

明 細 書

発明の名称：

シリコン含有膜前駆体、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、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、及び当該化合物を用いるシリコン含有膜の製造方法等に関する。

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℃でそれぞれ原子層堆積(ALD)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い。

[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含有膜前駆体として利用可能なシロキサン化合物を提供することを主たる課題とする。

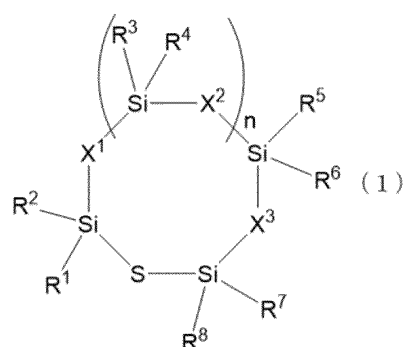
課題を解決するための手段

[0010] 従来、シリコン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（シリコン含有膜前駆体）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j得るためにはシリコン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（ $-\text{Si}-\text{O}-$ ）のシリコン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含有膜前駆体とすることで、より高温条件で原子層堆積（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。

[項 1]

式（1）：



[式（1）中、

R¹～R⁸は、各出現において独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、又は炭素数1～5のアルコキシ基であり、R¹～R⁸はそれぞれ互いに結合し環を形成してもよく、

$X^1 \sim X^3$ は、各出現において独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、
 n は0～2の整数である。]

で表される硫黄含有シロキサンを含む、シリコン含有膜前駆体。

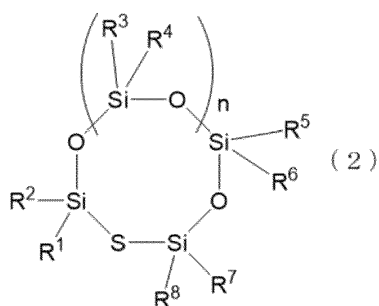
[項2]

$X^1 \sim X^3$ が酸素原子である、項1に記載のシリコン含有膜前駆体。

[項3]

前記硫黄含有シロキサンが

式(2)：



[式(2)中、

$R^1 \sim R^8$ は、各出現において独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルコキシ基であり、
 n は0～2の整数である。]

で表される、項1又は2に記載のシリコン含有膜前駆体。

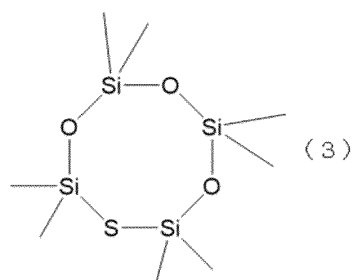
[項4]

$R^1 \sim R^8$ が、各出現において独立して、炭素数1～5のアルキル基である、
 項1～3のいずれか一項に記載のシリコン含有膜前駆体。

[項5]

前記硫黄含有シロキサンが

式(3)：



で表される、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチル-1, 3, 5-トリオキサー-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシラシクロオクタンである、項1～4のいずれか一項に記載のシリコン含有膜前駆体。

[項6]

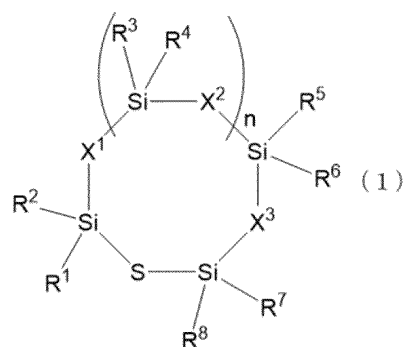
前記シリコン含有膜が化学気相成長により形成される、項1～5のいずれか一項に記載のシリコン含有膜前駆体。

[項7]

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1～6のいずれか一項に記載のシリコン含有膜前駆体。

[項8]

式(1)：



[式(1)中、

$R^1 \sim R^8$ は、各出現において独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、又は炭素

