



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2013-0100256  
(43) 공개일자 2013년09월10일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C23C 16/36 (2006.01) C23C 16/448 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2013-0101336(분할)</p> <p>(22) 출원일자 2013년08월26일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2012-0123739<br/>원출원일자 2012년11월02일<br/>심사청구일자 2012년11월30일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>11/129,862 2005년05월16일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/>에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드<br/>미합중국 펜실베니아주 18195-1501 알렌타운시 해밀턴 플라자 7201</p> <p>(72) 발명자<br/>만차오, 자오<br/>미국 캘리포니아주 92130 산디에고 카발로스 플레 이스 5534<br/>아서, 쉐네스 호크베르그<br/>미국 캘리포니아주 92075 솔라나 비치 산타 쿠에타 1037</p> <p>(74) 대리인<br/>김영, 양영준</p> |
|---|---|

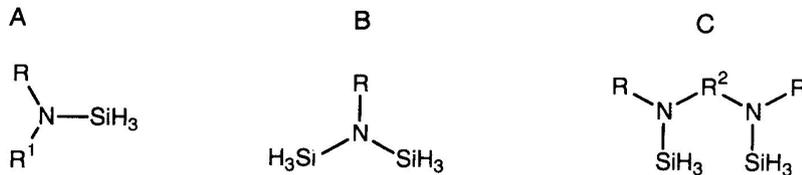
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 CVD 탄질화 규소 필름을 위한 전구체

**(57) 요약**

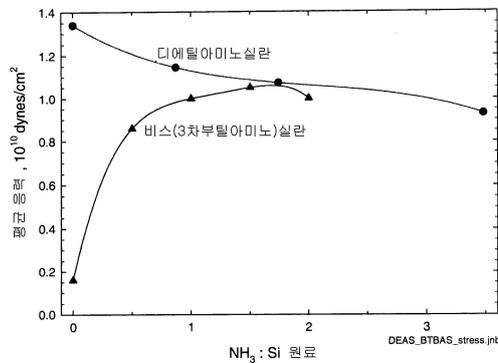
일반식  $Si_xC_yN_z$  의 탄질화 규소 필름을 생성하게 하는 액체 아미노실란의 부류가 밝혀졌다. 이들 아미노실란은 이전에 이용된 몇몇 전구체와 달리, 실온 및 편리한 취급이 가능한 압력에서 액체이다. 또한, 본 발명은 그러한 필름을 생산하는 방법에 관한 것이다.

상기 화합물 및 그 혼합물의 부류는 일반적으로 하기 화학식으로 나타낸다:



식 중 R 및 R<sup>1</sup> 은 전형적으로 2 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 지방족기, 예를 들어 알킬, 시클로알킬을 나타내고 식 A에서 R 및 R<sup>1</sup> 은 환식기로 결합될 수도 있고, R<sup>2</sup> 는 단결합, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, 고리, 또는 SiH<sub>2</sub> 를 나타낸다.

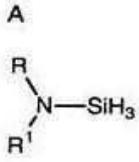
**대표도** - 도1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

상온 및 상압에서 액체인, 하기 화학식 A를 가지는 아미노실란 화합물.



(상기 식들 중,

R은 포화 또는 불포화 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 직쇄 알킬기 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 분지쇄 또는 환식의 알킬기, 방향족기, 복소환기 및 아민기로부터 선택되고,

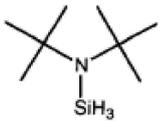
R<sup>1</sup>은 분지쇄 또는 환식의 포화 또는 불포화 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 알킬기, 방향족기, 복소환기 및 수소로부터 선택되고,

여기서 화학식 A의 R과 R<sup>1</sup>은 환식기로 결합될 수 있으며,

단 화학식 A의 R과 R<sup>1</sup>이 둘 다 직쇄 알킬기, 이소프로필, 이소부틸, 또는 페닐은 아니다.)

**청구항 2**

제1항에 있어서, 하기 화학식을 갖는 아미노실란 화합물.



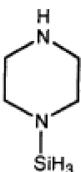
**청구항 3**

제1항에 있어서, 하기 화학식을 갖는 아미노실란 화합물.



**청구항 4**

제1항에 있어서, 하기 화학식을 갖는 아미노실란 화합물.

