_{10}$  아릴기로부터 선택되고, 여기서  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 는 연결되어 고리를 형성하거나  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 는 고리를 형성하도록 연결되지 않는다.  $\text{R}^2$  및/또는  $\text{R}^3$ 가 분지형 알킬, 사이클릭 알킬, 또는 방향족 기인 구체예에서, 이들 아민으로부터 합성된 할로겐화된 유기아미노실란의 안정성은 현저히 개선될 수 있는데, 이는 이러한  $\text{R}^2$  및/또는  $\text{R}^3$ 의 입체적인 큰 부피로 인해 아미노기 및 할로겐 원자의 분자간 치환 교환 반응이 방해받기 때문이다. 화학식 II를 갖는 예시적인 2차 아민은, 이들로 제한되는 것은 아니지만, 디-이소-프로필아민, 디-이소-부틸아민, 디-sec-부틸아민, 이소-프로필메틸아민, 이소-프로필에틸아민, 사이클로헥실메틸아민, 사이클로프로필에틸아민, 디사이클로프로필아민, 사이클로헥실이소프로필아민, N-메틸아닐린(페닐메틸아민), N-에틸아닐린 (페닐에틸아민), N-이소-프로필아닐린, n-부틸아닐린, N-알릴아닐린, N-에틸-m-톨루이딘, N-메틸-o-톨루이딘, N-메틸-p-톨루이딘, 4-플루오로-N-메틸아닐린, 4-클로로-N-메틸아닐린, N-사이클로헥실아닐린, 3-아닐리노프로파이오니트릴, 또는N-페닐글리시노니트릴을 포함한다.

[0080]  $\text{R}^2$  및  $\text{R}^3$ 가 연결되어 고리를 형성하는, 화학식 II를 갖는 예시적인 아민은, 이들로 제한되는 것은 아니지만, 2,6-디메틸피페리딘, 2-메틸피페리딘, 2-메틸피페리딘, 2,5-디메틸피페리딘, 2,2,6,6,-테트라메틸피페리딘, 3-메틸인돌, 2-메틸인돌, 인돌, 페하이드로퀴놀린, 8-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린, 3-인돌아세토니트릴, 2-메틸인돌린, 2,3-디하이드로인돌, 5-메틸인돌린, 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린, 1,2,3,4-테트라하이드로-2-메틸퀴놀린, 1,2,3,4-테트라하이드로-6-메틸퀴놀린, 3,4-디하이드로-2H-1,4-벤족사진, 카바졸, 2,6-디메틸몰포린 및 3,5-디메틸몰포린을 포함한다.

[0081] 하기 반응식 1, 2 및 3은, 여기에 기재된 바와 같은 화학식 I을 갖는 할로겐화된 유기아미노실란을 제조하는데 사용될 수 있는 반응 도식 또는 합성 경로의 예들을 제공한다. 반응식 1, 2, 및 3에서 반응은 유기 용매와 함께 (예를 들어, 존재하에) 수행될 수 있다. 유기 용매가 사용되는 구체예에서, 적합한 유기 용매의 예들은, 이들로 제한되는 것은 아니지만, 탄화수소 예컨대 헥산, 옥탄, 톨루엔, 및 에테르 예컨대 디에틸에테르, 및 테트라하이드로푸란 (THF)을 포함한다. 이들 또는 다른 구체예에서, 반응 온도는 약 -70°C부터 만약 용매가 포함되

는 경우 사용된 용매의 끓는점까지의 범위이다. 얻어진 유기아미노실란은 진공 증류를 통해 정제될 수 있으며, 이후 용매뿐 아니라 모든 부산물이 제거된다. 반응식 1-3은 디클로로실란 또는 트리클로로실란의 반응을 사용하는 구체예이다. 부분적인 아민화 반응을 사용하는 합성 경로의 예들이 실시예 1 및 3과 같이 여기에 제공되는 반면, 금속 알킬과 함께 화학식 II를 갖는 아민의 반응을 통해 제조될 수 있는 금속 아미드를 사용하는 반응식 2는 실시예 2에 보여진다.

[0082] 반응식 1



[0083]

[0084] 반응식 2



[0085]

[0086] 반응식 3



[0087]

실리콘-함유 유전체 막 또는 코팅을 형성하는데 사용되는 방법은 증착 공정이다. 여기에 기재된 적합한 증착 공정의 예들은, 이들로 제한되는 것은 아니지만, 순환 CVD(CCVD), MOCVD(금속 유기 CVD), 열적 화학적 기상 증착, 플라즈마 강화 화학적 기상 증착("PECVD"), 고밀도 PECVD, 광자 유발 CVD, 플라즈마-광자 유발 CVD("PPECVD"), 극저온 화학적 기상 증착, 화학적 유발 기상 증착, 핫-필라멘트 화학적 기상 증착, 액체 고분자 전구체의 CVD, 초임계 유체로부터의 증착, 및 저 에너지 CVD(LECVD)를 포함한다. 어떤 구체예에서, 금속 함유 막은 원자층 증착(ALD), 플라즈마 강화 ALD(PEALD) 또는 플라즈마 강화 순환 CVD(PECCVD) 공정을 통해 증착된다. 여기에 사용된, 용어 "화학적 기상 증착 공정"은 하나 이상의 휘발성 전구체에 기판을 노출시키고, 기판 표면상에서 반응 및/또는 분해되어 원하는 증착을 생성하는 임의의 공정을 나타낸다. 여기에 사용된, 용어 "원자층 증착 공정"은, 다양한 조성물의 기판상에 막 재료를 증착하는 자기-제어(예를 들어, 각 반응 사이클에서 증착되는 막 재료의 양은 일정하다), 순차적 표면 화학을 나타낸다. 여기에 사용된 전구체, 시약 및 공급 원은 종종 "기체상"으로 기재될 수 있지만, 전구체는 직접 기화, 버블링 또는 승화를 통해 반응기 내로 비활성 기체와 함께 또는 비활성 기체 없이 운반되는 액체 또는 고체가 될 수 있음이 이해된다. 몇몇 예에서, 기화된 전구체는 플라즈마 생성기를 통과할 수 있다. 한 구체예에서, 유전체 막은 ALD 공정을 사용하여 증착된다. 다른 구체예에서, 유전체 막은 CCVD 공정을 사용하여 증착된다. 추가적인 구체예에서, 유전체 막은 열적 CVD 공정을 사용하여 증착된다. 여기서 사용된 용어 "반응기"는 반응 챔버 또는 증착 챔버를 포함하지만, 이들로 제한되는 것은 아니다.

어떤 구체예에서, 여기에 기재된 방법은, 반응기로 도입되기 이전 및/또는 동안 전구체를 분리하는 ALD 또는 CCVD 공정을 사용함에 의해 전구체의 예비-반응을 피한다. 이와 관련하여, 증착 기술 예컨대 ALD 또는 CCVD 공정이 유전체 막을 증착하는데 사용된다. 한 구체예에서, 막은 하나 이상의 실리콘-함유 전구체, 산소 공급원, 질소-함유 공급원, 또는 다른 전구체 또는 시약에 택일적으로 기판 표면을 노출시켜 ALD 공정을 통해 증착된다. 막 성장은 표면 반응의 자기-제어 컨트롤, 각 전구체 또는 시약의 펄스 길이, 및 증착 온도에 의해 진행된다. 그러나, 일단 기판의 표면이 포화되면, 막의 성장은 정지된다.

[0090] 어떤 구체예에서, 본 발명의 방법은 상술한 화학식 I을 갖는 할로겐화된 유기아미노실란 전구체 외에 하나 이상

의 추가적인 실리콘-함유 전구체 또는 비-할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 추가로 포함한다. 추가적인 실리콘-함유 전구체의 예들은, 이들로 제한되는 것은 아니지만, 유기-실리콘 화합물 예컨대 실록산(예를 들어, 헥사메틸 디실록산(HMDSO) 및 디메틸 실록산(DMSO)); 유기실란(예를 들어, 메틸실란; 디메틸실란; 비닐 트리메틸실란; 트리메틸실란; 테트라메틸실란; 에틸실란; 디실릴메탄; 2,4-디실라펜탄; 1,4-디실라부탄; 2,5-디실라헥산; 2,2-디실릴프로판; 1,3,5-트리실라사이클로헥산, 및 이들 화합물의 플로오르화 유도체; 페닐-함유 유기-실리콘 화합물(예를 들어, 디메틸페닐실란 및 디페닐메틸실란); 산소-함유 유기-실리콘 화합물, 예를 들어, 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-사이클로옥탄; 헥사메틸사이클로트리실록산; 1,3-디메틸디실록산; 1,3,5,7,9-펜타메틸사이클로펜타실록산; 헥사메톡시디실록산, 및 이들 화합물의 플로오르화 유도체를 포함한다.