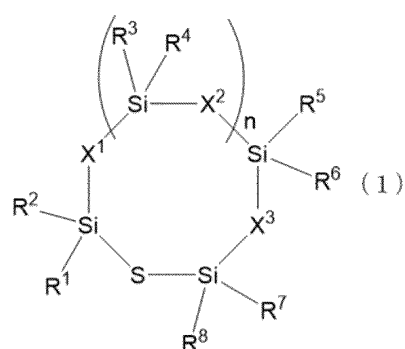
数 1 ～ 5 のアルコキシ基であり、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ互いに結合し環を形成してもよく、

$X^1 \sim X^3$ は、各出現において独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、 n は 0 ～ 2 の整数である。]

で表される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 9]

式 (1) :



[式 (1) 中、

$R^1 \sim R^8$ は、各出現において独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 2 ～ 5 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 5 のアルキニル基、又は炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基であり、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ互いに結合し環を形成してもよく、

$X^1 \sim X^3$ は、各出現において独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、 n は 0 ～ 2 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。

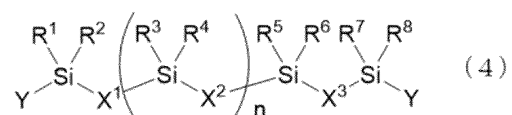
[項 10]

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 9 に記載の硫黄含有シロキサンの製造方法

○

[項 1 1]

前記原料シロキサンが下式（４）：



[式(4)中、

R¹～R⁸は、各出現において独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、又は炭素数1～5のアルコキシ基であり、R¹～R⁸はそれぞれ互いに結合し環を形成してもよく、

$X^1 \sim X^3$ は、各出現において独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、

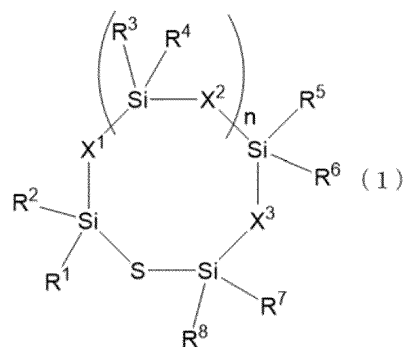
Yは水素原子又はハロゲン原子であり、

n は0～2の整数である。]

で表される、項 9 又は 10 に記載の硫黄含有シロキサン¹の製造方法。

[項 1 2]

式 (1) :



[式(1)中、

R¹～R⁸は、各出現において独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、又は炭素

数 1 ～ 5 のアルコキシ基であり、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ互いに結合し環を形成してもよく、

$X^1 \sim X^3$ は、各出現において独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、 n は 0 ～ 2 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

[0012] 本開示によれば、特定の硫黄原子を有するシロキサン化合物をシリコン含有膜前駆体として使用することで、より高温条件で ALD 法により均一で良質な膜を形成することが出来る。例えば、本開示の方法により、得られるシリコン膜は、良好な収縮率及び／又は良好なエッチングレートを示し得る。したがって、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

[0013] [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 2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチル-1, 3, 5-トリオキサ-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシラシクロオクタンの 1H -NMRチャートを示す。

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

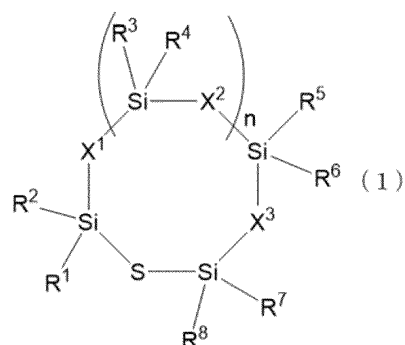
発明を実施するための形態

[0014] <硫黄含有シロキサン>

本開示の硫黄含有シロキサンは、少なくとも一の硫黄原子を有し、環状構造を有する。

[0015] 本開示における硫黄含有シロキサンは、

下式 (1) :



[式(1)中、

$R^1 \sim R^8$ は、各出現において独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、又は炭素数1～5のアルコキシ基であり、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ互いに結合し環を形成してもよく、

$X^1 \sim X^3$ は、各出現において独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、

n は0～2の整数である。]

で表される。

[0016] [$R^1 \sim R^8$]

