

明 細 書

発明の名称：

硫黄含有シロキサン、前記硫黄含有シロキサンを含むシリコン含有膜形成用の組成物、硫黄含有シロキサンの製造方法、シリコン含有膜、及びシリコン含有膜の製造方法

技術分野

[0001] 本開示の技術分野は、硫黄含有シロキサン、及び当該化合物を含むシリコン含有膜形成用の組成物に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製作において、シリコン含有薄膜は、様々な蒸着工程によりシリコン膜、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、シリコン炭窒化膜、及びシリコンオキシ窒化膜等の種々の形態の薄膜に製造されており、様々な分野で応用されている。中でもシリコン酸化膜及びシリコン窒化膜は、非常に優れた遮断特性及び耐酸化性を有するため、装置の製作において絶縁膜、金属間誘電物質、シード層、スペーサー、ハードマスク、トレンチアイソレーション、拡散防止膜、エッチング停止層、及び保護膜層として機能する。

[0003] 近年は素子の微細化、アスペクト比の増加、及び素子材料の多様化に伴い、均一な膜形成が可能な原子層堆積（ALD）法で成膜する技術が要求されている。また、近年は不純物が少なく電気特性に優れた高品質な膜の需要がある。高品質な膜を形成するための解決策の一つとして、500℃以上の高温で成膜する方法が注目されている。しかしながら、従来の成膜材料では高温で分解し、原子層堆積（ALD）法での成膜が困難となる場合が多い。分解が生じると成膜の自己制御が難しいため、均一な膜の形成が困難となり、微細化などに伴う高アスペクト比の成膜が実現できない可能性がある。このため、高温条件でも分解せずALD法で成膜できる材料が求められている。

[0004] 従来の成膜材料の一例として、特許文献1では原子層堆積（ALD）法で、シリコン源としてアミノシラン化合物であるビスジエチルアミノシラン（

BDEAS)を用いることにより、均一なシリコン酸化膜を形成する方法が提案されている。

[0005] 特許文献2ではシリコン源としてアミノシラン化合物である2-ジメチルアミノ-2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサンを使用することにより、原子層堆積(ALD)法で均一なシリコン酸化膜を高い堆積速度で形成する方法が提案されている。

[0006] また、特許文献3では原子層堆積(ALD)法で、シリコン源としてアミノシラン化合物であるジメチルアミノトリメチルシラン(DMATMS)を用いることにより、均一なシリコン酸化膜を高温で形成する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特表2008-533731

特許文献2：特開2018-154615

特許文献3：特開2020-038978

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1に記載のビスジエチルアミノシランは200～400℃で、特許文献2に記載の2-ジメチルアミノ-2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサンは100～300℃でそれぞれALD法にてシリコン酸化膜を形成可能であるが、その温度範囲は低温であり、500℃以上のような高温で成膜する場合は成膜材料が分解して均一に成膜できない恐れがある。また、特許文献3に記載のジメチルアミノトリメチルシランは、特許文献1に記載のビスジエチルアミノシランや特許文献2に記載の2-ジメチルアミノ-2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサンよりも高温である500～650℃でALD法にてシリコン酸化膜を形成可能であるが、高温条件が未だ十分であるとは言い難く、さらに成膜速度が

0.12 nm/サイクル程度と低速であるため、生産コストの点からも懸念がある。

[0009] 本開示は、このような事情の下で考え出されたものであって、シリコン含有膜の形成において、高温条件でも原子層堆積（ALD）法による成膜が可能な新規シリコン前駆体を提供することを主たる課題とする。

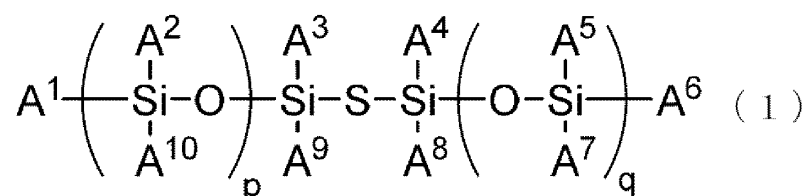
課題を解決するための手段

[0010] 従来、Si原子に対してアミノ基が結合したアミノシラン化合物をシリコン含有膜形成用の前駆体とすることが一般的であったが、本発明者らは鋭意検討の結果、所望の効果をを得るためにはSi原子に対して硫黄原子が結合したチオシラン化合物をシリコン含有膜前駆体として用いることが有用であることを見出した。特に、シロキサン構造（-Si-O-Si-）のSi原子に対して硫黄原子が結合した特定の化合物をシリコン前駆体とすることで、高温条件を含む広い温度領域で原子層堆積（ALD）法による膜形成が実現できることを見出し、本開示を完成させるに至った。

[0011] 本開示における実施形態の一例は次のとおりである。

[0012] [項1]

下式（1）：



[式（1）中、

$A^1 \sim A^{10}$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、有機基、ハロゲン、O、Si、R^a、R^b、R^cで表されるシロキシ基、又はNR^d、R^eで表されるアミノ基であり、ただし、 A^1 と A^3 は一体として酸素原子であってシロキサン環を形成してもよく、 A^4 と A^6 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成してもよく；

$R^{a\sim e}$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は有機基であり、 R^d と R^e は互いに結合して環を形成してもよく；

p 及び q はそれぞれ独立して1～5の整数である。]

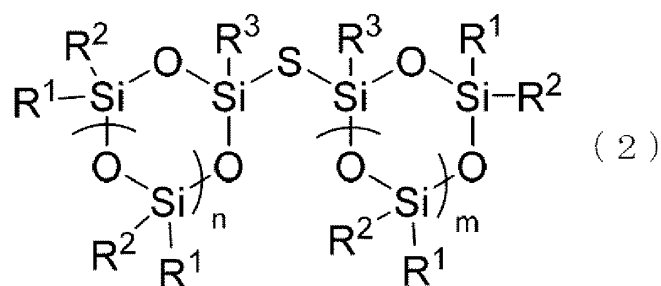
で表される硫黄含有シロキサン。

[項2]

A^1 と A^3 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成し、かつ、 A^4 と A^6 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成する、項1に記載の硫黄含有シロキサン。

[項3]

下式(2)



[式(2)中、

$R^{1\sim3}$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～10の一価の脂肪族炭化水素基であり；

n 及び m はそれぞれ独立して1～4の整数である。]

で表される、項1又は2に記載の硫黄含有シロキサン。

[項4]

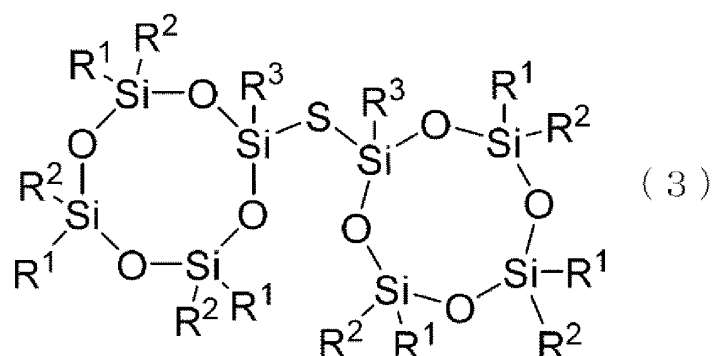
分子量が1000以下である、項1～3のいずれか一項に記載の硫黄含有シロキサン。

[項5]

前記硫黄含有シロキサンの炭素数は50以下である、項1～4のいずれか一項に記載の硫黄含有シロキサン。

[項6]

下式 (3) :



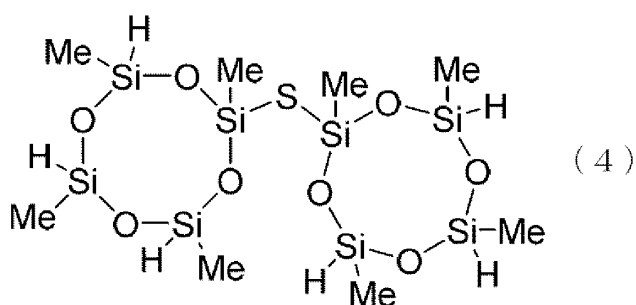
[式 (3) 中、

R¹~³は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数 1 ~ 10 の一価の脂肪族炭化水素基である。]

で表される、項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の硫黄含有シロキサン。

[項 7]

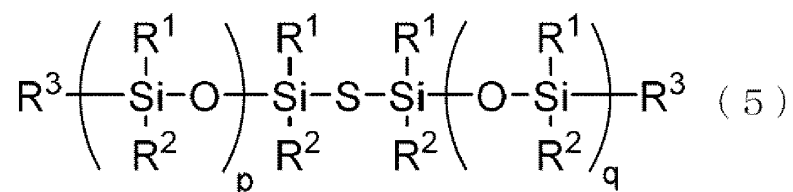
下式 (4) :



で表される、ビス (2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサニル) スルフィドである、項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の硫黄含有シロキサン。

[項 8]

下式 (5) :



[式(5)中、

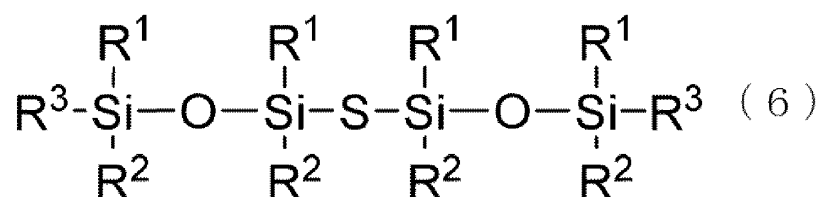
$R^1 \sim R^3$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～10の一価の脂肪族炭化水素基であり；

p 及び q はそれぞれ独立して1～5の整数である。]