[0091] 본원에 기재된 방법의 특정 일 구체예에서, 비-할로겐화된, 실리콘-함유 전구체는 하기 화학식 III을 갖는 화합물이다:



[0093] 상기 식에서,  $R^2$ 는 선형 또는 분지형의  $C_1$  내지  $C_{10}$  알킬,  $C_3$  내지  $C_{12}$  알케닐기,  $C_3$  내지  $C_{12}$  알키닐기,  $C_4$  내지  $C_{10}$  사이클릭 알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되며;  $R^3$ 는 분지형의  $C_3$  내지  $C_{10}$  알킬기,  $C_3$  내지  $C_{12}$  알케닐기,  $C_3$  내지  $C_{12}$  알키닐기,  $C_4$  내지  $C_{10}$  사이클릭 알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고, 여기서  $R^2$  및  $R^3$ 는 고리를 형성하기 위해 연결되거나  $R^2$  및  $R^3$ 는 고리를 형성하기 위해 연결되지 않는다. 화학식 III의 특정 구체예에서,  $R^2$  및  $R^3$ 는 사이클릭 또는 고리를 형성하기 위해 결합될 수 있다. 화학식 III의 다른 구체예에서,  $R^2$  및  $R^3$ 는 사이클릭 또는 고리를 형성하기 위해 결합되지 않는다. 비-할로겐화된 실리콘-함유 전구체의 예들에는 디-이소-프로필아미노실란, 디-sec-부틸아미노실란, 페닐메틸아미노실란, 및 2,6-디메틸페페리디노실란이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0094] 증착 방법에 따라, 특정 구체예들에서, 하나 이상의, 할로겐화되거나 비-할로겐화된, 실리콘-함유 전구체들이 미리 결정된 물부피(molar volume)에서, 또는 약 0.1 내지 약 1000 마이크로몰에서, 반응기 내에 도입될 수 있다. 본 구체예 또는 다른 구체예들에서, 할로겐화되거나 비-할로겐화된 유기아미노실란 전구체는 미리 결정된 기간 동안 반응기 내로 도입될 수 있다. 특정 구체예들에서, 기간의 범위는 약 0.001 내지 약 500 초이다.

[0095] 특정 구체예들에서, 본원에 기재된 방법을 사용하여 증착된 유전체 필름은 산소 공급원, 산소를 포함하는 시약 또는 전구체를 사용하여 산소의 존재 하에 형성된다. 산소 공급원은 하나 이상의 산소 공급원의 형태로 반응기 내에 도입될 수 있고/있거나 증착 방법에 사용되는 다른 전구체들에 부수적으로 존재할 수 있다. 적절한 산소 공급원 가스에는, 예를 들면, 물 ( $H_2O$ ) (예컨대, 탈이온수, 정화수, 및/또는 중류수), 산소 ( $O_2$ ), 산소 플라즈마, 오존 ( $O_3$ ), NO,  $NO_2$ , 일산화탄소 ( $CO$ ), 이산화탄소 ( $CO_2$ ) 및 이들의 조합물이 포함될 수 있다. 특정 구체예들에서, 산소 공급원은, 약 1 내지 약 2000 스퀘어 큐빅 센티미터(sccm) 또는 약 1 내지 약 1000 sccm 범위의 유량으로 반응기 내에 도입되는 산소 공급원 가스를 포함한다. 산소 공급원은 약 0.1 내지 약 100 초 범위의 시간 동안 도입될 수 있다. 일 특정 구체예에서, 산소 공급원은 10°C 또는 그 초과의 온도를 갖는 물을 포함한다. 필름이 ALD 또는 사이클릭 CVD 방법에 의해 증착되는 구체예에서, 전구체 펄스는 0.01 초 초과의 펄스 지속시간(pulse duration)을 가질 수 있고, 산소 공급원은 0.01 초 미만의 펄스 지속시간을 가질 수 있으며, 이 경우 물 펄스 지속시간은 0.01 초 미만의 펄스 지속시간을 가질 수 있다. 또 다른 구체예에서, 펄스들 사이의 퍼지 지속시간(purge duration)은 0초 만큼 낮을 수 있거나 중간에 퍼지 없이 연속적으로 펄팅된다(pulsed). 산소 공급원 또는 시약은 실리콘 전구체에 1:1 미만의 비율의 분자량(molecular amount)으로 제공되어, 적어도 일부의 탄소가 증착된 유전체 필름에 유지된다.

[0096] 특정 구체예들에서, 유전체 필름은 실리콘 및 질소를 포함한다. 이들 구체예들에서, 본원에 기재된 방법을 사용하여 증착된 유전체 필름은 질소-함유 공급원의 존재 하에 형성된다. 질소-함유 공급원은 하나 이상의 질소 공급원의 형태로 반응기 내에 도입될 수 있고/있거나 증착 방법에 사용되는 다른 전구체들에 부가적으로 존재할 수 있다. 적절한 질소-함유 공급원 가스에는, 예컨대, 암모니아, 하이드라진, 모노알킬하이드라진, 디알킬하이

드라진, 질소, 질소/수소, 암모니아 플라즈마, 질소 플라즈마, 질소/수소 플라즈마, 및 이들의 혼합물이 포함될 수 있다. 특정 구체예들에서, 질소-함유 공급원은 약 1 내지 약 2000 스퀘어 큐빅 센티미터(sccm) 또는 약 1 내지 약 1000 sccm 범위의 유량으로 반응기 내에 도입되는 암모니아 플라즈마 또는 수소/질소 플라즈마 공급원 가스를 포함한다. 질소-함유 공급원은 약 0.1 내지 약 100 초 범위의 시간 동안 도입될 수 있다. 웨일름이 ALD 또는 사이클릭 CVD 방법에 의해 증착되는 구체예에서, 전구체 펄스는 0.01 초 초파의 펄스 지속시간을 가질 수 있고, 질소-함유 공급원은 0.01 초 미만의 펄스 지속시간을 가질 수 있으며, 이 경우 물 펄스 지속시간은 0.01 초 미만의 펄스 지속시간을 가질 수 있다. 또 다른 구체예에서, 펄스를 사이의 퍼지 지속시간은 0 초 만큼 낮을 수 있거나 중간에 퍼지 없이 연속적으로 펼성된다.

본원에 개시된 증착 방법은 하나 이상의 퍼지 가스를 포함할 수 있다. 소모되지 않은 반응물 및/또는 반응 부산물을 퍼징시켜내는데 사용되는 퍼지 가스는, 전구체와 반응하지 않는 비활성 기체이다. 예시적인 퍼지 가스에는, 아르곤 (Ar), 질소 ( $N_2$ ), 헬륨 (He), 네온, 수소 ( $H_2$ ), 및 이들의 혼합물이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 특정 구체예들에서, 퍼지 가스, 예컨대 Ar은 약 0.1 내지 1000초 동안 약 10 내지 약 2000 sccm 범위의 유량으로 반응기 내에 공급되어, 반응기 내에 남아있을 수 있는 반응하지 않은 물질 및 임의의 부산물을 퍼징시킨다.

전구체, 산소 공급원, 질소-함유 공급원, 및/또는 다른 전구체들, 공급원 가스, 및/또는 시약을 공급하는 각각의 단계는 이들을 공급하는 시간을 변화시켜 결과적으로 생성되는 유전체 필름의 화학량론적 조성을 변화시킴으로써 수행될 수 있다.