$R^1 \sim R^8$ は、各出現において独立して、水素原子、炭素数1～5（例えば、1～3、1～2、1）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）、炭素数2～5（例えば、2～4、2～3、及び2）のアルケニル基（例えば、ビニル又は2-プロペニル）、炭素数2～5（例えば、2～4、2～3、及び2）のアルキニル基（例えば、エチニル又はプロピニル）、又は炭素数1～5（例えば、1～3、1～2、及び1）のアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロボキシ）である。

[0017] $R^1 \sim R^8$ の平均炭素数は、0.5以上、1以上、2以上、又は3以上であってよく、好ましくは1以上である。 $R^1 \sim R^8$ の平均炭素数は、5以下、4以下、3以下、2以下、又は1であってよく、好ましくは3以下、例えば2以下である。

[0018] $R^1 \sim R^8$ は直鎖状、分岐鎖状、又は環状であってもよく、好ましくは直鎖状又は分岐鎖状であり、より好ましくは直鎖状である。

[0019] ここで、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ互いに結合し環を形成してもよいし、形成していなくてもよい（環が形成されている場合、一の $R^1 \sim R^8$ と、例えば同一シリコン原子、又は隣接シリコン原子に結合している $R^1 \sim R^8$ とで環を形成していてもよい）。なお、ここで、結合とは、 $R^1 \sim R^8$ のそれぞれが有する結合手（例えば、各 $R^1 \sim R^8$ の水素原子が脱離して生じる結合手）が互いに結合することを意味してよい。

[0020] $R^1 \sim R^8$ の少なくとも1つ（例えば、1個以上、2個以上、3個以上、4個以上、又は5個以上）が炭化水素基又はアルコキシ基（例えば、炭化水素基、特にアルキル基）であってよい。 $R^1 \sim R^8$ のすべてが水素原子以外であってもよい。炭化水素基又はアルコキシ基（例えば、炭化水素基、特にアルキル基）である $R^1 \sim R^8$ の数は、 $R^1 \sim R^8$ の合計の数に対して、10%以上、20%以上、30%以上、40%以上、50%以上、60%以上、70%以上、80%以上、又は90%以上であってよく、好ましくは50%以上である。炭化水素基又はアルコキシ基（例えば、炭化水素基、特にアルキル基）である $R^1 \sim R^8$ の数は、 $R^1 \sim R^8$ の合計の数に対して、100%以下、95%以下、85%以下、75%以下、又は65%以下であってよい。 $R^1 \sim R^8$ の全てが、炭化水素基又はアルコキシ基（例えば、炭化水素基、特にアルキル基）であってよい。

[0021] $R^1 \sim R^8$ は、同一又は異なってもよく、例えば同一であってもよい。好適な例として、 $R^1 \sim R^8$ の全てがアルキル基、特にメチル基の場合が挙げられる。

[0022] [$X^1 \sim X^3$]

$X^1 \sim X^3$ は、各出現において独立して、酸素原子又は硫黄原子である。

[0023] $X^1 \sim X^3$ の少なくとも1つ（例えば、1個以上、2個以上、3個以上、又は4個）が酸素原子であってよい。酸素原子である $X^1 \sim X^3$ の数は、 $X^1 \sim X^3$ の合計の数に対して、20%以上、40%以上、60%以上、又は80%以上

であってよく、好ましくは40%以上である。酸素原子である $X^1 \sim X^3$ の数は、 $X^1 \sim X^3$ の合計の数に対して、100%以下、70%以下、又は40%以下であってよい。 $X^1 \sim X^3$ の全てが、酸素原子であってもよい。

[0024] [n]

nは0～2の整数であり、0、1又は2であり、例えば0又は1、0又は2、若しくは1又は2であり、特に1である。

[0025] [その他]