で表される、項1～7のいずれか一項に記載の硫黄含有シロキサン。

[項9]

下式(6)：



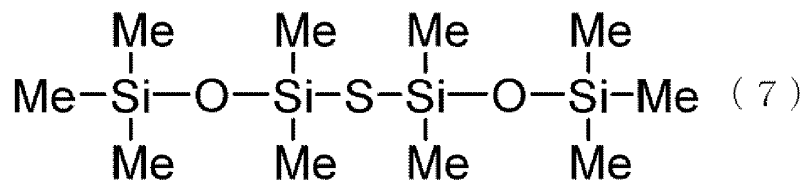
[式(6)中、

$R^1 \sim R^3$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～10の一価の脂肪族炭化水素基である。]

で表される、項1～8のいずれか一項に記載の硫黄含有シロキサン。

[項10]

下式(7)：



で表される、ビス(1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン-3-イル)スルフィドである、項1～9のいずれか一項に記載の硫黄含有シロキ

サン。

[項 1 1]

項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載の前記硫黄含有シロキサンを含む、シリコン含有膜の前駆体。

[項 1 2]

前記シリコン含有膜が化学気相成長により形成される、項 1 1 に記載の前駆体。

[項 1 3]

前記シリコン含有膜が原子層堆積法により形成される、項 1 1 又は 1 2 に記載の前駆体。

[項 1 4]

項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載の前記硫黄含有シロキサンを含む、シリコン含有膜形成用の組成物。

[項 1 5]

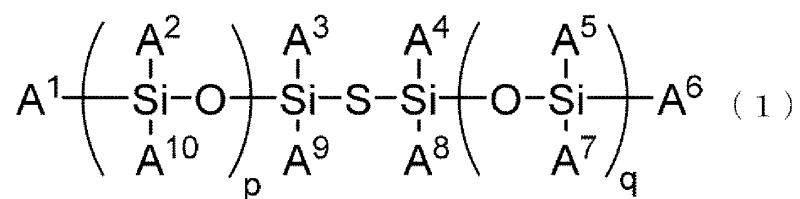
前記シリコン含有膜が化学気相成長により形成される、項 1 4 に記載の組成物。

[項 1 6]

前記シリコン含有膜が原子層堆積法により形成される、項 1 4 又は 1 5 に記載の組成物。

[項 1 7]

下式 (1) :



[式 (1) 中、

$A^1 \sim A^{10}$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、有機基、ハロゲン、 $\text{O} - \text{Si} - \text{R}^a - \text{R}^b - \text{R}^c$ で表されるシロキシ基、又は $\text{N} - \text{R}^d - \text{R}^e$ で表されるアミノ基であ

り、ただし、 A^1 と A^3 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成してもよく、 A^4 と A^6 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成してもよく；

$R^a \sim e$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は有機基であり、 R^d と R^e は互いに結合して環を形成してもよく；

p 及び q はそれぞれ独立して1～5の整数である。]

で表される硫黄含有シロキサンの製造方法であって、

(a) 原料シロキサンから前記硫黄含有シロキサンを合成する工程；及び

(b) 蒸留により前記硫黄含有シロキサンを単離する蒸留工程

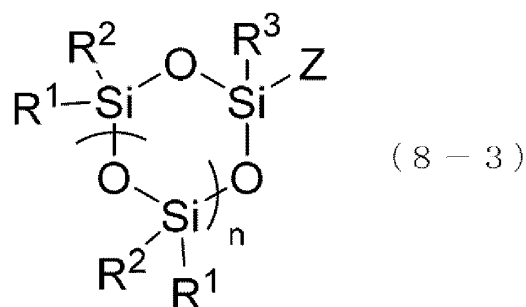
を含む、硫黄含有シロキサンの製造方法。

[項18]

工程(a)において、前記原料シロキサンと硫化剤とを反応させて前記硫黄含有シロキサンを合成する、項17に記載の硫黄含有シロキサンの製造方法。

[項19]

前記原料シロキサンが下式(8-3)：



[式(8-3)中、

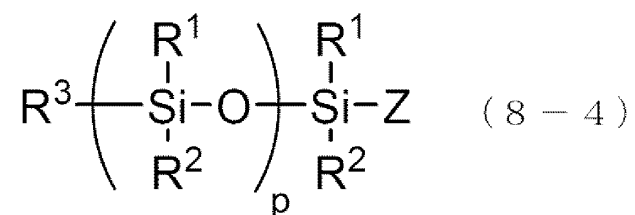
$R^1 \sim 3$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～10の一価の脂肪族炭化水素基であり；

Zはハロゲン又は水素原子であり；

nは1～4の整数である。]

で表される化合物、又は

下式（８－４）：



〔式（８－４）中、

$R^1 \sim R^3$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、炭素数１～１０の一価の脂肪族炭化水素基であり、

Z はハロゲン又は水素原子であり；

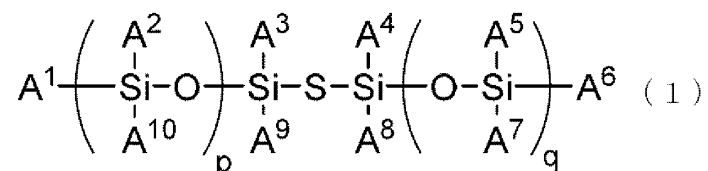
p は１～５の整数である。〕

で表される化合物

である、項１７又は１８に記載の硫黄含有シロキサンの製造方法。

〔項２０〕

下式（１）：



〔式（１）中、

$A^1 \sim A^{10}$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、有機基、ハロゲン、 O
 $SiR^aR^bR^c$ で表されるシロキシ基、又は NR^dR^e で表されるアミノ基であり、ただし、 A^1 と A^3 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成してもよく、 A^4 と A^6 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成してもよく；

$R^a \sim R^e$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は有機基であり、 R^d
と R^e は互いに結合して環を形成してもよく；

p 及び q はそれぞれ独立して１～５の整数である。〕

で表される硫黄含有シロキサンを用いる、シリコン含有膜の製造方法。

発明の効果

[0013] 本開示によれば、硫黄原子を有するシロキサン化合物をシリコン前駆体として使用することで、高温条件を含む広い温度領域においてALD法により均一で良質な膜を形成することが出来る。従って、本開示の方法によれば、高温条件でも均一で膜特性に優れた成膜が可能となるため、高性能な半導体デバイスを作製することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本開示の実施例1における製造方法により得られたビス(2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサニル)スルフィドの ^1H -NMRチャートを示す。

[図2]本開示の実施例2及び4並びに比較例1及び2及び3における基板温度と堆積速度の関係を示す。

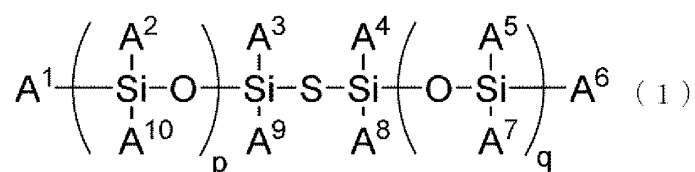
[図3]本開示の実施例3における製造方法により得られたビス(1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン-3-イル)スルフィドの ^1H -NMRチャートを示す。

発明を実施するための形態

[0015] <硫黄含有シロキサン>

本開示における硫黄含有シロキサンは、下式(1)：

下式(1)：



[式(1)中、

$\text{A}^1 \sim \text{A}^{10}$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、有機基、ハロゲン、 O
 $\text{Si}^{\text{a}}\text{R}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{R}^{\text{c}}$ で表されるシロキシ基、又は $\text{NR}^{\text{d}}\text{R}^{\text{e}}$ で表されるアミノ基であり、ただし、 A^1 と A^3 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成してもよく、 A^4 と A^6 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成

してもよく；

$R^{a\sim e}$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は有機基であり、 R^d と R^e は互いに結合して環を形成してもよく；

p 及び q はそれぞれ独立して1～5の整数である。]

で表される硫黄含有シロキサンであってよい。本開示における硫黄含有シロキサンには、式(1)において $A^{1\sim 7}$ 及び A^{10} がメチル基かつ A^8 及び A^9 がトリメチルシロキシ基かつ p 及び q が1である化合物は含まれなくてもよい。

[0016] $A^{1\sim 10}$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、有機基、ハロゲン、 $OSiR^aR^bR^c$ で表されるシロキシ基、又は NR^dR^e で表されるアミノ基である。ただし、 A^1 と A^3 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成してもよく（すなわち、 $-A^1-A^3-$ が $-O-$ であってよく）、 A^4 と A^6 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成してもよい（すなわち、 $-A^4-A^6-$ が $-O-$ であってよい）。 A^1 と A^3 および A^4 と A^6 のいずれか一方が環状シロキサンを形成してもよい。

[0017] 全ての $A^{1\sim 10}$ のうち水素原子以外の基（例えば有機基、特に一価の脂肪族炭化水素基）の数の比率は、0%以上、10%以上、30%以上、50%以上、又は70%以上であってよく、例えば50%以上、例えば100%である。全ての $A^{1\sim 10}$ のうち水素原子以外の基（例えば有機基、特に一価の脂肪族炭化水素基）の数の比率は、90%以下、70%以下、50%以下、30%以下、又は0であってよい。各 $-Si$ が0個又は少なくとも1個（1個、2個、又は3個）の水素原子以外の基（例えば有機基、特に一価の脂肪族炭化水素基）を有していてもよい。