반응을 유도하고 유전체 필름 또는 코팅을 기판상에 형성하기 위해, 전구체, 질소-함유 공급원, 환원제, 다른 전구체들 또는 이들의 조합물 중 하나 이상에 에너지가 적용된다. 이러한 에너지는, 열, 플라즈마, 펄스 (pulsed) 플라즈마, 헬리콘(helicon) 플라즈마, 고밀도 플라즈마, 유도 결합 플라즈마, X-선, e-빔, 광자, 원격 플라즈마 방법, 및 이들의 조합에 의해 제공될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 특정 구체예들에서, 보조 RF 주파수 공급원은 기판 표면에서 플라즈마 특징을 변경하기 위해 사용될 수 있다. 증착이 플라즈마를 포함하는 구현예에서, 플라즈마-발생 방법은 플라즈마가 반응기 내에서 직접 발생하는 직접 플라즈마-발생 방법, 또는 택일적으로는 플라즈마가 반응기의 외부에서 발생하여 반응기 내에 공급되는 원격 플라즈마-발생 방법을 포함할 수 있다.

유기아미노실란 전구체 및/또는 다른 실리콘-함유 전구체는 여러 방법으로 반응 챔버, 예컨대 CVD 또는 ALD 반응기에 전달될 수 있다. 일 구체예에서, 액체 전달 시스템이 이용될 수 있다. 택일적인 일 구체예에서, 저휘발성 물질이 용량적으로(volumetrically) 전달 (이는 전구체의 열분해 없이 재생 가능한 이동 및 증착을 유도한다)될 수 있도록, 결합된 액체 전달 및 플래시 증류 방법 유닛, 예컨대, MSP 코포레이션 (MN, 쇼어뷰)에 의해 제조된 터보 증발기(vaporizer)이 사용될 수 있다. 액체 전달 포뮬레이션에서, 본원에 기재된 전구체는 순수한(neat) 액체 형태로 전달될 수 있거나, 택일적으로는 용매 포뮬레이션 또는 이를 포함하는 조성물로 사용될 수 있다. 따라서, 특정 구체예들에서, 전구체 포뮬레이션은 기판상에 필름을 형성하기 위해 정해진 최종 사용 어플리케이션에 바람직하고 이로운 적절한 용매 성분(들)을 포함할 수 있다.

는점: 약 116°C) 및 툴루엔(끓는점: 110°C); N-메틸사이클로헥실아미노실란(끓는점: 약 171°C) 및 테칸(끓는점: 174°C)을 포함하는 조성물; N-메틸사이클로헥실아미노실란(끓는점: 약 171°C) 및 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(끓는점: 162°C)를 포함하는 조성물; N-이소-프로필사이클로헥실아미노실란(끓는점: 약 199°C) 및 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르(끓는점: 189°C)를 포함하는 조성물; N-이소-프로필사이클로헥실아미노실란(끓는점: 약 199°C) 및 벤조니트릴(끓는점: 191°C)이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0102] 또 다른 구체예에서, 화학식 (I)을 갖는 하나 이상의 유기아미노실란 전구체를 포함하는 유전체 필름을 증착하기 위한 용기(vessel)가 본원에 기재된다. 일 특정 구체예에서, 용기는 CVD 또는 ALD 공정을 위해 반응기에 하나 이상의 전구체를 전달하도록, 적절한 벨브와 맞는 하나 이상의 가압가능한 용기(바람직하게는, 스테인리스 강으로 된 용기) 및 부품(fittings)을 포함한다. 본 구체예 또는 다른 구체예들에서, 화학식 (I)의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체는 스테인리스 강으로 구성된 가압가능한 용기에 제공되며, 전구체의 순도는 대부분의 반도체 어플리케이션에 적합한 98중량% 또는 그 초과, 또는 99.5% 또는 그 초과이다. 특정 구체예들에서, 이러한 용기는 또한 전구체들을 원하는 경우 하나 이상의 추가의 전구체와 혼합하기 위한 수단을 지닐 수 있다. 본 구체예 또는 다른 구체예들에서, 용기(들)의 내용물들은 추가의 전구체와 미리 혼합될 수 있다. 택일적으로, 할로겐화된 유기아미노실란 전구체 및/또는 다른 전구체는 별도의 용기에서 또는 저장하는 동안 유기아미노실란 전구체 및 다른 전구체가 분리되게 유지시키는 분리 수단을 갖는 단일 용기에서 유지될 수 있다. 특정 구체예들에서, 용기 내의 화학식 (I)을 갖는 할로겐화된 유기아미노실란 전구체는 백필(back fill) 가스(들), 예컨대, 이에 제한되는 것은 아니지만, 질소, 헬륨과 같은 비활성 기체, 또는 이들의 조합물을 추가로 포함한다. 택일적인 구체예에서, 용기는 백필 가스를 함유하지 않는다.

[0103] 전술한 바와 같이, 할로겐화된 유기아미노실란의 순도 레벨은 신뢰할 수 있는 반도체 제조업에 있어 허용가능하도록 충분히 높다. 특정 구체예들에서, 본원에 기재된 할로겐화된 유기아미노실란 전구체는 2중량% 미만, 또는 1중량% 미만, 또는 0.5중량% 미만의 하기 불순물 중 하나 이상을 포함한다: 유리(free) 아민, 유리 할라이드 또는 할로겐 이온, 및 보다 높은 분자량의 종(species). 본원에 기재된 보다 높은 순도 레벨의 유기아미노실란은 하기 공정들 중 하나 이상을 통해 얻을 수 있다: 정제, 흡착, 및/또는 중류.

[0104] 본원에 기재된 방법의 일 구체예에서, 사이클릭 증착 공정, 예컨대 CCVD, ALD, 또는 PEALD가 사용될 수 있으며, 여기서 화학식 (I)을 갖는 할로겐화된 유기아미노실란 전구체 및 선택적으로 질소-함유 공급원, 예컨대 암모ニア, 하이드라진, 모노알킬하이드라진, 디알킬하이드라진, 질소, 질소/수소, 암모니아 플라즈마, 질소 플라즈마, 질소/수소 플라즈마로부터 선택된 하나 이상의 실리콘-함유 전구체가 사용된다.

[0105] 특정 구체예들에서, 전구체 캐니스터(canisters)로부터 반응 챔버에 연결된 가스 라인은 공정 요건들에 따른 하나 이상의 온도로 가열되며, 화학식 (I)을 갖는 할로겐화된 유기아미노실란 전구체 콘테이너는 버블링(bubbling)을 위해 하나 이상의 온도로 유지된다. 다른 구체예들에서, 화학식 (I)을 갖는 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 포함하는 용액은 직접 액체 주입을 위해 하나 이상의 온도에서 유지되는 증발기 내에 주입된다.

[0106] 아르곤 플로우 및/또는 다른 가스는 전구체 펴성하는 동안에 하나 이상의 유기아미노실란 전구체의 증기를 반응 챔버에 이동하도록 돋는 캐리어 가스로서 이용될 수 있다. 어떤 실시예에서는, 반응 챔버 프로세스 압력이 약 1 Torr이다.

[0107] 전형적인 ALD 또는 CCVD 프로세스에서, 실리콘 옥사이드 기판과 같은 기판은, 복합체가 화학적으로 기판의 표면 위에 초기에 흡착되도록 실리콘-함유 전구체에 노출된 리액션 챔버내의 히터 스테이지상에서 가열된다.

[0108] 아르곤 같은 퍼지 가스는 프로세스 챔버로부터 비흡착된 과량의 복합체를 퍼지해낸다. 충분한 퍼징 후, 질소-함유 공급원은 흡착된 표면과 반응시키기 위해 반응 챔버내로 유도될 수 있고, 뒤이어 다른 가스로 반응 생성물을 챔버에서 제거하기 위해 퍼지할 수 있다. 프로세스 사이클은 원하는 필름 두께에 이를 때까지 반복될 수 있다.