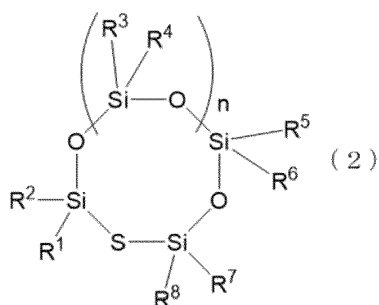
硫黄含有シロキサンの分子量は200以上、250以上、300以上、350以上、400以上、450以上、500以上、550以上、又は600以上であってよく、好ましくは300以上である。硫黄含有シロキサンの分子量は1000以下、900以下、800以下、700以下、600以下、500以下、400以下、又は350以下であってよく、好ましくは400以下である。

[0026] 硫黄含有シロキサンの炭素数は0以上、1以上、4以上、6以上、8以上、10以上、12以上、15以上、又は20以上であってよく、好ましくは6以上である。硫黄含有シロキサンの炭素数は50以下、40以下、30以下、25以下、20以下、15以下、10以下であってよく、好ましくは20以下である。

[0027] 一分子中に多数のSi-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。一方で、詳細な理由は不明であるが、Si-S構造が存在する方が、高温条件でのALD成膜が可能となる。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Si-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] [硫黄含有シロキサンの例]

硫黄含有シロキサンの例として、
式(2)：



[式(2)中、

$R^1 \sim R^8$ は、各出現において独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルコキシ基であり、

n は0～2の整数である。]

で表される化合物が挙げられる。

[0029] 式(2)中、 $R^1 \sim R^8$ 及び n の詳細については上述の式(1)の説明を援用する。

[0030] 本開示における硫黄含有シロキサンの具体的な例として、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチル-1, 3, 5-トリオキサー-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシラシクロオクタン、1, 3-ジオキサー-5-チア-2, 4, 6-トリシラシクロヘキサン、2, 2, 4, 4, 6, 6-ヘキサメチル-1, 3-ジオキサー-5-チア-2, 4, 6-トリシラシクロヘキサン、2, 2, 4, 4, 6, 6-ヘキサエチル-1, 3-ジオキサー-5-チア-2, 4, 6-トリシラシクロヘキサン、2, 2, 4, 4, 6, 6-ヘキサビニル-1, 3-ジオキサー-5-チア-2, 4, 6-トリシラシクロヘキサン、2, 2, 4, 4, 6, 6-ヘキサプロピル-1, 3-ジオキサー-5-チア-2, 4, 6-トリシラシクロヘキサン、2, 2, 4, 4, 6, 6-ヘキサイソプロピル-1, 3-ジオキサー-5-チア-2, 4, 6-トリシラシクロヘキサン、2, 2, 4, 4, 6, 6-ヘキサブチル-1, 3-ジオキサー-5-チア-2, 4, 6-トリシラシクロヘキサン、1, 3, 5-トリオキサー-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシラシクロオクタン、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタエチル-1, 3, 5-トリオキサー-7-チア-2,

4, 6, 8-テトラシクロオクタン、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタビニル-1, 3, 5-トリオキサー-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシクロオクタン、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタプロピル-1, 3, 5-トリオキサー-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシクロオクタン、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタイソプロピル-1, 3, 5-トリオキサー-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシクロオクタン、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタブチル-1, 3, 5-トリオキサー-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシクロオクタン、1, 3, 5, 7-テトラオキサー-9-チア-2, 4, 6, 8, 10-ペンタシクロデカン、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8, 10, 10-デカメチル-1, 3, 5, 7-テトラオキサー-9-チア-2, 4, 6, 8, 10-ペンタシクロデカン、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8, 10, 10-デカエチル-1, 3, 5, 7-テトラオキサー-9-チア-2, 4, 6, 8, 10-ペンタシクロデカン、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8, 10, 10-デカビニル-1, 3, 5, 7-テトラオキサー-9-チア-2, 4, 6, 8, 10-ペンタシクロデカン、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8, 10, 10-デカプロピル-1, 3, 5, 7-テトラオキサー-9-チア-2, 4, 6, 8, 10-ペンタシクロデカン、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8, 10, 10-デカイソプロピル-1, 3, 5, 7-テトラオキサー-9-チア-2, 4, 6, 8, 10-ペンタシクロデカン、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8, 10, 10-デカブチル-1, 3, 5, 7-テトラオキサー-9-チア-2, 4, 6, 8, 10-ペンタシクロデカン等が挙げられる。

