

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4116283号  
(P4116283)

(45) 発行日 平成20年7月9日(2008.7.9)

(24) 登録日 平成20年4月25日(2008.4.25)

(51) Int.Cl. F I  
**C O 7 F 7/02 (2006.01)** C O 7 F 7/02 Z  
**C 2 3 C 16/34 (2006.01)** C 2 3 C 16/34

請求項の数 7 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2001-367123 (P2001-367123)	(73) 特許権者	591036572
(22) 出願日	平成13年11月30日(2001.11.30)		レール・リキード・ソシエテ・アノニム・
(65) 公開番号	特開2003-171383 (P2003-171383A)		ブール・レテュード・エ・レクスプロワタ
(43) 公開日	平成15年6月20日(2003.6.20)		シオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロ
審査請求日	平成16年10月7日(2004.10.7)		ード
			フランス国、75321 パリ・セデクス
			07、カイ・ドルセイ 75
		(74) 代理人	100058479
			弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100084618
			弁理士 村松 貞男
		(74) 代理人	100092196
			弁理士 橋本 良郎
		(74) 代理人	100095441
			弁理士 白根 俊郎

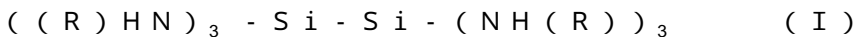
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヘキサキス (モノヒドロカルビルアミノ) ジシランおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) :



(ここで、各 R は、それぞれ独立に、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 炭化水素基) で示されるヘキサキス (モノヒドロカルビルアミノ) ジシラン。

【請求項 2】

各 R がエチル基であることを特徴とする請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

有機溶媒中でヘキサクロロジシランをその 6 倍モル以上の量の式: RNH<sub>2</sub> (ここで、R は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 炭化水素基) で示されるモノヒドロカルビルアミンと反応させることを特徴とする下記式 (I) :



(ここで、各 R は、それぞれ独立に、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 炭化水素基) で示されるヘキサキス (モノヒドロカルビルアミノ) ジシランの製造方法。

【請求項 4】

反応を -30 から 50 までの温度で行うことを特徴とする請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

有機溶媒が、ペンタンであることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の製造方法。

## 【請求項 6】

モノヒドロカルビルアミンが、エチルアミンであることを特徴とする請求項 3 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

## 【請求項 7】

モノヒドロカルビルアミンの有機溶媒中の溶液に、ヘキサクロロジシランを、そのまま、または有機溶媒中の溶液として、徐々に加えることを特徴とする請求項 3 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ジシラン化合物およびその製造方法に係り、より具体的には、ヘキサキス（モノヒドロカルビルアミノ）ジシランおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

モノシラン化合物、ジシラン化合物等のシラン化合物は、種々の用途に使用されている。半導体の分野においては、シラン化合物は、シリコン窒化物、シリコン酸化物、シリコンオキシ窒化物等のシリコン系絶縁膜を CVD 法により製造するための原料としてしばしば使用されている。すなわち、シラン化合物は、アンモニア等の窒素含有反応ガスとの反応によりシリコン窒化物を、酸素等の酸素含有ガスとの反応によりシリコン酸化物を、また窒素含有ガスと酸素含有ガスとの反応によりシリコンオキシ窒化物を生成し得る。

## 【0003】

現在、シリコン窒化物膜を CVD 法で製造するための標準的な方法は、シラン化合物としてのジクロロシランをアンモニアガスと反応させるものであるが、この反応により塩化アンモニウムが副生する。塩化アンモニウムは、白色の固体であり、CVD 反応装置の排気ライン内に堆積し、これを閉塞するという問題を生じる。そこで、塩素フリーのシラン化合物を原料とする CVD 法が求められている。また、シリコン窒化物等を CVD 法により製造する場合、低温領域（600 以下）で十分な成膜速度が得られることが好ましい。

## 【0004】

塩素フリーのシラン化合物として、テトラ（ジメチルアミノ）シランやテトラ（ジエチルアミノ）シランが検討されているが、これらアミノシラン化合物は、低温領域での成膜速度が遅いという難点がある。