[0109] 다른 실시예에서는, 프로세스에 환원제를 사용한다. 환원제는 전형적으로는 가스 상태로 유도된다. 적합한 환원제의 예로는, 수소 가스, 수소 플라즈마, 원격 수소 플라즈마, 실란 (즉, 디에틸실란, 에틸실란, 디메틸실란, 페닐실란, 실란, 디실란, 아미노실란, 클로로실란), 보란 (즉, 보란, 디보란), 알란, 게르만(germane), 하이드라진, 암모니아, 또는 이들의 혼합물이 포함되지만 이에 제한되지 않는다. 무정형 실리콘의 흡착과 같은 특정한 일 실시예에서는, 환원제가 사용된다.

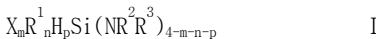
[0110] 상기 또는 다른 실시예는, 여기에 기술된 방법의 단계가 다양한 순서로 실시될 수 있고, 순차적으로 또는 동시적으로(예를 들어, 하나 이상의 다른 단계의 부분동안에) 및 이들의 임의의 조합으로 실시될 수 있는 것으로 이

해된다. 전구체 및 질소-함유 공급원 가스를 공급하는 각 단계는 그것들을 공급하기 위한 시간의 간격을 달리함으로써 유전체 필름 결과의 화학량적인 조성물이 변화되도록 실시될 수 있다.

[0111] 여기에 개시된 방법에 대한 다른 실시예에서, 실리콘 및 질소 모두를 함유하는 필름이 ALD 증착 공정을 사용하여 형성되며, 상기 방법은,

[0112] ALD 반응기에 기판을 제공하는 단계;

[0113] 하기 화학식 I로 나타내어지는 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 ALD 반응기로 도입하는 단계;



[0115] 상기 식에서, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드(halide)이고; R<sup>1</sup>은 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 독립적으로 선택되며; R<sup>2</sup>는 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되고; R<sup>3</sup>는 분지형의 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되며; m은 1 또는 2이고; n은 0, 1, 또는 2이며; p는 0, 1 또는 2이고; (m+n+p)의 합은 4 미만이며, 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 연결되어 고리를 형성하거나, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 연결되지 않는다.

[0116] 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 기판상에 화학흡착(chemisorbing)시키는 단계;

[0117] 반응하지 않은 하나 이상의 유기아미노실란 전구체를 퍼지 가스를 사용하여 퍼징시켜내는 단계;

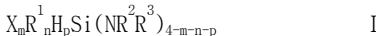
[0118] 질소-함유 공급원을 가열된 기판상의 유기아미노실란전구체에 제공하여 흡수된 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란전구체와 반응시키는 단계; 및

[0119] 선택적으로 임의의 반응하지 않은 질소-함유 공급원을 퍼징시켜내는 단계를 포함한다.

[0120] 여기에 개시된 다른 실시예에서, 유전체 필름이 ALD 증착 공정을 사용하여 형성되며, 상기 방법은,

[0121] 반응기에 기판을 제공하는 단계;

[0122] 하기 화학식 I로 나타내어지는 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 반응기로 도입하는 단계;



[0124] [상기 식에서, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드(halide)이고; R<sup>1</sup>은 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 독립적으로 선택되며; R<sup>2</sup>는 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되고; R<sup>3</sup>는 분지형의 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되며; m은 1 또는 2이고; n은 0, 1, 또는 2이며; p는 0, 1 또는 2이고; (m+n+p)의 합은 4 미만이며, 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 연결되어 고리를 형성하거나, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 연결되지 않는다];

[0125] 하나 이상의 유기아미노실란 전구체를 기판상에 화학흡착(chemisorbing)시키는 단계;

[0126] 반응하지 않은 하나 이상의 유기아미노실란 전구체를 퍼지 가스를 사용하여 퍼징시켜내는 단계;

[0127] 산소 공급원을 가열된 기판상의 유기아미노실란전구체에 제공하여 흡수된 하나 이상의 유기아미노실란전구체와 반응시키는 단계; 및

[0128] 선택적으로 임의의 반응하지 않은 산소 공급원을 퍼징시켜내는 단계를 포함한다.

[0129] 상기 단계는 여기에 기술된 방법을 한 사이클로 정의하고, 상기 사이클은 원하는 유전체 필름 두께를 얻을 때까

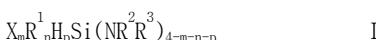
지 반복될 수 있다. 상기 또는 다른 실시예는, 여기에 기술된 방법의 단계가 다양한 순서로 실시될 수 있고, 순차적으로 또는 동시적으로(예를 들어, 하나 이상의 다른 단계의 부분 동안에) 및 이들의 임의의 조합으로 실시될 수 있는 것으로 이해된다. 전구체 및 산소 공급원을 공급하는 각 단계는 그것들을 공급하기 위한 시간의 간격을 달리함으로써, 이용가능한 실리콘과 관련하여 화학정량 미만의 산소를 항상 사용하기는 하나, 유전체 필름 결과의 화학량적인 조성물이 변화되도록 실시될 수 있다.

[0130] 다-성분 유전체필름을 위해, 실리콘-함유 전구체, 질소-함유 전구체와 같은 다른 전구체, 환원제, 또는 다른 시약으로 대체되어 반응 챔버에 도입될 수 있다.

[0131] 여기에 기술된 방법에 관한 또 다른 실시예에서, 유전체 필름은 열 CVD 프로세스를 사용하여 증착된다. 본 실시예에서, 상기 방법은,

[0132] 하나 이상의 기판을 실온에서 약 700°C의 온도 범위로 가열시켜 1 Torr 또는 그 미만의 기압에서 유지된 반응기내에 설치하는 단계;

[0133] 하기 화학식 I을 갖는 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 도입하는 단계;



[0135] [상기 식에서, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드(halide)이고; R<sup>1</sup>은 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 독립적으로 선택되며; R<sup>2</sup>는 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되며; m은 1 또는 2이고; n은 0, 1, 또는 2이며; p는 0, 1 또는 2이고; (m+n+p)의 합은 4 미만이며, 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 연결되어 고리를 형성하거나, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 연결되지 않는다.]; 및

[0136] 산소 공급원을 반응기에 제공하여, 하나 이상의 유기아미노실란 전구체와 최소한 부분적으로라도 반응시키고, 하나 또는 그 이상의 기판상에 유전체 필름을 증착시키는 단계를 포함한다. CVD 공정의 다른 실시예에서, 반응기는 상기 도입단계 동안 100 mTorr 내지 600 mTorr의 압력으로 유지된다.

[0137] 상기 단계는 여기에 기술된 방법을 한 사이클로 정의하고, 상기 사이클은 원하는 유전체 필름 두께를 얻을 때까지 반복될 수 있다. 상기 또는 다른 실시예는, 여기에 기술된 방법의 단계가 다양한 순서로 실시될 수 있고, 순차적으로 또는 동시적으로(예를 들어, 하나 이상의 다른 단계의 부분 동안에) 및 이들의 임의의 조합으로 실시될 수 있는 것으로 이해된다. 전구체 및 산소 공급원을 공급하는 각 단계는 그것들을 공급하기 위한 시간의 간격을 달리함으로써, 이용가능한 실리콘과 관련하여 화학정량 보다 적은 산소를 항상 사용하기는 하나, 유전체 필름 결과의 화학량적인 조성물이 변화되도록 실시될 수 있다.

[0138] 멀티-콤포넌트 유전체필름을 위해, 실리콘-함유 전구체, 질소-함유 전구체와 같은 다른 전구체, 산소 공급원, 환원제 및/또는 다른 리전트로 대체되어 반응 챔버에 도입될 수 있다.