[0031] <硫黄含有シロキサンの製造方法>

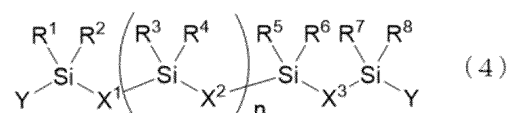
本開示における硫黄含有シロキサンの製造方法は、

(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。

[0032] [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。

[0033] 前記原料シロキサンは下式（4）：



[式（4）中、

R¹～R⁸は、各出現において独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、又は炭素数1～5のアルコキシ基であり、R¹～R⁸はそれぞれ互いに結合し環を形成してもよく、

X¹～X³は、各出現において独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、

Yは水素原子又はハロゲン原子であり、

nは0～2の整数である。]

で表される化合物であってよい。

[0034] 式（4）中、R¹～R⁸及びnの詳細については上述の式（1）の説明を援用する。

[0035] Yは、水素原子又はハロゲン原子である。Yの例としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0036] Y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Y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。

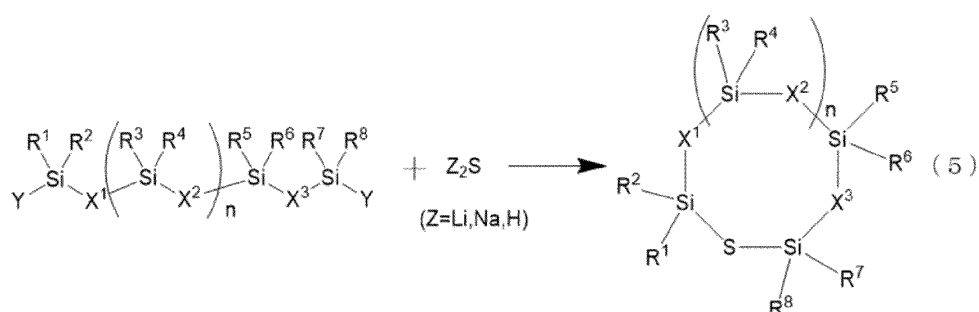
[0037] 原料シロキサンの分子量は150以上、200以上、250以上、300以上、350以上、400以上、450以上、500以上、又は550以上であってよく、好ましくは250以上である。原料シロキサンの分子量は1

000以下、900以下、800以下、700以下、600以下、500以下、400以下、350以下、又は300以下であってよく、好ましくは350以下である。

[0038] 前記硫化剤は $-SiY$ における Y 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。

[0039] 原料シロキサン(4)と硫化剤との反応式の例を以下式(5)に示す。

:



[0040] 工程(a)では、最初に原料シロキサン(例えば原料シロキサン(4))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(例えば原料シロキサン(4))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。

[0041] 硫化剤の使用量は、原料シロキサン(例えば原料シロキサン(4))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モルである。

[0042] 反応は $-20^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ 、好ましくは $-10^{\circ}C \sim 60^{\circ}C$ 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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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、例えば窒素又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℃から使用溶媒の沸点まで適用可能である。好ましくは20℃から65℃の範囲で行うのが望ましい。

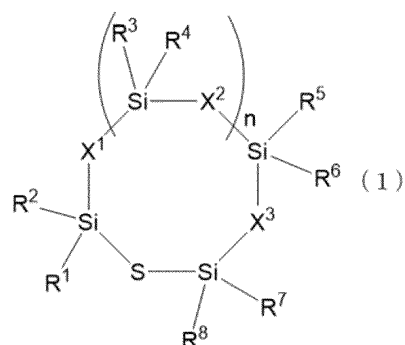
[0046] [蒸留工程（b）]

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。

[0047] <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）：



[式(1)中、

R¹～R⁸は、各出現において独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、又は炭素数1～5のアルコキシ基であり、R¹～R⁸はそれぞれ互いに結合し環を形成してもよく、