## 【0005】

また、塩素フリーのアルキルアミノジシランも知られているが、これらアルキルアミノジシランは、常温で固体の物質である。例えば、テトラキス（ジメチルアミノ）ジシランは、230 で昇華するといわれている。常温で固体の化合物は、取り扱い性に劣る。

## 【0006】

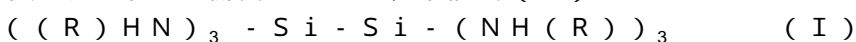
## 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、塩素フリーであり、しかもシリコン窒化物膜等についての低温での成膜特性に優れ、取り扱い性も良好な新規なシラン化合物およびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の第 1 の側面によれば、下記式 (I) :



(ここで、各 R は、それぞれ独立に、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 炭化水素基) で示されるヘキサキス（モノヒドロカルビルアミノ）ジシランが提供される。

## 【0008】

本発明の第 2 の側面によれば、有機溶媒中でヘキサクロロジシランをその 6 倍モル以上の量の式：RNH<sub>2</sub>（ここで、R は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 炭化水素基）で示されるモノヒドロカルビルアミンと反応させることを特徴とする上記式 (I) で示されるヘキサキス（モノヒドロ

10

20

30

40

50

カルビルアミノ)ジシランの製造方法が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をより詳しく説明する。

【0010】

本発明の化合物は、式(I)：



で示されるヘキサキス(モノヒドロカルビルアミノ)ジシランである。式(I)において、各Rは、それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_4$ 炭化水素基(ヒドロカルビル基)である。 $C_1 \sim C_4$ 炭化水素基には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基等の $C_1 \sim C_4$ アルキル基、およびビニル基が含まれる。式(I)において、6個のRは、同一であっても、異なってもよいが、製造のし易さの観点からは、6個のRは、同一の基であることが好ましい。本発明において、すべてのRがエチル基であることが好ましい。すなわち、本発明の好ましいジシランは、ヘキサキス(モノエチルアミノ)ジシランである。

【0011】

式(I)で示されるジシランは、有機溶媒中でヘキサクロロジシラン( $Cl_3 - Si - Si - Cl_3$ )をその6倍モル以上の式： $RNH_2$ (ここで、Rは、 $C_1 \sim C_4$ 炭化水素基)で示されるモノヒドロカルビルアミンと反応させることにより製造することができる。ヘキサクロロジシランと反応させるモノヒドロカルビルアミンには、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、tert-ブチルアミン、ビニルアミン等が含まれる。使用するモノヒドロカルビルアミンは、単一のモノヒドロカルビルアミンであってもよいし、混合物であってもよい。しかしながら、製造のし易さの観点から、単一のモノヒドロカルビルアミンであることが好ましく、エチルアミンであることがより好ましい。

【0012】

上に述べたように、ヘキサクロロジシランとモノヒドロカルビルアミンとは、前者1モルに対し、後者6モル以上の割合で反応させる。しかしながら、N-ヒドロカルビルジシラザンの生成を防止するために、モノヒドロカルビルアミンをヘキサクロロジシランに対して大過剰に用いることが好ましい。すなわち、ヘキサクロロジシランとモノヒドロカルビルアミンとは、1:12~1:36のモル比で使用することが好ましい。このようにモノヒドロカルビルアミンをヘキサクロロジシランに対し12倍モル以上の割合で用いることにより、反応により副生する塩化水素(6モル)をモノヒドロカルビルアミンの塩酸塩(固体)として固定することもできる。このモノヒドロカルビルアミン塩酸塩は、反応後の反応混合物から過により容易に除去することができる。

【0013】

ヘキサクロロジシランとモノヒドロカルビルアミンとの反応に使用される反応溶媒は、有機溶媒であり、鎖式または環式炭化水素、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン等やテトラヒドロフラン等が含まれる。好ましい溶媒は、ペンタンである。