[0139] 여기에 기술된 방법에 관한 또 다른 실시예에서, 유전체 필름은 열 CVD 프로세스를 사용하여 증착된다. 본 실시예에서, 상기 방법은,

[0140] 하나 이상의 기판을, 실온에서 약 700°C의 온도 범위로 가열시켜 1 Torr 또는 그 미만의 기압에서 유지된 반응기내에 설치하는 단계;

[0141] 하기 화학식 I을 갖는 하나 이상의 할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 도입하는 단계;



[0143] [상기 식에서, X는 Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 할라이드(halide)이고; R<sup>1</sup>은 선형 또는 분지형의 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub>의 알케닐기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 독립적으로 선택되며; R<sup>2</sup>는 선형 또는 분지형의 C<sub>3</sub> 내지 C<sub>10</sub> 알킬, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알케닐기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>12</sub> 알키닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>10</sub> 사이클릭 알킬기, 및 C<sub>6</sub> 내지 C<sub>10</sub> 아릴기로부터 선택되며; m은 1 또는 2이고; n은 0, 1, 또는 2이며; p는 0, 1 또는 2이고; (m+n+p)의 합은 4 미만이며, 여기서 R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 연결되어 고리를 형성하거나, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 고리를 형성하도록 연결되지 않는다.]; 및

$C_{12}$  알키닐기,  $C_4$  내지  $C_{10}$  사이클릭 알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되고;  $R^3$ 는 분지형의  $C_3$  내지  $C_{10}$  알킬기,  $C_3$  내지  $C_{12}$  알케닐기,  $C_3$  내지  $C_{12}$  알키닐기,  $C_4$  내지  $C_{10}$  사이클릭 알킬기, 및  $C_6$  내지  $C_{10}$  아릴기로부터 선택되며;  $m$ 은 1 또는 2이고;  $n$ 은 0, 1, 또는 2이며;  $p$ 는 0, 1 또는 2이고; ( $m+n+p$ )의 합은 4 미만이며, 여기서  $R^2$  및  $R^3$ 는 연결되어 고리를 형성하거나,  $R^2$  및  $R^3$ 는 고리를 형성하도록 연결되지 않는다.]; 및

[0144] 질소-함유 공급원을 반응기에 제공하여, 하나 이상의 유기아미노실란 전구체와 최소한 부분적으로라도 반응시키고, 하나 또는 그 이상의 기판상에 유전체 필름을 증작시키는 단계를 포함한다. CVD 공정의 다른 실시예에서, 반응기는 상기 도입단계 동안 100 mTorr 내지 600 mTorr의 압력으로 유지된다.

[0145] 이전에 언급한 바와 같이, 여기에 기술된 프로세스는 하나 이상의 전구체를 사용하여 필름을 증착하기 위해 사용될 수 있다. 상기 전구체는, 여기에 기술된 화학식I의 구조를 갖는 할로겐화된 유기아미노실란과 같은 전구체와, 여기에 기술된 화학식 III의 구조를 갖는 할로겐화 되지 않은 유기아미노실란과 같은 추가적인 전구체, 여기에 기술된 것과 같은 실리콘-함유전구체 및/또는 클로로실란(예를 들어, 모노클로로실란(MCS), 디클로로실란(DCS), 트리클로로실란 또는 테트라클로로실란이 있으나, 이에 한정되지 않음) 및/또는 알킬클로로실란(예를 들어, 메틸클로로실란, 에틸클로로실란, 메틸디클로로실란, 에틸디클로로실란이 있으나, 이에 한정되지 않음). 본 실시예에서는, 하나 또는 그 이상의 전구체가 제 1 전구체, 제 2전구체, 제 3 전구체 등 사용된 다른 전구체의 수에 기하여 기술되어 있다. 상기 프로세스는, 예를 들어, 사이클릭 화학적 기상 증착 또는 원자층 증착에 이용될 수 있다. 본 또는 다른 실시예에서, 상기 전구체는 다양한 방법(예: 1) 제 1 전구체 도입; b) 퍼지; c) 제 2 전구체 도입; d) 퍼지; e) 제 3 전구체 도입; f) 퍼지, 등, 또는 이 대신 a) 제 1전구체 도입; b) 퍼지; c) 제 2 전구체 도입; d) 퍼지; e) 제 2 전구체 도입; 등)으로 도입될 수 있다. 일 실시예에서, 실리콘 옥사이드 필름, 또는 실리콘, 카본 및 옥사이드 필름을 증착하는, 하기의 단계를 포함하는 프로세스가를 제공된다.

[0146] a) 제 1 전구체로부터 생성된 증기를 가열된 기판과 접촉시켜, 가열된 기판상의 제 1 전구체를 화학적으로 흡착하는 단계;

[0147] b) 임의의 미흡착된 전구체를 퍼징시켜내는 단계;

[0148] c) 가열된 기판상에 산소 공급원을 도입하여 흡착된 제 1 전구체와 반응시키는 단계;

[0149] d) 임의의 반응하지 않은 산소 공급원을 퍼징시켜내는 단계;

[0150] e) 제 1 전구체와 다른 제 2 전구체로 부터 발생한 증기를 가열된 기판에 접촉하여 가열된 기판상의 제 2 전구체를 화학적으로 흡착하는 단계;

[0151] f) 임의의 미흡착된 전구체를 퍼징시켜내는 단계;

[0152] g) 가열된 기판상의 산소 공급원을 도입하여 흡착된 제 1 및 제 2 전구체와 반응시키는 단계; 및

[0153] h) 임의의 반응하지 않은 산소 공급원을 퍼징시켜내는 단계;

[0154] 상기 a) 내지 h) 단계는, 원하는 두께에 도달할 때까지 반복될 수 있다.

[0155] 여기에 기술된 프로세스에 대한 또 다른 실시예에서, 실리콘 니트라이드 또는 실리콘 카보니트라이드 필름을 증착하는, 하기의 단계를 포함하는 프로세스를 제공된다.

[0156] a) 제 1 전구체로부터 생성된 증기를 가열된 기판과 접촉시켜, 가열된 기판상의 제 1 전구체를 화학적으로 흡착하는 단계;

[0157] b) 임의의 미흡착된 전구체를 퍼징시켜내는 단계;

[0158] c) 가열된 기판상에 질소 공급원을 도입하여 흡착된 제 1 전구체와 반응시키는 단계;

[0159] d) 임의의 반응하지 않은 질소 공급원을 퍼징시켜내는 단계;

[0160] e) 제 1 전구체와 다른 제 2 전구체로 부터 발생한 증기를 가열된 기판에 접촉하여 가열된 기판상의 제 2 전구체를 화학적으로 흡착하는 단계;

[0161] f) 임의의 미흡착된 전구체를 퍼징시켜내는 단계;