X¹～X³は、各出現において独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、

nは0～2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、化学気相成長法（特に原子層堆積法）であってよい。

[0048] 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。

[0049] 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。硫黄含有シロキサン組成物は、窒素やアルゴンなどの不活性ガスをキャリアガスとして含有してよい。

[0050] 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類以上の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類以上のガスを用いることができる。

[0051] 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。

[0052] 本開示における硫黄含有シロキサンは、化学気相成長法（特に原子層堆積法）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。

[0053] 以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なが理解されるであろう。

実施例

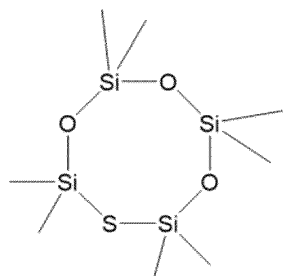
[0054] 以下、実施例を挙げて本開示を詳しく説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0055] [実施例 1 : 2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチル-1, 3, 5-トリオキサー-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシラシクロオクタンの合成]

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 1.98 g (0.043 モル) とテトラヒドロフラン 317 g を添加した。室温で攪拌しながら 1, 7-ジクロロ-オクタメチルテトラシロキサン 10.9 g (0.031 モル) をゆっくり滴下した。滴下後、20~26℃を保持しながら 6 時間攪拌した。その後、内温 50~60℃で減圧蒸留することでテトラヒドロフランを除去した。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、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチル-1, 3, 5-トリオキサー-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシラシクロオクタンを含む溶液を得た。その後、内温 68℃、1.9 Torr で減圧蒸留することで 2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチル-1, 3, 5-トリオキサー-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシラシクロオクタンを高純度で得た。

[0056] 蒸留後の GC 分析により、面積 98.3% の純度で 5.7 g (収率 58%) の 2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチル-1, 3, 5-トリオキサー-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシラシクロオクタンが得られたことが確認された。得られた 2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチル-1, 3, 5-トリオキサー-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシラシクロオクタンは $^1\text{H-NMR}$ 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 1 に示す通りである。
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ 0.12 (s, 12 H, [$\text{CH}_3\text{-Si}$]), δ 0.43 (s, 12 H, [$\text{CH}_3\text{-Si-S}$])

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：



2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチル-1, 3, 5-トリオキサ-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシクロオクトンであると同定した。

[0057] [実施例2：2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチル-1, 3, 5-トリオキサ-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシクロオクト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、500～750℃の所定温度に加熱した。実施例1で得られた2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチル-1, 3, 5-トリオキサ-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシクロオクトンおよ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0.05～100 Torrの圧力で注入し、基板上に堆積した2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチル-1, 3, 5-トリオキサ-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシクロオクト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。

[0058] [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、100～750℃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0.05～100 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0.05～100 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。

[0059] [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。

[0060] [比較例3：2, 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、200～750℃の所定温度に加熱した。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。

[0061] 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 A L D ウィンドウの最高温度である基板温度 7 2 5℃及び A L D ウィンドウ外である 7 5 0℃で 5 0 サイクル繰り返した際の堆積速度を示した。ここでの A L D 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 3 に実施例 1 並びに比較例 1 及び 2 についての A L D 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。表 4 に A L D ウィンドウの上限付近（実施例は 7 0 0℃、比較例 1 は 5 5 0℃）で成膜した後に 8 0 0℃で 3 0 分アニールした時の収縮率を示した。表 5 に A L D ウィンドウの上限付近（実施例は 7 0 0℃、比較例 1 は 5 0 0℃）で成膜した後に 0. 5 %フッ化水素酸に 6 0 秒浸漬した際のエッチングレートを示した。エッチングレートは、0. 5 %フッ化水素酸への浸漬前後の膜厚をエリプソメータで測定し、膜厚の減少量を算出し、浸漬時間で割ることで算出した。

[0062] [表1]

原料供給	3～1 2 秒	A r を同伴させて供給
A r パージ①	4 5 秒	5 0～1 7 0 s c c m
オゾン供給	6 秒	1 0 0 s c c m
A r パージ②	4 5 秒	5 0～1 7 0 s c c m