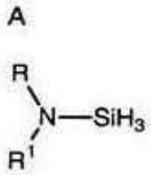


**청구항 5**

아릴실란 및 술폰산이 반응하여 중간체를 형성하도록 아릴실란 및 술폰산을 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계; 및

아민이 중간체와 반응하여 하기 화학식 A를 갖는 아미노실란을 제공하도록 반응 혼합물에 2차 아민 및 1차 아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 아민을 첨가하는 단계

를 포함하는 하기 화학식 A로 표시되는 아미노실란의 제조 방법.



(상기 식들 중,

R은 포화 또는 불포화 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 직쇄 알킬기 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 분지쇄 또는 환식의 알킬기, 방향족기, 복소환기 및 아민기로부터 선택되고,

R<sup>1</sup>은 분지쇄 또는 환식의 포화 또는 불포화 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 알킬기, 방향족기, 복소환기 및 수소로부터 선택되고,

여기서 화학식 A의 R과 R<sup>1</sup>은 환식기로 결합될 수 있다.)

**청구항 6**

제5항에 있어서, 반응 혼합물이 용매를 추가로 포함하고, 화학식 A를 갖는 아미노실란을 반응 혼합물로부터 분리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 7**

제5항에 있어서, 반응 혼합물이 트리에틸아민을 추가로 포함하는 방법.

**청구항 8**

제5항에 있어서, 반응 혼합물을 아민의 첨가 이전에 -40℃ 이하로 냉각시키는 방법.

**청구항 9**

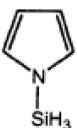
제5항에 있어서, 아릴실란이 페닐실란 및 톨릴실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

**청구항 10**

제5항에 있어서, 술폰산이 트리플루오로메탄술폰산인 방법.

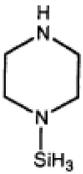
**청구항 11**

제5항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 아미노실란이 하기 화학식으로 표시되는 방법.



청구항 12

제5항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 아미노실란이 하기 화학식으로 표시되는 방법.



명세서

기술분야

[0001] 반도체 장치의 제조에서, 질화 규소( $Si_3N_4$ ) 또는 탄질화 규소( $Si_xC_yN_z$ )와 같은 화학적으로 불활성인 유전체 물질의 얇은 부동 층은 필수적이다. 질화 규소의 박층은 확산 마스크, 산화 장벽, 트렌치 아이솔레이션, 높은 유전 파괴 전압을 갖는 금속간 유전 물질 및 보호막층으로서 작용한다.

배경 기술

[0002] 반도체 장치의 제조에서 질화 규소 코팅에 대한 많은 적용이 공지되어 있으며, Gary E. McGuire가 편집한 반도체 및 공정 기술 핸드북(Semiconductor and Process technology handbook), Noyes Publication, New Jersey, (1988), pp 289-301; 및 VLSI ERA를 위한 규소 처리(Silicon Processing for the VLSI ERA), Wolf, Stanley 및 Talbert, Richard N., Lattice Press, Sunset Beach, Calif. (1990), pp 20-22, 327-330 을 참조하라.

[0003] 많은 새로운 반도체 장치는 매우 낮은 에칭 속도 또는 매우 높은 필름 응력을 갖는 또는 둘다 갖는 유전체 필름을 요구한다. 또한 필름은 양호한 전기적 특성을 유지하면서  $600^{\circ}C$  이하의 온도에서 형성되는 것이 바람직하며 가끔은 필수적이다. 필름 경도는 전기적 구성성분의 설계에서 고려할 또 다른 요소이며 질화 규소 필름은 매우 단단한 필름을 제공한다.

[0004] 질화 규소 코팅을 형성하는 한 상업적 방법은 전구체 반응물로서 디클로로실란 및 암모니아를 사용한다. 디클로로실란 및 암모니아와 같은 전구체를 사용하는 저압 화학 증기 증착(LPCVD)은 최상의 필름 특성을 얻기 위해 높은 증착 온도를 요구한다. 예를 들어, 적당한 성장 속도 및 균일성을 얻기 위해  $750^{\circ}C$ 보다 높은 온도가 요구될 수 있다. 그의 공정의 쟁점은 염소 및 염소 부산물의 위험성 문제를 포함한다.