[0162] g) 가열된 기판상의 질소 공급원을 도입하여 흡착된 제 1 및 제 2 전구체와 반응시키는 단계; 및

- [0163] h) 임의의 반응하지 않은 질소 공급원을 펴징시켜내는 단계;
- [0164] 상기 a) 내지 h) 단계는, 원하는 두께에 도달할 때까지 반복될 수 있다.
- [0165] 또 다른 실시예로, 여기서 기술하고 있는 것은, 사이클릭 화학적 기상 증착(CCVD) 또는 원자층 증착(ALD) 기술(예로는, 플라즈마 강화 ALD (PEALD) 또는 플라즈마 강화 CCVD (PECCVD) 공정이 있으나, 이에 제한되지 않음)을 채용하여 실리콘-함유 필름을 증착하는 방법이다. 이러한 구체예에서는, 증착 온도가 상대적으로 높거나, 또는 약 500°C 내지 800°C로하여, 특정한 반도체 어플리케이션에 요구되는 필름 성질의 사양을 조절할 수 있다. 특정 일 구체예에서, 상기 방법은 하기의 화학식 I의 할로겐화된 유기아미노실란으로부터 발생된 증기를 가열된 기판에 접촉하여, 가열된 기판상의 전구체에 화학적으로 흡착시키는 단계; 임의의 미흡착된 전구체를 펴징시켜내는 단계; 환원제를 도입하여 흡착된 전구체를 환원시키는 단계; 및 임의의 반응하지 않은 환원제를 펴징시켜내는 단계를 포함한다.
- [0166] 특정한 구체예에서, 여기에 기술된 화학식 I을 갖는 할로겐화된 유기아미노실란 전구체는 또한, 금속 함유 필름(예를 들면, 금속 옥사이드 필름 또는 금속 니트라이드 필름, 그러나 이에 한정되지 않음)을 위한 도판트(dopant)로 사용되어 질 수 있다. 이러한 구체예에서, 금속 함유 필름은 여기 기술된 금속 알콕시드, 금속 아미드, 또는 휘발성의 유기금속성 전구체를 사용하는 방법과 같은, ALD 또는 CVD 공정을 사용하여 흡착된다. 본원에 기술된 방법과 함께 사용되어 질 수 있는 적합한 금속 알콕시드 전구체의 예로는, 3 내지 6 그룹 금속 알콕시드, 알콕시기와, 사이클로펜타디에닐 리간드로 치환된 알킬기 모두를 갖는 3 내지 6 그룹 금속복합체, 알콕시기와, 디케톤화된 리간드로 치환된 알킬기 모두를 갖는 3 내지 6 그룹 금속복합체를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 여기 개시된 방법과 함께 사용될 수 있는 적합한 금속 아미드 전구체의 예로, 테트라키스(디메틸아미노)지르코니움(TDMAZ), 테트라키스(디에틸아미노)지르코니움(TDEAZ), 테트라키스(에틸메틸아미노)지르코니움(TEMAZ), 테트라키스(디메틸아미노)하프니움(TDMAH), 테트라키스(디에틸아미노)하프니움(TDEAH), 및 테트라키스(에틸메틸아미노)하프니움(TEMAH), 테트라키스(디메틸아미노)티타니움(TDMAT), 테트라키스(디에틸아미노)티타니움(TDEAT), 테트라키스(에틸메틸아미노)티타니움(TEMAT), 3차-부틸아미노 트리(디에틸아미노)탄탈룸 (TBTDET), 3차-부틸아미노트리(디메틸아미노)탄탈룸(TBTDMT), 3차-부틸아미노트리(에틸메틸아미노)탄탈룸(TBTEMT), 에틸이미노트리(디에틸아미노)탄탈룸(EITDET), 에틸이미노트리(디메틸아미노)탄탈룸(EITDMT), 에틸이미노트리(에틸메틸아미노)탄탈룸(EITEMT), 3차-아밀이미노트리(디메틸아미노)탄탈룸(TAIMAT), 3차아밀이미노트리(디에틸아미노)탄탈룸, 비스(3차부틸이미노)비스(디메틸아미노)텅스텐(BTBMW), 비스(3차부틸이미노)비스(디에틸아미노)텅스텐, 비스(3차부틸이미노)비스(에틸메틸아미노)텅스텐, 및 이들의 조합물을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 여기 개시된 방법과 함께 사용될 수 있는 적합한 유기금속성 전구체의 예로, 사이클로펜타디에닐화된 3그룹 금속 또는 사이클로펜타디에닐화된 알킬이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 여기서, 3 내지 6 그룹 금속의 바람직한 예로는 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 한정되지 않는다. 다른 휘발성의 유기금속성 전구체는 무제한의 트리에틸알루미늄(TEA), 트리메틸알루미늄(TMA)와 같은 금속 알킬 전구체를 포함하지만 이에 한정되지 않는다.
- [0167] 특정 구체예에서, 할로겐화된 유기아미노실란은 스펀-온, 딥 코트, 에어로졸, 잉크젯, 스크린 프린팅 또는 스프레이 어플리케이션과 같은 리퀴드-베이스 증착 또는 필름 형성 방법에 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 실리콘 필름이 리퀴드-베이스 증착을 통해 형성되는 구체예에서, 합성 필름은 그중에서도, 실리카 공급원으로서 화학식I을 갖는 할로겐화된 유기아미노실란과 같은, 하나 이상의 실리콘-함유 전구체 및 촉매 및 물을 포함하는 조성물로부터 형성된다. 상기 조성물은 용매 및 계면활성제를 더 포함할 수 있다. 간단하게는, 조성물을 기판상에 분산시키고, 용매 및 물을 증발시키는 것으로 필름을 형성할 수 있다. 계면활성제, 남아있는 용매 및 물은 코팅된 기판을 하나 또는 그 이상의 에너지 공급원에 한동안 실리콘-함유 필름이 생산되기에 충분하도록 노출시킴으로서 일반적으로 제거된다. 어떤 경우에는 필름을 예열하여서, 실리카 공급원의 가수분해가 실질적으로 이루어지고, 크로스링킹 프로세스가 계속되며, 필름으로부터 (남아있다면) 남아있는 임의의 용매를 날려보낼 수 있다.
- [0168] 상기 화학식 I을 갖는 할로겐화된 유기아미노실란외에, 실리카 공급원의 다른 예로서, 포어(pore)를 형성하는 물질이 제거됨에 따라 Si-H 결합을 형성하는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0169] 상기 공급원의 또 다른 예로서, 비-가수분해성 화학적 방법이 예를 들어, Hay et al., "Synthesis of Organic-Inorganic Hybrids via the Non-hydrolytic Sol-Gel Proess", Chem. Mater., 13, 3396-3403 (2001) 또는 Hay, et al., "A Versatile Route to Organically-Modified 실리카s and Porous 실리카s via the Non-Hydrolytic

Sol-Gel Process", J. Mater. Chem., 10, 1811-1818 (2000)의 참고자료에서 발견된다.

[0170] 상기 실리카 공급원의 또 다른 예로, 콜로이드성 실리카, 암모니아로 훈증된 실리카, 또는 규산 시작 물질을 포함할 수 있다.

[0171] 실리카 공급원의 또 다른 예로, 하이드로겐 실세스퀴옥산(HSQ, HSiO<sub>1.5</sub>) 및 메틸 실세스퀴옥산(MSQ, RSiO<sub>1.5</sub> 여기서 R은 메틸기)과 같은 실세스퀴옥산을 포함한다.

[0172] 특정한 구체예에서, 실리카 공급원은 가수분해 및 축합 결과물로서 혼합물에 첨가될 수 있다. 실리카 공급원의 가수분해 및 축합은 물 및 촉매를 용매에 첨가하고, 실리카 공급원을 한번에, 간헐적으로 또는 연속적으로 첨가함으로써 발생하며, 일반적으로 -30 내지 100°C의 범위, 바람직하게는 20 내지 100°C 범위의 온도에서 0 내지 24 시간 동안 혼합물을 교반하면서 실리카 공급원 가수분해 및 축합반응을 일으킨다. 상기 조성물은 각각의 제조 단계에서 용매를 이용하여 희석 또는 농축을 수행함으로써 원하는 고체 함량을 제공하도록 조절될 수 있다. 또한, 실리카 공급원은 가수분해시 아세트산을 발생시키는 화합물일 수 있다.

[0173] 실리카 공급원의 가수분해 및 축합은 필름의 형성 동안 임의의 시점에서, 즉, 혼합물을 추가하기 전에, 혼합물을 추가한 후에, 하나 이상의 에너지 공급원에 노출시키기 이전에, 및/또는 노출시키는 동안 등에 발생할 수 있다. 예컨대, 특정 구체예에서, 하나 이상의 실리카 공급원은 용기 내에서 용매, 물, 및 계면활성제와 결합되며, 촉매는 용기 내에 서서히 첨가되어 혼합된다. 혼합물에의 여러 상이한 첨가 순서가 본 발명의 의도를 벗어나지 않고도 사용될 수 있음이 구상된다.

[0174] 본 발명에 적합한 촉매는 물의 존재 하에 실리카 공급으로부터의 치환체의 가수분해 및/또는 Si-O-Si 브릿지를 형성하기 위한 두 개의 실리카 공급원의 축합의 촉매작용을 할 수 있는 임의의 유기 또는 무기 산 또는 염기를 포함한다. 촉매는 유기 염기, 예컨대 이에 제한되는 것은 아니지만 4차 암모늄염 및 수산화물(hydroxides), 예컨대 암모늄 또는 테트라메틸암모늄, 아민, 예컨대 1차, 2차, 및 3차 아민, 및 아민 옥사이드일 수 있다. 촉매는 또한 산, 예컨대 이에 제한되는 것은 아니지만, 질산, 말레산, 옥살산, 아세트산, 포름산, 글리콜산, 글리옥산, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 바람직한 구체예들에서, 촉매는 질산을 포함한다.