[0063] [表2]

シロキサン供給時間 (秒) (実施例 2)	堆積速度 (n m／サイクル) (7 2 5℃)
3	0. 1 1 3
6	0. 1 1 6
9	—
1 2	0. 1 1 4

[0064] [表3]

化合物	実施例 2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチ ル-1, 3, 5 -トリオキサ- 7-チア-2, 4, 6, 8-テ トラシラシクロ オクタン	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	比較例 3 2, 4, 6, 8 -テトラメチル シクロテトラシ ロキサン
ALD ウインドウ	600~725 ℃	250~550 ℃	300~650 ℃	ALD成膜不可

[0065] [表4]

化合物	実施例 2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチ ル-1, 3, 5 -トリオキサ- 7-チア-2, 4, 6, 8-テ トラシラシクロ オクタン	比較例 1 ビスジエチルア ミノシラン
アニール前 膜厚	30.95 nm	32.76 nm
アニール後 膜厚	30.60 nm	32.24 nm
収縮率	1.1%	1.6%

[0066] [表5]

化合物	実施例 2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8- オクタメチル-1 , 3, 5-トリオ キサ-7-チア- 2, 4, 6, 8- テトラシラシクロ オクタン	比較例 1 ビスジエチルア ミノシラン
エッチング レート	0.82	1.66

[0067] 表2に示したように、実施例2にて2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチル-1, 3, 5-トリオキサ-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシクロオクタン化合物由来の酸化シリコンの原子層を形成するために、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチル-1, 3, 5-トリオキサ-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシクロオクタン組成物の供給時間を検討した。基板温度725℃では6秒以上で堆積速度が最大となり、ALD成膜となることを確認した。

[0068] 表3及び図2に示したように、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチル-1, 3, 5-トリオキサ-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシクロオクタンは、ビスジエチルアミノシラン及び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ALD成膜が可能となる温度領域(ALDウィンドウ)が高温側に位置することを確認した。

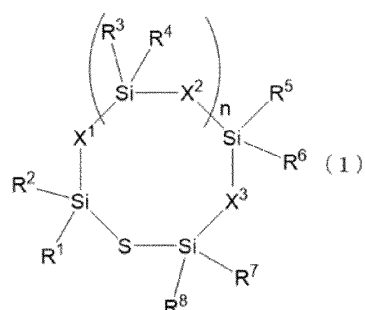
[0069] 表4及び表5に示したように、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチル-1, 3, 5-トリオキサ-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシクロオクタンは、ビスジエチルアミノシランよりもALD成膜において収縮率、エッチングレートが低い良質な膜を形成できることを確認した。

産業上の利用可能性

[0070] 本開示に記載の方法を用いれば、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。特に、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] 式(1) :



[式(1)中、

R¹～R⁸は、各出現において独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、又は炭素数1～5のアルコキシ基であり、R¹～R⁸はそれぞれ互いに結合し環を形成してもよく、

X¹～X³は、各出現において独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、

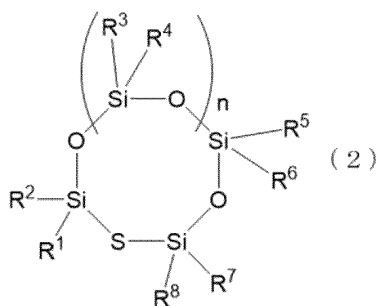
nは0～2の整数である。]

で表される硫黄含有シロキサンを含む、シリコン含有膜前駆体。

[請求項2] X¹～X³が酸素原子である、請求項1に記載のシリコン含有膜前駆体。

[請求項3] 前記硫黄含有シロキサンの

式(2) :



[式(2)中、

$R^1 \sim R^8$ は、各出現において独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルコキシ基であり、

n は0～2の整数である。]