[0018] 全ての $A^{1\sim 10}$ の少なくとも1つ（例えば、1個以上、2個以上）が水素原子であってよい。例えば、各 $-SiA^2A^{10}O-$ における A^2 及び A^{10} の少なくとも一方（例えば、一方又は両方）は水素原子であってよく、かつ、各 $-SiA^5A^7O-$ における A^5 及び A^7 の少なくとも一方（例えば、一方又は両方）は水素原子であってよい。例えば、各 S_i が少なくとも一の水素原子と

結合していてもよい。

- [0019] A^2 及び A^{10} のそれぞれは互いに同一又は異なってもよく、 A^5 及び A^7 のそれぞれは互いに同一又は異なってもよい。 $A^{1\sim10}$ のそれぞれは互いに同一又は異なってもよい。 A^2 、 A^5 及び $A^{7\sim10}$ のそれぞれは互いに同一又は異なってもよい。
- [0020] $A^{1\sim10}$ の有機基は脂肪族基又は芳香族基であってよく、好ましくは脂肪族基（例えば脂肪族炭化水素基）である。 $A^{1\sim10}$ の有機基はヘテロ元素含有基又は炭化水素基であってよく、好ましくは炭化水素基（例えば脂肪族炭化水素基）である。 $A^{1\sim10}$ の有機基は、直鎖状、分岐鎖状、又は環状であってよく、好ましくは直鎖状である。 $A^{1\sim10}$ の有機基の炭素数は 1 以上、2 以上、3 以上、5 以上、又は 7 以上であってよい。 $A^{1\sim10}$ の有機基の炭素数は 20 以下、15 以下、10 以下、5 以下、又は 3 以下であってよく、好ましくは 5 以下である。
- [0021] $OSiR^aR^bR^c$ 又は NR^dR^e における $R^{a\sim e}$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は有機基である。 R^d と R^e は互いに結合して環を形成してもよい。
- [0022] $R^{a\sim e}$ の有機基は脂肪族基又は芳香族基であってよく、好ましくは脂肪族基（例えば脂肪族炭化水素基）である。 $A^{1\sim10}$ の有機基はヘテロ元素含有基又は炭化水素基であってよく、好ましくは炭化水素基（例えば脂肪族炭化水素基）である。 $R^{a\sim e}$ の有機基は、直鎖状、分岐鎖状、又は環状であってよく、好ましくは直鎖状である。 $R^{a\sim e}$ の有機基の炭素数は 1 以上、2 以上、又は 3 以上、5 以上、又は 7 以上であってよい。 $R^{a\sim e}$ の有機基の炭素数は 20 以下、15 以下、10 以下、5 以下、又は 3 以下であってよく、好ましくは 5 以下である。
- [0023] 例えば、 $A^{1\sim10}$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル又はデカニル）、炭素数 2 ～ 10 のア

ルケニル基（例えば、ビニル又は2-プロペニル）、炭素数2～10のアルキニル基（例えば、エチニル又はプロピニル）、炭素数3～10のシクロアルキル基（例えば、シクロペンチル又はシクロブチル）、炭素数4～10のアリール基（例えば、シクロペンタジエニル又はフェニル）、ハロゲン（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子等）、 $\text{OSiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ で表されるシロキシ基（例えば、トリメチルシロキシ又はジメチルシロキシ）又は NR^dR^e で表されるアミノ基（例えば、メチルアミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、ジプロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ピロリジノ又はピペリジノ）であってよく、好ましくは水素原子又は炭素数1～3のアルキル基（メチル、エチル、プロピル又はイソプロピル）である。 A^1 と A^3 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成してもよく、 A^4 と A^6 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成してもよい。 $\text{A}^1\sim\text{A}^{10}$ における炭化水素基のそれぞれは独立して分岐鎖状又は直鎖状であってよく、好ましくは直鎖状である。

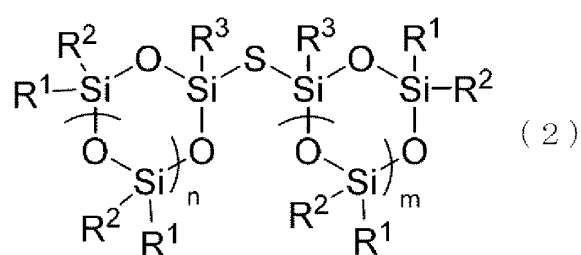
- [0024] 式（1）におけるp及びqはそれぞれ1～5から選択される整数であり、例えば、 $(p, q) = (1, 1)$ 、 $(2, 2)$ 、 $(3, 3)$ 、 $(4, 4)$ 、 $(5, 5)$ 、 $(1, 2)$ 、 $(4, 5)$ である。
- [0025] 硫黄含有シロキサンの分子量は200以上、250以上、300以上、又は350以上であってよい。硫黄含有シロキサンの分子量は1000以下、900以下、800以下、又は700以下であってよく、好ましくは700以下である。
- [0026] 硫黄含有シロキサンの炭素数は0以上、1以上、5以上、10以上、15以上、20以上、25以上、又は30以上であってよい。硫黄含有シロキサンの炭素数は50以下、45以下、40以下、35以下、30以下、又は25以下であってよい。
- [0027] 一分子中に多数の $\text{Si}-\text{O}$ 構造が存在する方が、シリコン酸化膜を形成する上では構成元素が膜組成と類似しているため、膜特性の観点から好ましい

。また、詳細な理由は不明であるが、S i - S 構造が存在する方が、高温条件における膜形成方法の観点から好ましい。一方で、成膜性の観点や蒸気圧制御の観点からいうと、分子サイズも重要である。本願発明者らは鋭意検討を重ねた結果、上記で特定したような適度なS i - O 構造の数及び適度な分子量を有する硫黄含有シロキサンにより良好な効果を奏し得ることを見出した。

[0028] [環状シロキサン]

本開示における硫黄含有シロキサンは環状シロキサンであってよい。例えば、本開示における硫黄含有シロキサンはビス（シクロトリシロキサニル）スルフィド化合物、ビス（シクロテトラシロキサニル）スルフィド化合物、ビス（シクロペンタシロキサニル）スルフィド化合物、ビス（シクロヘキサシロキサニル）スルフィド化合物、（シクロトリシロキサニル）チオシクロテトラシロキサン化合物、（シクロトリシロキサニル）チオシクロペンタシロキサン化合物、（シクロトリシロキサニル）チオシクロヘキサシロキサン化合物、（シクロテトラシロキサニル）チオシクロペンタシロキサン化合物、（シクロテトラシロキサニル）チオシクロヘキサシロキサン化合物または（シクロペンタシロキサニル）チオシクロヘキサシロキサン化合物であってよい。

[0029] 本開示における硫黄含有シロキサンは、特に、下式（2）：



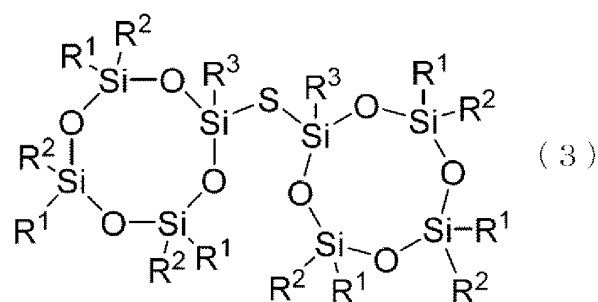
[式（2）中、

R¹~³は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1~10の一価の脂肪族炭化水素基であり；

n 及び m はそれぞれ独立して1~4の整数である。]

で表される環状シロキサンである硫黄含有シロキサンであってよい。

- [0030] 式(2)において、 $R^{1\sim3}$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～10の一価の脂肪族炭化水素基（例えば炭素数1～10のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル又はデカニル）、炭素数2～10のアルケニル基（例えば、ビニル又は2-プロペニル）、炭素数2～10のアルキニル基（例えば、エチニル又はプロピニル）であり、好ましくは水素原子又は炭素数1～3のアルキル基（メチル、エチル、プロピル又はイソプロピル））である。 $R^{1\sim3}$ における炭化水素基は各出現においてそれぞれ独立して分岐鎖状又は直鎖状であってよく、好ましくは直鎖状である。
- [0031] 式(2)において、全ての $R^{1\sim3}$ のうち水素原子以外の基（一価の脂肪族炭化水素基）の数の比率は、0%以上、10%以上、30%以上、50%以上、又は70%以上であってよく、例えば50%以上、例えば100%である。全ての $R^{1\sim3}$ のうち水素原子以外の基（一価の脂肪族炭化水素基）の数の比率は、90%以下、70%以下、50%以下、30%以下、又は0であってよい。各 $-Si$ が0個又は1個以上（例えば1個、又は2個）の水素原子以外の基（一価の脂肪族炭化水素基）を有していてもよい。
- [0032] 式(2)において、硫黄含有シロキサンにおいて、全ての R^1 及び R^2 の少なくとも1つ（例えば、1個以上、2個以上）が水素原子であってよい。各 $-SiR^1R^2O-$ における R^1 及び R^2 の少なくとも一方（例えば、一方又は両方）は水素原子であってよい。
- [0033] 式(2)において、 R^1 及び R^2 のそれぞれは互いに同一又は異なってもよく、 $R^{1\sim3}$ のそれぞれは互いに同一又は異なってもよい。
- [0034] また、式(2)における n 及び m は1～4から選択される整数であり、例えば $n=m=2$ である。 p 、 q 、 n 及び m が上記範囲にあることで、成膜性に優れ得る。例えば、硫黄含有シロキサンは、 n 及び m が2であって、下式(3)：