[0175] 본 발명에 사용하기에 적합한 용매는 시약에 가용성(solubility)을 나타내는 임의의 용매를 포함할 수 있다. 용매는, 예컨대, 알코올 용매, 케톤 용매, 아미드 용매, 또는 에스터 용매일 수 있다. 특정 구체예들에서, 용매는 초임계 유체, 예컨대 이산화탄소, 플루오로카본, 6불화 유황(sulfur hexafluoride), 알칸, 및 다른 적합한 다-성분 혼합물을 등일 수 있다. 특정 구체예들에서, 본 발명에 사용되는 하나 또는 그 초과의 용매들은 상대적으로 낮은 끓는점, 즉 160°C 미만의 끓는점을 가진다. 이러한 용매는 THF, 아세톤, 1,4-디옥산, 1,3-디옥소란, 에틸아세테이트 및 메틸에틸케톤을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 본 발명에 사용될 수 있고, 160°C 이상의 끓는점을 갖는 다른 용매는 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸 피롤리돈, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 글리세롤 및 유도체, 나프탈렌 및 치환체들, 무수 아세트산, 프로포오닉 산 및 무수 프로포오닉 산, 디메틸술폰 벤조페논, 디페닐 술폰, 폐놀, m-크레솔, 디메틸 술록시드, 디페닐 에테르, 테르페닐 등을 포함한다. 바람직한 용매는, 프로필렌 글리콜 프로필에테르(PGPE), 3-헵타놀, 2-메틸-1-펜타놀, 5-메틸-2-헥산올, 3-헥산올, 2-헵타노, 2-헥산올, 2,3-디메틸-3-펜타놀, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르 (PGBE), 1-부톡시-2-프로판올, 2-메틸-3-펜타놀, 2-메톡시에틸 아세테이트, 2-부톡시에탄올, 2-에톡시에틸 아세토아세테이트, 1-펜타놀, 및 프로필렌 글리콜 메틸에테르. 이보다 더 바람직한 용매로는, 락테이트, 피루비아이트 및 디올을 포함한다. 더 바람직한 용매는 EP 1,127,929에 기재된 용매를 포함한다. 상기 예시된 용매는 단독 또는 둘 이상의 용매를 혼합하여 사용될 수 있다.

[0176] 특정 구체예들에서, 조성물 내의 시약들이 반응하여 기판상에 축합된 유동성 필름을 형성한다. 이러한 필름은 캡을 유전체 물질로 채우기 위해 캡 내로 흐른다. 필름은 그 다음 열 어닐(thermal anneal), 자외선(UV) 노출, 마이크로파 노출, 또는 산화 플라즈마에의 노출을 포함한, 여러 기술들 중 하나 이상에 의해 고체 유전체 물질로 전환된다. 특정 구체예들에 따르면, 필름은 전구체를 가교(cross-linking)시켜 고체 물질을 생성하고/거나 수소(--H), 하이드록실(--OH) 또는 물(H<sub>2</sub>O) 그룹들을 제거하는 것을 포함하는 (다만, 이에 제한되는 것은 아니다) 메커니즘에 의해 고체 물질로 전환된다. 특정 구체예에서, 필름을 변환하기 위해 유도결합 플라즈마가 사용된다.

[0177] 특정 구체예들에서, 결과적으로 생성된 유전체 필름 또는 코팅은 증착후(post-deposition) 처리, 예컨대 이에 제한되는 것은 아니지만, 플라즈마 처리, 화학적 처리, 자외선 노출, 전자빔 노출, 및/또는 필름의 하나 이상의

성질에 영향을 주는 다른 처리에 노출될 수 있다.

[0178] 특정 구체예들에서, 본원에 기재된 유전체 필름은 6 또는 그 미만의 유전상수를 갖는다. 본 구체예 또는 다른 구체예들에서, 필름의 유전상수는 약 5 또는 그 미만, 약 4 또는 그 미만, 또는 약 3.5 또는 그 미만일 수 있다. 그러나, 다른 유전상수(예컨대 이보다 높거나 낮은 유전상수)를 갖는 필름이 필름의 원하는 최종 용도에 따라 형성될 수 있음이 구상된다. 일 구체예에서, 본원에 기재된 공정 및 유기아미노실란 전구체를 사용하여 형성된 실리콘 함유 또는 유전체 필름은 포뮬레이션  $Si_xO_yC_zN_vH_w$ 를 가지며, 예컨대, XPS 또는 다른 수단에 의해 측정했을 때, 여기서 Si은 약 10% 내지 약 40%의 범위이고; O는 약 0% 내지 약 65%의 범위이며; 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 범위이며; H는 약 0% 내지 약 50%의 범위의 원자 퍼센트 중량이며, 여기서  $x+y+z+v+w=100$  원자 중량 퍼센트이다. 그러나, 상이한 포뮬레이션을 갖는 유전체 또는 실리콘-함유 필름의 다른 구체예들이 본원에 기재된 할로겐화된 유기아미노실란 전구체를 사용하여 제조될 수 있다.

[0179] 전술한 바와 같이, 본원에 기재된 방법은 기판의 적어도 일부 상에 실리콘-함유 필름을 증착시키는데 사용될 수 있다. 적합한 기판의 예들에는 실리콘,  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$ , OSG, FSG, 실리콘 카바이드, 수소첨가된 실리콘 카바이드, 실리콘 니트라이드, 수소첨가된 실리콘 니트라이드, 실리콘 카보니트라이드, 수소첨가된 실리콘 카보니트라이드, 보로니트라이드, 반사 방지(antireflective) 코팅, 포토레지스트, 유기 중합체, 다공성 유기 및 무기 물질, 금속, 예컨대 구리 및 알루미늄, 및 확산 배리어 층, 예컨대 이에 제한되는 것은 아니지만  $TiN$ ,  $Ti(C)N$ ,  $TaN$ ,  $Ta(C)N$ ,  $Ta$ ,  $W$ , 또는  $WN$ 이 포함되지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 필름은 여러 그 다음 가공 단계들, 예컨대, 화학 기계적 평탄화(CMP) 및 이방성 에칭 공정(anisotropic etching processes)과 양립 가능하다.

[0180] 증착된 필름은, 이에 제한되는 것은 아니지만, 컴퓨터 칩, 광학 소자, 자기 정보 축적(magnetic information storages), 지지 물질 또는 기판상의 코팅, 마이크로전자기계 시스템(MEMS), 나노전자기계 시스템, 박막 트랜지스터(TFT), 및 액정 디스플레이(LCD)를 포함한 적용을 갖는다.

[0181] 하기 청구항들에서, 문자들은 청구된 단계들(예컨대 (a), (b), 및 (c))을 식별하기 위해 사용되었다. 이러한 문자들은, 이러한 순서가 청구항 내에 특별히 재인용되지 않는 한, 그리고 이러한 순서가 청구항 내에 특별히 재인용되는 정도로만, 방법 단계들을 나타내기 위한 목적으로 사용된 것이지 수행되는 청구된 단계들의 순서를 가리키기 위한 의도가 아니다.

[0182] 하기 예들은 본원에 기재된 할로겐화된 유기아미노실란 전구체들뿐만 아니라 본원에 기재된 증착된 실리콘-함유 필름의 제조 방법을 예시하는 것이며, 이를 임의의 방법으로 제한하고자 하는 것은 아니다.

### 도면의 간단한 설명

[0183] 도 1은 실시예 3에 기재된 2,6-디메틸피페리디노클로로실란의 질량 분광학 (MS) 스펙트럼을 제공한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0184] 실시예 1: 2,6-디메틸피페리디노클로로실란의 합성

[0185] 교반기 및 적하관(additional funnel)이 장착된 2000mL의 목이 3개인 둥근 바닥 플라스크(3-necked round bottom flask)에, 헥산 1000mL를 첨가시켰다. 플라스크에 드라이 아이스 IPA 냉각조를 사용하여 -20°C로 냉각시키고, 디클로로실란 101 g (1.0 mol)을 헥산에 농축 및 용해시켰다. 교반하면서, 2,6-디메틸피페리딘 113 g (1.0 mol) 및 트리에틸아민 111g (1.1 mol)의 혼합물을 한방울씩 플라스크에 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 반응혼합물을 -20 °C에서 1시간동안 교반한 후, 실온으로 상승하도록 두었다.  $HCl \cdot Et_3N$ 의 염 부산물인 침전이 공기중의 습기와 반응하지 않도록 질소로 배기(purging)한 글로브 백에서 진공여과기로 제거시켰다. 여과액 위의 GC/MS 분석기로 분자 이온 질량(molecular ion mass) 177을 나타내고, 매스 프래그먼트(mass fragment)  $M-CH_3$  질량 162에 의해 뒷받침되는, 수득물 2,6-디메틸피페리디노클로로실란을 확인하였다. 용매 헥산은 중류하여 제거하고, 수득물을 진공여과기로 분리하였다. 끓는점은 10Torr(torr)에서 60°C였다. 수득율은 66% 이었다.