で表される、請求項1又は2に記載のシリコン含有膜前駆体。

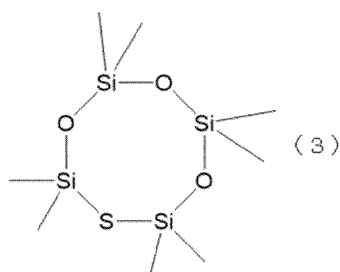
[請求項4]

$R^1 \sim R^8$ が、各出現において独立して、炭素数1～5のアルキル基である、請求項1～3のいずれか一項に記載のシリコン含有膜前駆体。

[請求項5]

前記硫黄含有シロキサンが

式(3)：



で表される、2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-オクタメチル-1, 3, 5-トリオキサ-7-チア-2, 4, 6, 8-テトラシラシクロオクタンである、請求項1～4のいずれか一項に記載のシリコン含有膜前駆体。

[請求項6]

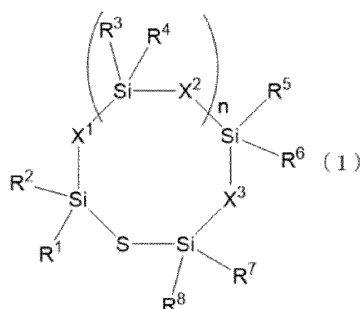
前記シリコン含有膜が化学気相成長により形成される、請求項1～5のいずれか一項に記載のシリコン含有膜前駆体。

[請求項7]

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1～6のいずれか一項に記載のシリコン含有膜前駆体。

[請求項8]

式(1)：



[式(1)中、

R¹～R⁸は、各出現において独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、又は炭素数1～5のアルコキシ基であり、R¹～R⁸はそれぞれ互いに結合し環を形成してもよく、

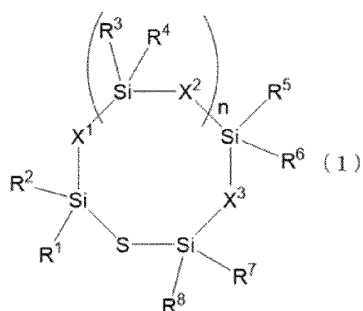
X¹～X³は、各出現において独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、

nは0～2の整数である。]

で表される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9]

式(1)：



[式(1)中、

R¹～R⁸は、各出現において独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、又は炭素数1～5のアルコキシ基であり、R¹～R⁸はそれぞれ互いに結合し環を形成してもよく、

$X^1 \sim X^3$ は、各出現において独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、

n は0～2の整数である。]

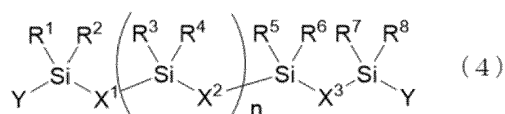
で表される硫黄含有シロキサンの製造方法であって、

(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10] 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9に記載の硫黄含有シロキサンの製造方法。

[請求項11] 前記原料シロキサンが下式(4)：



[式(4)中、

$R^1 \sim R^8$ は、各出現において独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、又は炭素数1～5のアルコキシ基であり、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ互いに結合し環を形成してもよく、

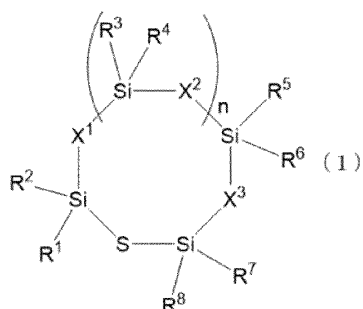
$X^1 \sim X^3$ は、各出現において独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、

Y は水素原子又はハロゲン原子であり、

n は0～2の整数である。]

で表される、請求項9又は10に記載の硫黄含有シロキサンの製造方法。

[請求項12] 式(1)：



[式(1)中、

R¹～R⁸は、各出現において独立して、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～5のアルケニル基、炭素数2～5のアルキニル基、又は炭素数1～5のアルコキシ基であり、R¹～R⁸はそれぞれ互いに結合し環を形成してもよく、

X¹～X³は、各出現において独立して、酸素原子又は硫黄原子であり、

nは0～2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

。