[式 (3) 中、

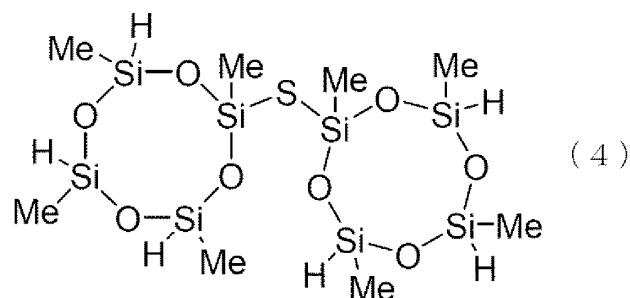
R¹~³は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1~10の一価の脂肪族炭化水素基である。]

で表される化合物であってよい。

[0035] 環状シロキササンである硫黄含有シロキササンの例としては、ビス(シクロトリシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 6-トリメチルシクロトリシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 6-トリエチルシクロトリシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 4, 6, 6-ペンタメチルシクロトリシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 4, 6, 6-ペンタエチルシクロトリシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 4, 6, 6-ペンタフェニルシクロトリシロキサニル)スルフィド、ビス(シクロテトラシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 6, 8-テトラエチルシクロテトラシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-ヘプタメチルシクロテトラシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-ヘプタエチルシクロテトラシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-ヘプタフェニルシクロテトラシロキサニル)スルフィド、ビス(シクロペンタシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 6, 8, 10-ペンタメチルシクロペンタシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 6, 8, 10-ペンタエチルシクロペンタシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 4, 6, 6, 8, 8, 10, 10-ノナメチルシクロペンタシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 4, 6, 6, 8, 8, 10,

10-ノナエチルシクロペンタシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 4, 6, 6, 8, 8, 10, 10-ノナフェニルシクロペンタシロキサニル)スルフィド、ビス(シクロヘキサシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサメチルシクロヘキサシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサエチルシクロヘキサシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 4, 6, 6, 8, 8, 10, 10, 12, 12-ウンデカメチルシクロヘキサシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 4, 6, 6, 8, 8, 10, 10, 12, 12-ウンデカエチルシクロヘキサシロキサニル)スルフィド、ビス(2, 4, 4, 6, 6, 8, 8, 10, 10, 12, 12-ウンデカフェニルシクロヘキサシロキサニル)スルフィド、2-[(2', 4', 6'-トリメチルシクロトリシロキサニル)-2'-イル)チオ]-2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサニル、2-[(2', 4', 6'-トリメチルシクロトリシロキサニル)-2'-イル)チオ]-2, 4, 6, 8, 10-ペンタメチルシクロペンタシロキサニル、2-[(2', 4', 6'-トリメチルシクロトリシロキサニル)-2'-イル)チオ]-2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサメチルシクロヘキサシロキサニル、2-[(2', 4', 6', 8'-テトラメチルシクロテトラシロキサニル)-2'-イル)チオ]-2, 4, 6, 8, 10-ペンタメチルシクロペンタシロキサニル、2-[(2', 4', 6', 8'-テトラメチルシクロテトラシロキサニル)-2'-イル)チオ]-2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサメチルシクロヘキサシロキサニルまたは2-[(2', 4', 6', 8', 10'-ペンタメチルシクロペンタシロキサニル)-2'-イル)チオ]-2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサメチルシクロヘキサシロキサニル等が挙げられる。

[0036] 本開示における硫黄含有シロキサニルは、下式(4)：

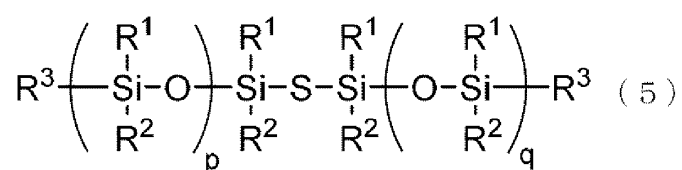


で表される、ビス（2，4，6，8－テトラメチルシクロテトラシロキサニル）スルフィドであってもよい。

[0037] [非環状シロキサン]

本開示における硫黄含有シロキサンは非環状シロキサンであってよい。例えば、本開示における硫黄含有シロキサンはビス（ジシロキサニル）スルフィド化合物、ビス（トリシロキサニル）スルフィド化合物、ビス（テトラシロキサニル）スルフィド化合物、ビス（ペンタシロキサニル）スルフィド化合物、（ジシロキサニル）チオトリシロキサン化合物、（ジシロキサニル）チオテトラシロキサン化合物、（ジシロキサニル）チオペンタシロキサン化合物、（トリシロキサニル）チオテトラシロキサン化合物、（トリシロキサニル）チオペンタシロキサン化合物、（テトラシロキサニル）チオペンタシロキサン化合物であってよい。

[0038] 本開示における硫黄含有シロキサンは、特に、下式（5）：



[式（5）中、

$R^1 \sim R^3$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～10の一価の脂肪族炭化水素基であり；

p 及び q はそれぞれ独立して1～5の整数である。]

で表される非環状シロキサンである硫黄含有シロキサンであってよい。

[0039] 式（5）において、 $R^1 \sim R^3$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、炭

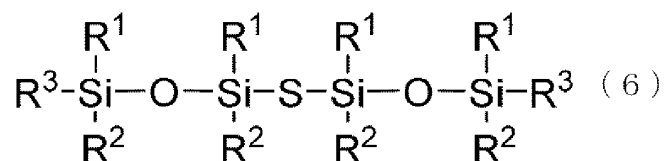
素数 1 ~ 10 の一価の脂肪族炭化水素基（例えば炭素数 1 ~ 10 のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル又はデカニル）、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基（例えば、ビニル又は2-プロペニル）、炭素数 2 ~ 10 のアルキニル基（例えば、エチニル又はプロピニル）であり、好ましくは水素原子又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基（メチル、エチル、プロピル又はイソプロピル））である。
 $R^{1\sim3}$ における炭化水素基は各出現においてそれぞれ独立して分岐鎖状又は直鎖状であってよく、好ましくは直鎖状である。

[0040] 式 (5) において、全ての $R^{1\sim3}$ のうち水素原子以外の基（一価の脂肪族炭化水素基）の数の比率は、0%以上、10%以上、30%以上、50%以上、又は70%以上であってよく、例えば50%以上、例えば100%である。全ての $R^{1\sim3}$ のうち水素原子以外の基（一価の脂肪族炭化水素基）の数の比率は、90%以下、70%以下、50%以下、30%以下、又は0であってよい。各 $-Si$ が0個又は1個以上（例えば1個、又は2個）の水素原子以外の基（一価の脂肪族炭化水素基）を有していてもよい。

[0041] 式 (5) において、硫黄含有シロキサンにおいて、全ての R^1 及び R^2 の少なくとも1つ（例えば、1個以上、2個以上）が水素原子であってよいが、硫黄含有シロキサンは一価の脂肪族炭化水素基を複数有していることが好ましい。各 $-SiR^1R^2O-$ における R^1 及び R^2 の少なくとも一方（例えば、一方又は両方）が一価の脂肪族炭化水素基であってよいし、 $R^{1\sim3}$ の全てが一価の脂肪族炭化水素基であってよい。

[0042] 式 (5) において、 R^1 及び R^2 のそれぞれは互いに同一又は異なってもよく、 $R^{1\sim3}$ のそれぞれは互いに同一又は異なってもよい。

[0043] また、式 (5) における p 及び q はそれぞれ 1 ~ 5 から選択される整数であり、例えば、 $(p, q) = (1, 1)$ 、 $(2, 2)$ 、 $(3, 3)$ 、 $(4, 4)$ 、 $(5, 5)$ 、 $(1, 2)$ 、 $(4, 5)$ である。例えば、硫黄含有シロキサンは、 p 及び q が 1 であって、下記式 (6) :



[式(6)中、

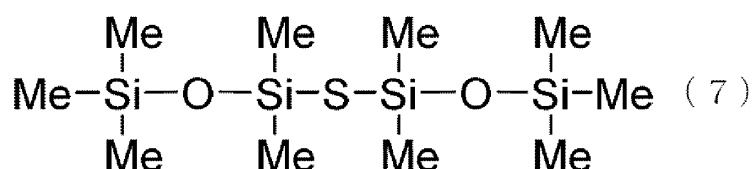
$R^{1 \sim 10}$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～10の一価の脂肪族炭化水素基である。]