【0014】

ヘキサクロロジシランとモノヒドロカルビルアミンとの反応は、好ましくは、 $-30 \sim +50$ の温度で行われる。通常、反応溶媒をこの好ましい温度 $-30 \sim +50$ の温度に設定し、これにモノヒドロカルビルアミンを加えて溶解させた後、ヘキサクロロジシランを例えば滴下により徐々に加える。ヘキサクロロジシランは、そのまま、または上記反応溶媒と同種の溶媒中に溶解させた状態で、滴下することができる。しかる後、上記温度を保ちながら、この反応溶液を2時間~24時間攪拌しながら反応を行う。この攪拌後、反応溶液を室温(約 $20 \sim 50$ )まで加温し、さらに、好ましくは10時間以上、攪拌を続ける。しかる後、固体の副生成物であるヒドロカルビルアンモニウムクロライドを濾別し、溶媒と残留アミンを減圧下で留去する。得られたヘキサキス(モノヒドロカルビルアミノ)ジシランは、分別蒸留によりさらに精製することができる。

## 【0015】

本発明のヘキサキス(モノヒドロカルビルアミノ)ジシランは、常温(約20 ~ 50)で液状であり、塩素を含まず、またシリコン窒化物膜またはシリコンオキシ窒化物膜の低温(600以下)での成膜速度に優れ、反応性に富んでいる。この高い反応性は、ケイ素原子にモノヒドロカルビルアミノ基が結合していることと、弱いSi-Si直接結合を有することとに起因する。

## 【0016】

こうしたことから、本発明のヘキサキス(モノヒドロカルビルアミノ)ジシランは、半導体の分野において、絶縁膜等に使用される窒化シリコンやオキシ窒化シリコンの熱CVD法による製造に原料(前駆体)として使用することができる。

10

## 【0017】

例えば、少なくとも1つの半導体基板を収容した反応チャンバ内に、本発明のヘキサキス(モノヒドロカルビルアミノ)ジシランとアンモニア、ヒドラジン、アルキルヒドラジン化合物、アジ化水素等の窒素含有ガスを導入し、加熱下にヘキサキス(モノヒドロカルビルアミノ)ジシランと窒素含有ガスを反応させることによって、シリコン窒化物膜を半導体基板上に形成することができる。

## 【0018】

また、上記反応チャンバ内に、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等の酸素含有ガスをもさらに導入し、ヘキサキス(モノヒドロカルビルアミノ)ジシランと窒素含有ガスと酸素含有ガスを反応させることによってシリコンオキシ窒化物膜を半導体

20

## 【0019】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

## 【0020】

実施例1：ヘキサキス(モノエチルアミノ)ジシラン(HEAD)の製造

反応溶媒としてペンタンを使用し、これを0に冷却した。この冷ペンタンに、0に冷却したエチルアミン(70g、1.55モル)を加えてエチルアミン溶液を調製した。このエチルアミン溶液に、ヘキサクロロジシラン(26.9g、0.1モル)を滴下した。得られた反応溶液を0で2時間攪拌した後、室温(20)でさらに15時間攪拌した。副生したエチルアンモニウムクロライドを濾別し、ペンタンとエチルアミンを真空下で留去した。こうして、HEADを22.4gの収量で得た(収率：70%)。

30

## 【0021】

<分析結果>

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>、500MHz)： = 0.61ppm(ブロード、-NH)；  
= 1.1ppm(三重線、-CH<sub>3</sub>)、 = 2.95(五重線、-CH<sub>2</sub>)。

## 【0022】

<sup>13</sup>C-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>、125MHz)：20.7ppmおよび36.1ppm(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。

## 【0023】

なお、これらのNMR分析において、SiH結合に帰属されるシグナルは観察されなかった。

40

## 【0024】

また、QMS(m/e < 250)による分析結果(スペクトル)を図1に示す(図1において、Etはエチルを表す)。なお、図1において、Si-Si結合がいくつかのフラグメントに存在しているが、簡潔さのために、主ピークのみについてその帰属を示した。