[0005] 하기 논문 및 특허는 전자 산업에서 사용되는 유기실란의 합성 및 증착 공정에 관한 분야의 대표적 참조 기술로서 인용된다.

[0006] A. K. Hochberg and D. L. O'Meara, LPCVD에 의한 질화 규소 및 산질화 규소 필름의 증착을 위한 규소원으로서의 디에틸실란(Diethylsilane as a Silicon Source for the Deposition of Silicon Nitride and Silicon Oxynitride Films By LPCVD), Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 204, (1991), pp 509-514 는 LPCVD에 의해 암모니아 및 산화질소와 함께 디에틸실란을 이용하는 질화 규소 및 산질화 규소 필름의 형성을 개시한다. 증착은  $650$  내지  $700^{\circ}C$ 의 온도 범위에서 수행된다. 증착은 일반적으로 증착 속도가 더 낮은 온도에서는  $4 \text{ \AA}/\text{분}$ 으로 떨어지므로  $650^{\circ}C$ 의 온도까지로 제한된다.

[0007] Sorita et al.,  $SiH_2Cl_2$  및  $NH_3$  유래  $Si_3N_4$  박막의 저압 화학 증기 증착의 질량분석 및 반응속도 연구(Mass Spectrometric and Kinetic Study of Low-Pressure Chemical Vapor Depositoin of  $Si_3N_4$  Thin Films From  $SiH_2Cl_2$  and  $NH_3$ ), J. Electro. Chem. Soc., Vol. 141, No. 12, (1994), pp 3505-3511 은 LPCVD 공정을 이용하여 디클로로실란 및 암모니아를 이용한 질화 규소의 증착을 기술한다. 염화 암모늄의 형성은 튜브의 후부에서 그리고 배관 라인 및 펌프 시스템에서 입자 형성 및 염화 암모늄의 증착을 일으킨다.

[0008] Aylett and Emsley, 디메틸아미노 및 디에틸아미노 실란의 제조 및 특성(The Preparation and Properties of Dimethylamino and Diethylamino Silane), J. Chem. Soc. (A) p 652-655, 1967은 이오도실란을 각 디알킬 아민과 반응시켜 디메틸아미노 및 디에틸아미노실란을 제조하는 것을 개시한다.

[0009] Anderson and Rankin, 이소프로필디실일아민 및 디실일-t-부틸아민: 제조, 분광 특성 및 전자회절에 의해 결정

되는 가스상 분자 구조 (*Isopropylidisilylamine and Disilyl-t-butylamine: Preparation, Spectroscopic Properties, and Molecular Structure in the Gas Phase, Determined by Electron Diffraction*), J. Chem. Soc. Dalton Trans., p 779-783 (1989)는 식  $\text{NR}(\text{SiH}_3)_2$ 의 디실일 아민, 예를 들어 이소프로필디실일아민 및 디실일-t-부틸아민의 합성을 개시하고, 대응하는 메틸디실일아민에 대한 분광 비교를 제시한다.

- [0010] 일본 특허 6-132284는 암모니아 또는 질소 존재 하에 플라즈마 증진된 화학 증기 증착 또는 열 화학 증기 증착 중 하나에 의한 일반 식  $(\text{R}_1\text{R}_2\text{N})_n\text{SiH}_{4-n}$  ( $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는  $\text{H}-\text{CH}_3-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_3\text{H}_7-$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9-$ 의 범위이다)를 갖는 유기실란을 이용하는 질화 규소 필름의 형성을 기재한다.
- [0011] 미국 특허 5,234,869는 반응물 가스로서  $\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$  및 암모니아를 이용하는 CVD에 의한 질화 규소 필름의 형성을 개시한다.  $700^\circ\text{C}$ 의 챔버 온도 및 0.5 Torr의 압력이 증착에 사용되었다. 암모니아 또는 질소와 조합하여,  $\text{SiH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ ,  $\text{SiH}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$  및  $\text{SiH}_3(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ 로 이루어진 군 중에서 선택되는 다른 반응물 또한 반응물로서 제시되었다. 또한 자외선 광선으로 가스를 방사함으로써 제조된 플라즈마, 온도는  $300^\circ\text{C}$ 로 감소되었다고 개시하였다.
- [0012] 미국 특허 5,874,368은  $500$  내지  $800^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 저압 화학 증기 증착을 사용하여 질화 규소를 증착하기 위한 전구체로서 비스(3차부틸아미노)실란의 사용을 제시한다.
- [0013] 미국 특허 5,874,368 및 미국 특허 6,153,261은 규소 반응물 가스로서 비스(3차부틸아미노)실란을 이용하는 질화 규소 필름의 형성을 개시한다. LPCVD가 필름 생성에 사용된다.
- [0014] 미국 특허 6,391,803은 식  $\text{Si}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ ,  $\text{SiH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$  및  $\text{SiH}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ ,  $\text{SiH}_3(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ 의 실란, 바람직하게는 첫번째 반응물로서 트리시디메틸아미노실란을 이용하는 원자층 증착에 의한 박막을 포함하는 규소의 형성을 개시한다. 첫 번째 반응물의 일부는 기관상에 화학적으로 흡착되고 두번째 일부는 기관에 물리적으로 흡착된다. 반응물은 제거되고 두번째 반응물, 즉  $\text{NH}_3$ 이 도입된다.