で表される化合物であってよい。

[0044] 非環状シロキサンである硫黄含有シロキサンの例としては、ビス(ジシロキサニル)スルフィド、ビス(1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサニル)スルフィド、ビス(1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサニル)スルフィド、ビス(1, 1, 3, 3-テトラプロピルジシロキサニル)スルフィド、ビス(1, 1, 3, 3-テトライソプロピルジシロキサニル)スルフィド、ビス(1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサニル)スルフィド、ビス(1, 1, 1, 3, 3-ペンタエチルジシロキサニル)スルフィド、ビス(1, 1, 1, 3, 3-ペンタプロピルジシロキサニル)スルフィド、ビス(1, 1, 1, 3, 3-ペンタイソプロピルジシロキサニル)スルフィド、ビス(トリシロキサニル)スルフィド、ビス(1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサニル)スルフィド、ビス(1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチルトリシロキサニル)スルフィド、ビス(1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサプロピルトリシロキサニル)スルフィド、ビス(1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサイソプロピルトリシロキサニル)スルフィド、ビス(1, 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサニル)スルフィド、ビス(1, 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘプタエチルトリシロキサニル)スルフィド、ビス(1, 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘプタプロピルトリシロキサニル)スルフィド、ビス(1, 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘプタイソプロピルトリシロキサニル)スルフィド、(ジシロキサニル)チオトリシロキサン、(1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサニル)チオトリシロキサン、(1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサニル)チオトリシロキサ

ン、（１，１，１，３，３－ペンタメチルジシロキサニル）チオトリシロキサン、（１，１，１，３，３－ペンタエチルジシロキサニル）チオトリシロキサン、（１，１，３，３－テトラメチルジシロキサニル）チオ－１，１，３，３，５，５，５－ペンタメチルトリシロキサン、（１，１，３，３－テトラエチルジシロキサニル）チオ－１，１，３，３，５，５，５－ペンタメチルトリシロキサン、（１，１，１，３，３－ペンタメチルジシロキサニル）チオ－１，１，３，３，５，５，５－ペンタメチルトリシロキサン、（１，１，１，３，３－ペンタエチルジシロキサニル）チオ－１，１，３，３，５，５，５－ペンタメチルトリシロキサン等が挙げられる。

[0045] 本開示における硫黄含有シロキサンは、下式（７）：



で表される、ビス（１，１，１，３，３－ペンタメチルジシロキサン－３－イル）スルフィドであってもよい。

[0046] <硫黄含有シロキサンの製造方法>

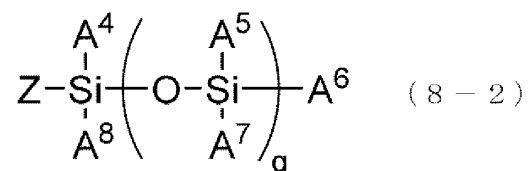
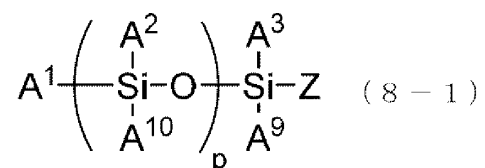
本開示における硫黄含有シロキサンの製造方法は、

（ａ）原料のシロキサンから硫黄含有シロキサンを合成する工程、及び（ｂ）蒸留により硫黄含有シロキサンを単離する蒸留工程を含む製造方法を含んでよい。

[0047] [合成工程（ａ）]

合成工程（ａ）においては、原料シロキサンを硫化剤と反応させる工程を含んでよい。

[0048] 前記原料シロキサンは下式（８－１）及び（８－２）：



[式(8-1)及び式(8-2)中、

$A^1 \sim A^{10}$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、有機基、ハロゲン、 O
 $\text{SiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ で表されるシロキシ基、又は NR^dR^e で表されるアミノ基であ
 り、ただし、 A^1 と A^3 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成
 してもよく、 A^4 と A^6 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成
 してもよく；

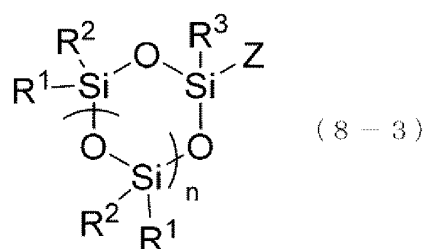
$R^a \sim R^e$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は有機基であり、 R^d
 と R^e は互いに結合して環を形成してもよく；

p 及び q はそれぞれ独立して1～5の整数であり；

Z はハロゲン又は水素原子である。]

で表される化合物であってよい。ここで、 $A^1 \sim A^{10}$ 及び p 及び q の態様は上記
 で説明したとおりである。

[0049] 前記原料シロキサンは下式(8-3)：



[式(8-3)中、

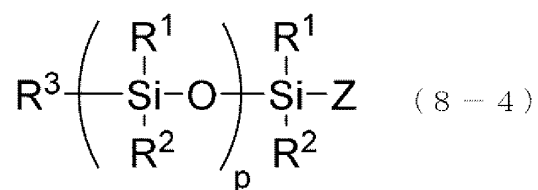
$R^1 \sim R^3$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～10の一
 価の脂肪族炭化水素基であり；

Zはハロゲン又は水素原子であり；

nは1～4の整数である。]

で表される化合物であってよい。ここで、R¹、R²、R³及びnの態様は上記で説明したとおりである。

[0050] 前記原料シロキサンは下式(8-4)：



[式(8-4)中、

R^{1~3}は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～10の一価の脂肪族炭化水素基であり、

Zはハロゲン又は水素原子であり；

pは1～5の整数である。]

で表される化合物であってよい。ここで、R^{1~3}、p及びqの態様は上記で説明したとおりである。

[0051] Zの例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、及び水素原子が挙げられる。

[0052] 原料シロキサンの分子量は100以上、150以上、200以上、又は250以上であってよい。原料シロキサンの分子量は750以下、600以下、500以下、又は400以下であってよく、好ましくは500以下である。

[0053] 原料シロキサンの炭素数は0以上、1以上、3以上、5以上、7以上、10以上、12以上、又は15以上であってよい。硫黄含有シロキサンの炭素数は30以下、25以下、20以下、15以下、又は10以下であってよい。

[0054] 前記原料シロキサンは、あらかじめ合成してから使用してもよい。例えば、Zが水素原子であるシロキサン化合物は、そのまま合成工程(a)に使用

してもよく、ハロゲン化剤を用いてZをハロゲンに置換してから合成工程（a）を実施してもよい。ハロゲン化剤はフッ素化剤、塩素化剤、臭素化剤、ヨウ素化剤であってよい。これらの中でもN-クロロスクシンイミド、N-クロロフタルイミド等の塩素化剤が好ましく用いられる。

[0055] 前記硫化剤は $-Si-Z$ におけるZを硫黄に置換可能な硫黄化合物であって、例えば硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化水素等の硫化物を用いることができる。

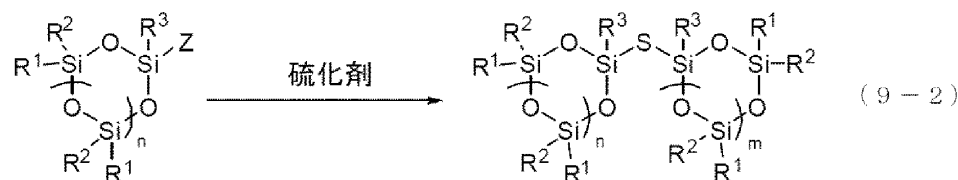
[0056] 原料シロキサン（8-1）及び（8-2）と硫化剤との反応式の例を以下に示す。

式（9-1）：



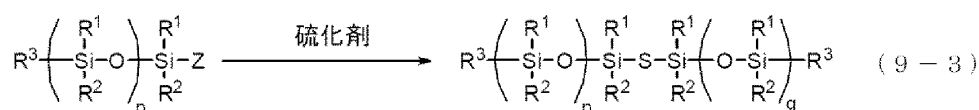
[0057] 原料シロキサン（8-3）と硫化剤との反応式の例を以下に示す。

式（9-2）：



[0058] 原料シロキサン（8-4）と硫化剤との反応式の例を以下に示す。

式（9-3）：



[0059] 工程（a）では、最初に原料シロキサンを有機溶媒に溶解させて、そこに硫化剤を加えていく方法、及び、硫化剤を有機溶媒に溶かしておき、原料シロキサンを加えていく方法のいずれでも本反応には適用可能である。

[0060] 硫化剤の使用量は、原料シロキサン1.0モルに対して、通常0.2～3.0モル、好ましくは0.4～2.0モル（例えば0.5～1.0モル）であ

る。

[0061] 反応は -20°C ～ 100°C 、好ましくは -10°C ～ 60°C の範囲で反応が行われてよい。反応時間は通常0.5～30時間の範囲である。

[0062] 本開示に用いることができる溶媒は、例えばヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカンなどの炭化水素類；ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、トリクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類及びこれらの混合物を用いることができる。これらの中でもジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)などのエーテル類が好ましく、とりわけテトラヒドロフラン(THF)が好ましく用いられる。溶媒の使用量は原料シロキサン化合物に対して、通常0.1～50倍質量である。

[0063] シロキサン、硫黄含有シロキサンの加水分解を回避するため、反応系は全て無水条件で行うことが望ましく、使用する全ての原料中の水分を全ての原料質量に対して0～5000質量ppm、好ましくは0～500質量ppmの範囲にして反応を行う。また、反応装置は加熱乾燥及び減圧、窒素やアルゴンなどの不活性ガス置換を行うことで乾燥されたものを用いることが望ましい。

[0064] 工程(a)では、副生塩などの固体が反応液中に存在する場合は、必要に応じて反応終了後に濾過を行ってよい。濾過を行う場合は、硫黄含有シロキサンの分解を抑えるために乾燥した不活性ガス下で、例えば窒素またはアルゴン下で行うことが望ましい。濾過温度は一意的に決まるものではないが、 10°C から使用溶媒の沸点まで適用可能である。好ましくは 20°C から 65°C の範囲で行うのが望ましい。