## 【0025】

さらに、得られたHEAD生成物についてイオンクロマトグラフィーにより塩素含有量を測定したが、痕跡量のレベルに過ぎなかった。また、HEAD生成物の融点は、20~24と見積もられた。

50

## 【0026】

## 実施例2：HEADを用いたシリコン窒化物膜の製造

実施例1で製造したHEADを用い、シリコン基板を収容した反応チャンバ内に下記の条件で各ガスを導入し、下記反応温度でCVD反応を行わせて、シリコン窒化物膜をシリコン基板上に形成した。なお、HEADは、気化器により窒素ガスと混合させながら気化させた。

## 【0027】

HEADガス流量：5 sccm

アンモニアガス流量：50 sccm

キャリアーガス（窒素ガス）流量：60 sccm

反応チャンバ内圧力：0.5 Torr

反応チャンバ温度：550。

10

## 【0028】

この結果、約45分間で厚さ900 のシリコン窒化物膜が得られた（シリコン窒化物膜の堆積速度：20 /分）。このシリコン窒化物膜の組成をオージェ電子分光分析によって分析したところ、 $Si_{1.5}N_1$ であった。

## 【0029】

## 実施例3：HEADを用いたシリコンオキシ窒化物膜の製造

実施例1で製造したHEADを用い、シリコン基板を収容した反応チャンバ内に下記の条件で各ガスを導入し、下記反応温度でCVD反応を行わせて、シリコンオキシ窒化物膜をシリコン基板上に形成した。なお、HEADは、気化器により窒素ガスと混合させながら気化させた。

20

## 【0030】

HEADガス流量：2 sccm

アンモニアガス流量：50 sccm

酸素ガス流量：1 sccm

キャリアーガス（窒素ガス）流量：60 sccm

反応チャンバ内圧力：0.5 Torr

反応チャンバ温度：550。

## 【0031】

この結果、約100分間で厚さ約2000 のシリコンオキシ窒化物膜が得られた（シリコンオキシ窒化物膜の堆積速度：20 /分）。このシリコンオキシ窒化物膜の組成をオージェ電子分光分析によって分析したところ、 $SiN_{0.42}O_{0.35}$ であった。

30

## 【0032】

## 【発明の効果】

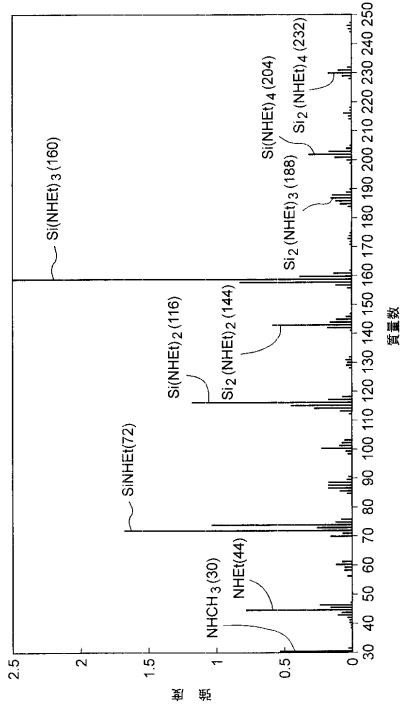
以上述べたように、本発明によれば、塩素フリーであり、しかもシリコン窒化物膜またはシリコンオキシ窒化物膜の低温での成膜特性に優れ、取り扱い性も良好なシラン化合物およびその製造方法が提供される。本発明のヘキサキス（モノヒドロカルビルアミノ）ジシランは、半導体の分野で絶縁膜等に用いられるシリコン窒化物やシリコンオキシ窒化物を熱CVD法で形成するための原料（前駆体）として特に有用である。

40

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で製造したヘキサキス（モノエチルアミノ）ジシランの質量スペクトル。

【 1 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ジャンマルク・ジラルド  
茨城県つくば市松代2 - 24 - 2  
(72)発明者 クリスチャン・デュサラ  
茨城県つくば市東光台1 - 9 - 25

審査官 藤森 知郎

(56)参考文献 特許第4021653(JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)