[0186] 실시예 2: 2,6-디메틸피페리디노클로로실란의 대체 합성 방법

[0187] THF 50mL에 시스-2,6-디메틸피페리딘 7.55g (66.68mmol)을 -78°C에서 용해시킨 용액에 n-부틸리튬(n-butyllithium)/헥산 2.5M 용액 28.00mL (70.02mmol)를 한방울씩 첨가하였다. 침전을 진행시키고, 반응 혼합물

을 교반하면서 실온으로 가온시켰다. 한 시간 후 이 혼합물을  $-40^{\circ}\text{C}$ 에서 자일렌 30mL 및 헥산 70mL에 디클로로실란 6.74g (66.68mmol)을 용해시킨 용액에 한 방울씩 첨가하여 옅은 회색의 침전을 형성시켰다. 반응 혼합물을 16시간동안 교반하고, 끝난 후에는 형성된 고형물로부터 옮겨서 주변 압력에서 증류시켜 휘발물을 제거하였다. 기대 생성물은 27%의 수득율로 분리하였다. MS 분석기를 통해 생성물이 2,6-디메틸피페리디노클로로실란으로 확인한다.

[0188] 실시예 3: 2,6-디메틸피페리디노클로로실란의 합성

[0189] 2,6-디메틸피페리디노클로로실란의 합성은 헥산 용액 70 중량%에 2,6-디메틸피페리딘, 트리에틸아민, 트리클로로실란을 1: 1: 1의 몰비로 혼합함으로써 생성하였다. 과량의 트리클로로실란이 비스((2,6-디메틸피페린도)클로로실란의 형성을 방지하기 위해 필요하다.  $\text{HCl} \cdot \text{Et}_3\text{N}$ 의 염 부산물인 침전이 공기중의 습기와 반응하지 않도록 질소로 배기한 글로브 백에서 진공여과기로 제거시켰다. 여과액 위의 GC/MS 분석기(도 1에 도시됨)로 생성물 2,6-디메틸피페리디노클로로실란이 생성되었음을 확인하고, 질량 결과는 211, 매스 프래그먼트(mass fragment)  $\text{M-CH}_3$  질량 196에 의해 뒷받침된다. 진공 여과후, 헥산의 총양은 1 단계 단순 증류에 의해 제거시키고, 2단계 진공 증류 기술을 사용하여, 생성물을 수집하였다. 진공 증류로 결정되는 끓는점은 18 Torr에서  $93^{\circ}\text{C}$ , 5Torr에서  $66^{\circ}\text{C}$ 였다. 수득율은 64%이었다.

[0190] 실시예 4: 실리콘-함유 필름의 원자층 증착

[0191] 실리콘-함유 필름의 원자층 증착은 다음의 전구체: 2,6-디메틸피페리디노클로로실란을 사용함으로써 유도되었다. 증착은 실험실 규모의 ALD 프로세싱 툴상에서 실시되었다. 모든 가스(예를 들면, 퍼지 및 리액턴트 가스 또는 전구체 및 산소 공급원)는 증착 존에 들어가기 전에  $100^{\circ}\text{C}$ 로 예열시켰다. 가수 및 전구체 플로우율은 고속 액츄에이션을 갖는 ALD 다이아프램 밸브로 조절시켰다. 증착에 사용된 기판은 샘플 홀더위에 부착된 열전대를 갖고 기판온도를 확인하기 위한 12 인치 실리콘 스트립스였다. 증착은 산소 공급원으로서 오존을 사용하여 실시하였고, 증착의 프로세스 파라미터는 표2에 제공되어 있다.

[0192] 표 2: 오존으로 실리콘 함유 필름의 원자층 증착 공정

단계 a)	6초	챔버 배출	<100mT	전구체 투여를 위해 반응기 준비
단계 b) 가변적		할로겐화된 유기아미노실란 전구체 투여		투여 동안 일반적으로 <1Torr의 반응기 압력
단계 c)	6초	반응기의 질소 퍼지	Flow 1.5 slpm $\text{N}_2$	반응기로부터 반응하지 않은 화학물질 퍼지시켜냄
단계 d)	6초	챔버 배출	<100mT	유기아미노실란 전구체 투여를 위해 반응기 준비
단계 e)	2초	오존 투여		오존을 18-20중량%의 포스트 제너레이터에서, $P=<8\text{T}$

[0193] [0194] 단계 b) 내지 e)는 원하는 두께에 도달할 때까지 반복하였다. 결과적으로 생성된 실리콘-함유 필름은 증착 속도 및 굴절률(refractive index)을 특징으로 한다. 필름의 두께 및 굴절률은 FilmTek 2000SE 엘립소미터(ellipsometer)를 사용하여, 필름으로부터 미리 정해진(pre-set) 물리적 모델(예컨대, Lorentz Oscillator 모델)로의 반사 데이터를 맞게 함으로써 측정하였다. 필름 조성은 X-선 광전자 분광법(XPS) 기술을 사용하여 분석하였다. X-선 광전자 분광법 실험은 다중 채널 플레이트(MCD) 및 집속 Al 단색 X-선 공급원을 갖춘 PHI 5000VersaProbe Spectrometer 상에서 수행하였다. 필름 조성은 우발적인 탄소 신호를 제거하기 위해 필름 내에서  $100\text{\AA}$ 에서 측정하였다. 측정된 필름 조성에서 수소는 제외되었으며(이는 수소가 XPS로 감지되지 않기 때문이다), 100%로 정규화시켰다.

[0195] X-선 반사측정법(XRR)은 필름 밀도를 측정하기 위해 모든 샘플들 상에서 수행하였다. 샘플들을 0.001의 스텝 크기 및 1s/step의 카운트 시간(count time)을 사용하여  $0.2 \leq 2 \leq 0.65$  범위에 걸쳐 스캔하였다. 데이터는 Si으로 정의된 기판 및 실리콘 옥사이드로서의 필름이 있는 2-층(two-layer) 모델을 사용하여 분석하였다.

[0196] 실리콘 옥사이드 필름을 표 III에 요약되어 있는 바와 같이 1초(one second) 전구체 투여량으로 150 내지 300°C의 다양한 기판 온도에서 2,6-디메틸페페리디노클로로실란을 사용하여 형성하였다:

[0197] 표 III. 2,6-디메틸페페리디노클로로실란에 대한 공정 파라미터 및 결과 요약

번호	웨이퍼 온도 (Celcius)	전구체 투여량 (seconds)	증착 속도 (Å/cycle)
1	50	1	0.15
2	150	1	0.22
3	300	1	0.55

[0198] 실리콘 옥사이드 필름을 표 IV에 요약되어 있는 바와 같이 다양한 전구체 투여량으로 300°C의 기판 온도에서 2,6-디메틸페페리디노클로로실란을 사용하여 형성하였다:

[0200] 표 IV: 2,6-디메틸페페리디노클로로실란의 공정 파라미터 및 결과 요약

번호	웨이퍼 온도 (Celcius)	전구체 투여량 (seconds)	증착 속도 (Å/cycle)	굴절률
1	300	0.5	0.43	1.46
2	300	1	0.55	1.49
3	300	2	0.60	1.48
4	300	4	0.50	1.51

[0201] [0202] 실리콘 옥사이드 증착은 전구체 투여량의 증가에 따른 증착 속도 포화를 보여주며, 이는 자가 제한적 원자층 증착(ALD)과 같은 거동을 증명한다. X-선 포토스펙트로스코피(XPS)로 측정했을 때, 증착된 필름은 33 at.%의 Si 및 67 at.%의 O를 지닌다. 필름에서 탄소, 질소 및 염소는 검출되지 않았다. 필름 밀도는 1.9 ± 0.05 g/cc였다.

도면

도면1