[0065] [蒸留工程(b)]

工程(b)では、蒸留、例えば減圧蒸留を行うことによって硫黄含有シロキサンが単離される。硫化剤及び有機溶媒は容易に除去され、硫黄含有シロ

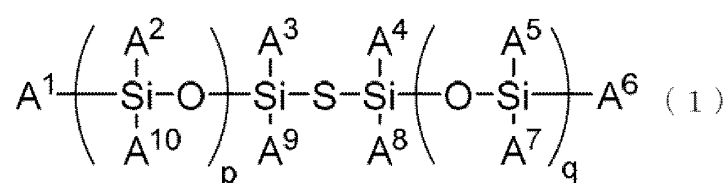
キサンを十分に高い純度で精製することができる。

[0066] <シリコン含有膜の製造方法>

本開示による硫黄含有シロキサンをシリコン含有膜の中間体として用いて、基板上にシリコン含有膜を形成することができる。本開示によるシリコン含有膜の形成方法は、化学気相成長、特に原子層堆積であってよい。より詳しくは、本開示によるシリコン含有膜の形成方法は、

(c) 基板に、下式 (1) :

下式 (1) :



[式 (1) 中、

$A^1 \sim A^{10}$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、有機基、ハロゲン、 O 、 Si 、 R^a 、 R^b 、 R^c で表されるシロキシ基、又は NR^d 、 R^e で表されるアミノ基であり、ただし、 A^1 と A^3 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成してもよく、 A^4 と A^6 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成してもよく；

$\text{R}^a \sim \text{R}^e$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は有機基であり、 R^d と R^e は互いに結合して環を形成してもよく；

p 及び q はそれぞれ独立して 1 ～ 5 の整数である。]

で表される硫黄含有シロキサンを含む硫黄含有シロキサン組成物を接触させて、基板に前記硫黄含有シロキサン組成物を吸着させる工程；

(d) 未吸着の硫黄含有シロキサン組成物および副生物をパージする工程；

(e) 前記硫黄含有シロキサン組成物が吸着した基板に反応ガスを注入することで、硫黄含有シロキサンが分解され原子層を形成する工程；および

(f) 未反応の反応ガスと副生物をパージする工程

を含む、原子層堆積法であってよい。

- [0067] 基板の温度は100～800℃で行われてよく、好ましくは100～750℃である。得られる膜特性の観点から、基板の温度は200℃以上、300℃以上、400℃以上、500℃以上、600℃以上、又は700℃以上であってよく、例えば250℃以上であり、好ましくは300℃以上、400℃以上、又は500℃以上である。なお、成膜温度は、(c)～(f)の少なくとも一工程の温度であってよく、例えば、工程(c)における硫黄含有シロキサン組成物と接触する際の基板の温度である。本開示の硫黄含有シロキサンから得られるシリコン含有膜は高温においても安定しており、本開示の硫黄含有シロキサンは高温の基板温度を採用するシリコン含有膜の製造方法においても好適に用いることができる。
- [0068] 工程(c)および工程(e)でガス注入時の圧力は0.05～100 Torr、好ましくは0.05～50 Torrである。
- [0069] 工程(e)では、反応ガスとして、Si-O結合を有する酸化シリコン膜を形成する際は酸素、オゾン、及び一酸化窒素から選択される一種以上をガスを用いることができる。Si-N結合を有する窒化シリコン膜を形成する際は窒素、アンモニア、一酸化二窒素、一酸化窒素、二酸化窒素から選択される一種以上をガスを用いることができる。
- [0070] シリコン含有膜の形成は窒素やアルゴンなどの不活性ガス置換を行った後に行うことが望ましい。すなわち、反応系内部を不活性ガス置換した後に、上記工程(c)を行うことが好ましい。
- [0071] 本開示における硫黄含有シロキサンは、ALD法によるシリコン含有膜（シリコン酸化膜、シリコン窒化膜等）の製造に好適に用いられる。本開示におけるシリコン含有膜の製造方法においては、そのALDウィンドウの下限が、300℃であってよく、好ましくは350℃である。また、本開示におけるシリコン含有膜の製造方法においては、ALDウィンドウの上限が、800℃であってよく、好ましくは750℃である。ここで、ALDウィンドウとは、一般にはシリコン含有膜前駆体化合物の蒸気化する温度とシリコン含有膜前駆体化合物の熱分解温度との間の温度範囲を指し、本願明細書にお

いてはALDウィンドウは成膜温度を横軸にとって堆積速度を縦軸にとったときに堆積速度が極大となる点から極小となる点までの温度範囲と定義することができる。

実施例

[0072] 以下に本開示を実施例により詳細に説明する。

[0073] [実施例1：ビス(2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサニル)スルフィドの合成]

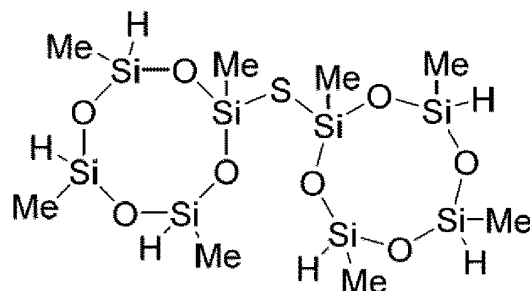
窒素置換後、温度計、冷却管、モーター攪拌機をセットした500 mLのフラスコに硫化リチウム7.7 g (0.17 mol) とテトラヒドロフラン82.1 g を添加した。室温で攪拌しながら2-クロロ-2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン72.6 g (0.26 mol) を含む溶液145.9 g を30分かけてゆっくり滴下した。滴下後、26~33℃を保持しながら23時間攪拌した。その後、窒素置換したグローブボックス内で減圧濾過により副生する塩化リチウムが主である固形物を取り除き、ビス(2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサニル)スルフィドを含むテトラヒドロフラン溶液を得た。このテトラヒドロフラン溶液を内温60~80℃で減圧蒸留することでテトラヒドロフランを除去し、さらに蒸留塔を用いて内温145℃、0.6 Torr で減圧蒸留することでビス(2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサニル)スルフィドを高純度で得た。

[0074] 蒸留後のGC分析により、96.2面積%の純度で19.0 g (収率28.1%) のビス(2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサニル)スルフィドが得られたことが確認された。得られたビス(2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサニル)スルフィドは¹H-NMRおよびGC-MSによって同定した。¹H-NMRの帰属は以下の通りである。¹H-NMRチャートは図1に示す通りである。

[0075] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0.21-0.28 (m, 18 H, [CH₃-SiH-]), δ 0.48-0.51, 6 H, [CH₃-SiS]

), δ 4.71–4.79 (m, 6H, [Si–H])

上記 ^1H -NMRおよびGC-MSの結果により、得られた硫黄含有シロキサンは、下式：



で表される、ビス（2，4，6，8－テトラメチルシクロテトラシロキサニル）スルフィドであると同定した。

[0076] [実施例2：ビス（2，4，6，8－テトラメチルシクロテトラシロキサニル）スルフィドを用いたシリコン含有膜の形成]

真空装置内にシリコン基板を設置し、100～750℃の所定温度に加熱した。実施例1で得られたビス（2，4，6，8－テトラメチルシクロテトラシロキサニル）スルフィドおよびキャリアガスを含むシロキサン組成物を0.05～100Torrの圧力で注入し、加熱したシリコン基板に吸着させた。次いで、アルゴンガスを導入することで装置内に未吸着の硫黄含有シロキサン組成物および副生物をパージした。その後、反応ガスとしてオゾンを0.05～100Torrの圧力で注入し、基板上に堆積したビス（2，4，6，8－テトラメチルシクロテトラシロキサニル）スルフィド由来の酸化シリコンの原子層を形成した。次いで、アルゴンガスを導入することで未反応のオゾンと副生物をパージした。上記のサイクルを繰り返して、酸化シリコン膜を得た。

[0077] [実施例3：ビス（1，1，1，3，3－ペンタメチルジシロキサン－3－イル）スルフィドの合成]

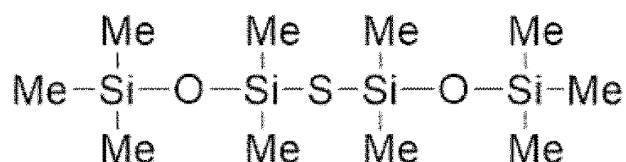
窒素置換後、温度計、冷却管、モーター攪拌機をセットした3Lのフラスコにペンタメチルジシロキサン274g（1.85モル）とテトラヒドロフ

ラン 1700 g を添加した。室温で攪拌しながら N-クロロスクシンイミド 244 g (1.83 モル) を添加した。添加後、56~59℃を保持しながら 5 時間攪拌した。その後、内温 60~80℃で減圧蒸留することでテトラヒドロフランを除去し、窒素置換したグローブボックス内で減圧濾過により副生する固形物を取り除き、クロロペンタメチルジシロキサンを含むテトラヒドロフラン溶液を得た。このテトラヒドロフラン溶液をさらに蒸留塔を用いて内温 100℃、175 Torr で減圧蒸留することで高純度のクロロペンタメチルジシロキサンを含むテトラヒドロフラン溶液を得た。続いて窒素置換後、温度計、冷却管、モーター攪拌機をセットした 300 mL のフラスコに硫化リチウム 8.7 g (0.19 モル) とテトラヒドロフラン 96 g を添加した。室温で攪拌しながら先ほど得られたクロロペンタメチルジシロキサン 56 g (0.31 モル) を含むテトラヒドロフラン溶液 68 g を 40 分かけてゆっくり滴下した。滴下後、26~33℃を保持しながら 4 時間攪拌した。その後、窒素置換したグローブボックス内で減圧濾過により副生する塩化リチウムが主である固形物を取り除き、ビス(1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン-3-イル)スルフィドを含むテトラヒドロフラン溶液を得た。このテトラヒドロフラン溶液を内温 60~80℃で減圧蒸留することでテトラヒドロフランを除去し、さらに蒸留塔を用いて内温 84℃、2.2 Torr で減圧蒸留することでビス(1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン-3-イル)スルフィドを高純度で得た。

[0078] 蒸留後の GC 分析により、98.0 面積%の純度で 27 g (収率 18%) のビス(1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン-3-イル)スルフィドが得られたことが確認された。得られたビス(2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサニル)スルフィドは $^1\text{H-NMR}$ および GC-MS によって同定した。 $^1\text{H-NMR}$ の帰属は以下の通りである。 $^1\text{H-NMR}$ チャートは図 3 に示す通りである。

[0079] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.12 (s, 18 H, $[\text{CH}_3-\text{Si}]$), δ 0.40 (s, 12 H, $[\text{CH}_3-\text{SiS}]$)

上記 $^1\text{H-NMR}$ および GC-MS の結果により、得られた硫黄含有シロキサンは、下式：



で表される、ビス（１，１，１，３，３－ペンタメチルジシロキサン－３－イル）スルフィドであると同定した。

[0080] [実施例４：ビス（１，１，１，３，３－ペンタメチルジシロキサン－３－イル）スルフィドを用いたシリコン含有膜の形成]

真空装置内にシリコン基板を設置し、 $100\sim750^\circ\text{C}$ の所定温度に加熱した。実施例３で得られたビス（１，１，１，３，３－ペンタメチルジシロキサン－３－イル）スルフィドおよびキャリアガスを含むシロキサン組成物を $0.05\sim100\text{Torr}$ の圧力で注入し、加熱したシリコン基板に吸着させた。次いで、アルゴンガスを導入することで装置内に未吸着の硫黄含有シロキサン組成物および副生物をパージした。その後、反応ガスとしてオゾンを $0.05\sim100\text{Torr}$ の圧力で注入し、基板上に堆積したビス（１，１，１，３，３－ペンタメチルジシロキサン－３－イル）スルフィド由来の酸化シリコンの原子層を形成した。次いで、アルゴンガスを導入することで未反応のオゾンと副生物をパージした。上記のサイクルを繰り返して、酸化シリコン膜を得た。

[0081] [比較例１：ビスジエチルアミノシランを用いたシリコン含有膜の形成]

真空装置内にシリコン基板を設置し、 $100\sim750^\circ\text{C}$ の所定温度に加熱した。ビスジエチルアミノシラン及びキャリアガスを含むアミノシラン組成物を $0.05\sim100\text{Torr}$ の圧力で注入し、加熱したシリコン基板に吸着させた。次いで、アルゴンガスを導入することで装置内に未吸着のアミノシラン組成物及び副生物をパージした。その後、反応ガスとしてオゾンを $0.05\sim100\text{Torr}$ の圧力で注入し、基板上に堆積したビスジエチルアミノシラン由来の酸化シリコンの原子層を形成した。次いで、アルゴンガス

を導入することで未反応のオゾンガスと副生物をパージした。上記のサイクルを繰り返して、酸化シリコン膜を得た。

[0082] [比較例 2 : 2-ジメチルアミノ-2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサンを用いたシリコン含有膜の形成]

真空装置内にシリコン基板を設置し、100～750℃の所定温度に加熱した。2-ジメチルアミノ-2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン及びキャリアガスを含むシロキサン組成物を0.05～100 Torrの圧力で注入し、加熱したシリコン基板に吸着させた。次いで、アルゴンガスを導入することで装置内に未吸着のアミノシロキサン組成物及び副生物をパージした。その後、反応ガスとしてオゾンを0.05～100 Torrの圧力で注入し、基板上に堆積した2-ジメチルアミノ-2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン由来の酸化シリコンの原子層を形成した。次いで、アルゴンガスを導入することで未反応のオゾンガスと副生物をパージした。上記のサイクルを繰り返して、酸化シリコン膜を得た。

[0083] [比較例 3 : トリエトキシー [3-(トリメトキシシリル) プロピルチオ] シランを用いたシリコン含有膜の形成]

真空装置内にシリコン基板を設置し、100～750℃の所定温度に加熱した。トリエトキシー [3-(トリメトキシシリル) プロピルチオ] シラン及びキャリアガスを含むシロキサン組成物を0.05～100 Torrの圧力で注入し、加熱したシリコン基板に吸着させた。次いで、アルゴンガスを導入することで装置内に未吸着のアミノシロキサン組成物及び副生物をパージした。その後、反応ガスとしてオゾンを0.05～100 Torrの圧力で注入し、基板上に堆積したトリエトキシー [3-(トリメトキシシリル) プロピルチオ] シラン由来の酸化シリコンの原子層を形成した。次いで、アルゴンガスを導入することで未反応のオゾンガスと副生物をパージした。上記のサイクルを繰り返して、酸化シリコン膜を得た。

[0084] 以下表 1 に具体的な蒸着方法を示した。図 2 には基板温度と堆積速度の関係を示した。図 2 の各プロットの測定において、堆積速度最大となるシロキ

サン供給時間を選択した。表2には実施例2にてALDウィンドウの最低温度及び最高温度である基板温度400℃及び725℃で50サイクル繰り返した際の堆積速度を示した。表3には実施例4にてALDウィンドウの最低温度及び最高温度である基板温度500℃及び750℃で50サイクル繰り返した際の堆積速度を示した。ここでのALDウィンドウとは図2において堆積速度が極大となる点から極小となる点までの温度領域を示す。また、表4に実施例2並びに実施例4、比較例1、2及び3についてのALDウィンドウの温度範囲をまとめる。なお、層の厚さはエリプソメータで測定した。

[0085] [表1]

原料供給	3～18秒	Arを同伴させて供給
Arパージ①	25～60秒	50～170 sccm
オゾン供給	3秒	100 sccm
Arパージ②	30～45秒	50～170 sccm

[表2]

シロキサン供給時間 (秒) (実施例2)	堆積速度 (nm/サイクル) (400℃)	堆積速度 (nm/サイクル) (725℃)
3	—	0.131
6	—	0.144
9	0.138	0.145
12	0.153	—
15	0.166	—
18	0.167	—

[表3]

シロキサン供給時間 (秒) (実施例4)	堆積速度 (nm/サイクル) (500℃)	堆積速度 (nm/サイクル) (750℃)
6	0.116	0.109
9	0.116	0.110
12	0.116	0.112

[表4]

化合物	実施例2 ビス（2，4，6，8－テトラメチルシクロテトラシロキサニル）スルフィド	比較例1 ビスジエチルアミノシラン	比較例2 2－ジメチルアミノ－2，4，6，8－テトラメチルシクロテトラシロキサン	実施例4 ビス（1，1，1，3，3－ペンタメチルジシロキサン－3－イル）スルフィド	比較例3 トリエトキシ－[3－（トリメトキシシリル）プロピルチオ］シラン
A L D ウィンドウ	4 0 0 ～ 7 2 5 ℃	2 5 0 ～ 5 5 0 ℃	3 0 0 ～ 6 5 0 ℃	5 0 0 ～ 7 5 0 ℃	5 5 0 ～ 6 0 0 ℃

[0086] 表2に示したように、実施例2にてビス（2，4，6，8－テトラメチルシクロテトラシロキサニル）スルフィド化合物由来の酸化シリコンの原子層を形成するために、ビス（2，4，6，8－テトラメチルシクロテトラシロキサニル）スルフィド組成物の供給時間を検討した。基板温度400℃では15秒以上で堆積速度が最大となり、基板温度725℃では6秒以上で堆積速度が最大となり、いずれの温度においてもA L D成膜となることを確認した。

[0087] 表3に示したように、実施例4にてビス（1，1，1，3，3－ペンタメチルジシロキサン－3－イル）スルフィド化合物由来の酸化シリコンの原子層を形成するために、ビス（1，1，1，3，3－ペンタメチルジシロキサン－3－イル）スルフィド組成物の供給時間を検討した。基板温度500℃では6秒以上で堆積速度が最大となり、基板温度750℃では6秒以上で堆積速度が最大となり、いずれの温度においてもA L D成膜となることを確認した。

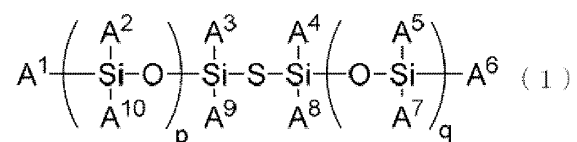
[0088] 表4及び図2に示したように、ビス（2，4，6，8－テトラメチルシクロテトラシロキサニル）スルフィド及びビス（1，1，1，3，3－ペンタメチルジシロキサン－3－イル）スルフィドは、ビスジエチルアミノシラン、2－ジメチルアミノ－2，4，6，8－テトラメチルシクロテトラシロキサン及びトリエトキシ－[3－（トリメトキシシリル）プロピルチオ］シランよりもA L D成膜が可能となる温度領域（A L Dウィンドウ）が高温側に位置することを確認した。

産業上の利用可能性

[0089] 原子堆積法を用いれば、アスペクト比が高い構造が形成された半導体基板やナノワイヤーなどにも、極薄かつ原子欠陥がない酸化シリコン膜などを形成することができる。本開示による硫黄含有シロキサンは、高温で成膜する原子堆積法に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下式（１）：



[式（１）中、

$A^1 \sim A^{10}$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、有機基、ハロゲン、 $OSiR^aR^bR^c$ で表されるシロキシ基、又は NR^dR^e で表されるアミノ基であり、ただし、 A^1 と A^3 は一体として酸素原子であってシロキサン環を形成してもよく、 A^4 と A^6 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成してもよく；

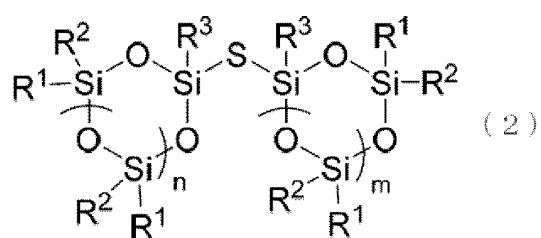
$R^a \sim R^e$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は有機基であり、 R^d と R^e は互いに結合して環を形成してもよく；

p 及び q はそれぞれ独立して１～５の整数である。]

で表される硫黄含有シロキサン。

[請求項2] A^1 と A^3 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成し、かつ、 A^4 と A^6 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成する、請求項１に記載の硫黄含有シロキサン。

[請求項3] 下式（２）



[式（２）中、

$R^1 \sim R^3$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数１～１０の一価の脂肪族炭化水素基であり；

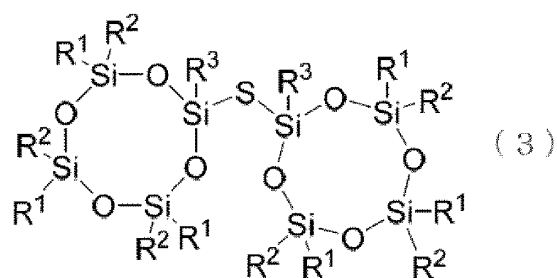
n 及び m はそれぞれ独立して１～４の整数である。]

で表される、請求項 1 又は 2 に記載の硫黄含有シロキサン。

[請求項4] 分子量が 1 0 0 0 以下である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の硫黄含有シロキサン。

[請求項5] 前記硫黄含有シロキサンの炭素数は 5 0 以下である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の硫黄含有シロキサン。

[請求項6] 下式 (3) :

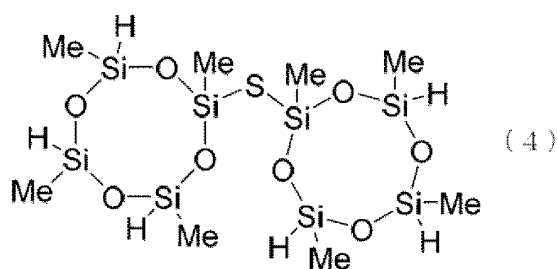


[式 (3) 中、

R¹～³は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数 1 ～ 1 0 の一価の脂肪族炭化水素基である。]

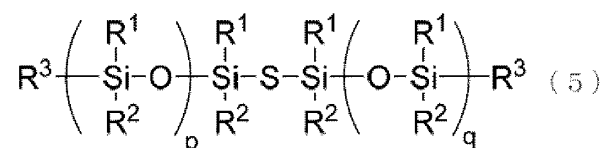
で表される、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の硫黄含有シロキサン。

[請求項7] 下式 (4) :



で表される、ビス (2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサニル) スルフィドである、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の硫黄含有シロキサン。

[請求項8] 下式 (5) :



〔式（５）中、

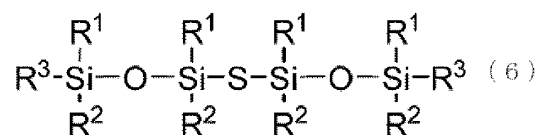
$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数１～１０の一価の脂肪族炭化水素基であり；

p 及び q はそれぞれ独立して１～５の整数である。〕

で表される、請求項１～７のいずれか一項に記載の硫黄含有シロキサン。

〔請求項９〕

下式（６）：



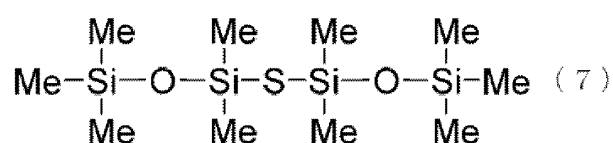
〔式（６）中、

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数１～１０の一価の脂肪族炭化水素基である。〕

で表される、請求項１～８のいずれか一項に記載の硫黄含有シロキサン。

〔請求項１０〕

下式（７）：



で表される、ビス（１，１，１，３，３－ペンタメチルジシロキサン－３－イル）スルフィドである、請求項１～９のいずれか一項に記載の硫黄含有シロキサン。

〔請求項１１〕

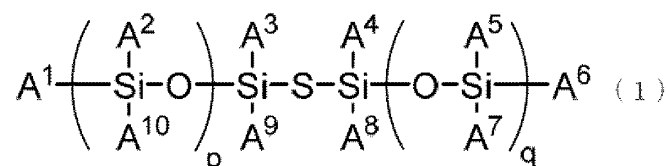
請求項１～１０のいずれか一項に記載の前記硫黄含有シロキサンを含む、シリコン含有膜の前駆体。

〔請求項１２〕

前記シリコン含有膜が化学気相成長により形成される、請求項１１に

記載の前駆体。

- [請求項13] 前記シリコン含有膜が原子層堆積法により形成される、請求項11又は12に記載の前駆体。
- [請求項14] 請求項1～10のいずれか一項に記載の前記硫黄含有シロキサンを含む、シリコン含有膜形成用の組成物。
- [請求項15] 前記シリコン含有膜が化学気相成長により形成される、請求項14に記載の組成物。
- [請求項16] 前記シリコン含有膜が原子層堆積法により形成される、請求項14又は15に記載の組成物。
- [請求項17] 下式(1)：



[式(1)中、

$A^1 \sim A^{10}$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、有機基、ハロゲン、 $\text{OSiR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ で表されるシロキシ基、又は NR^dR^e で表されるアミノ基であり、ただし、 A^1 と A^3 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成してもよく、 A^4 と A^6 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成してもよく；

$R^a \sim R^e$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は有機基であり、 R^d と R^e は互いに結合して環を形成してもよく；

p 及び q はそれぞれ独立して1～5の整数である。]

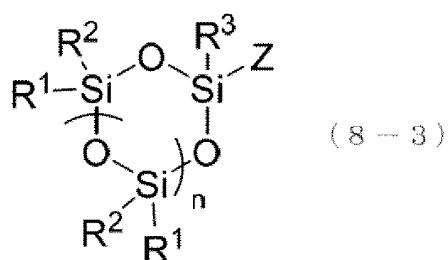
で表される硫黄含有シロキサンの製造方法であって、

(a) 原料シロキサンから前記硫黄含有シロキサンを合成する工程；
及び

(b) 蒸留により前記硫黄含有シロキサンを単離する蒸留工程
を含む、硫黄含有シロキサンの製造方法。

[請求項18] 工程（a）において、前記原料シロキサンと硫化剤とを反応させて前記硫黄含有シロキサンを合成する、請求項17に記載の硫黄含有シロキサンの製造方法。

[請求項19] 前記原料シロキサンが下式（8-3）：



[式（8-3）中、

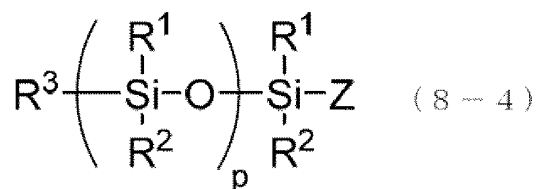
R¹~³は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は炭素数1~10の一価の脂肪族炭化水素基であり；

Zはハロゲン又は水素原子であり；

nは1~4の整数である。]

で表される化合物、又は

下式（8-4）：



[式（8-4）中、

R¹~³は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~10の一価の脂肪族炭化水素基であり、

Zはハロゲン又は水素原子であり；

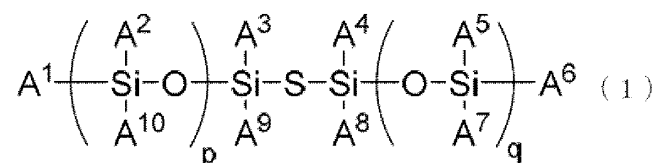
pは1~5の整数である。]

で表される化合物

である、請求項17又は18に記載の硫黄含有シロキサンの製造方法

。

[請求項20] 下式(1)：



[式(1)中、

$A^1 \sim A^{10}$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、有機基、ハロゲン、 $\text{O} \text{ Si } R^a R^b R^c$ で表されるシロキシ基、又は $\text{N} R^d R^e$ で表されるアミノ基であり、ただし、 A^1 と A^3 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成してもよく、 A^4 と A^6 は一体として酸素原子であって環状シロキサンを形成してもよく；

$R^a \sim R^e$ は各出現においてそれぞれ独立して水素原子、又は有機基であり、 R^d と R^e は互いに結合して環を形成してもよく；

p 及び q はそれぞれ独立して1～5の整数である。]

で表される硫黄含有シロキサンを用いる、シリコン含有膜の製造方法。