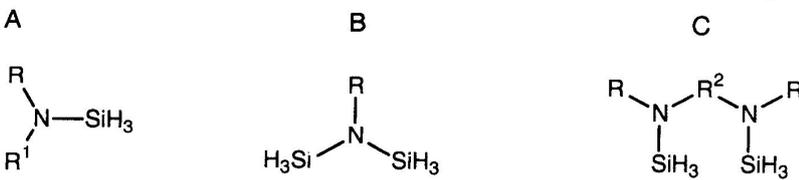
**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0015] CVD 공정에 의해 일반식  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 의 탄질화 규소 필름을 생성하게 하는 액체 아미노실란의 부류가 밝혀졌다. 이들 아미노실란은 이전에 이용된 몇몇 전구체와 달리, 실온 및 편리한 취급이 가능한 압력에서 액체이다. 또한, 본 발명은 그러한 필름을 생산하는 증착 방법에 관한 것이다.

**과제의 해결 수단**

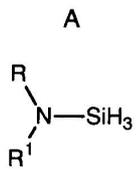
- [0016] 상기 화합물 및 그 혼합물의 부류는 일반적으로 하기 화학식으로 나타낸다:



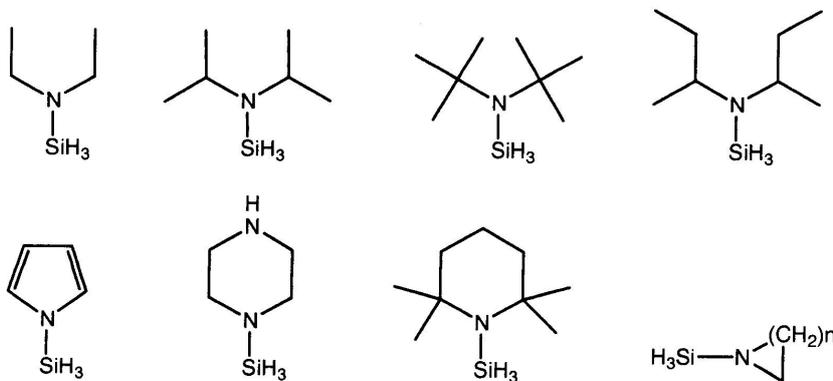
- [0017]
- [0018] 식 중 R은 포화 또는 불포화된, 직쇄, 분지쇄 또는 환식  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$  알킬기, 방향족, 복소환식 또는 화학식 C의 경우는 실일 중에서 선택되고,  $\text{R}^1$ 은 치환기를 갖거나 갖지 않는, 포화 또는 불포화된, 직쇄, 분지쇄 또는 환식  $\text{C}_2-\text{C}_{10}$  알킬기, 방향족, 복소환식, 수소, 실일기 중에서 선택되고, 화학식 A의 R 및  $\text{R}^1$ 은 환식기  $(\text{CH}_2)_n$ 으로 결합될 수도 있고, n은 1-6, 바람직하게는 4 및 5이고,  $\text{R}^2$ 는 단결합,  $(\text{CH}_2)_n$  사슬, 고리,  $\text{SiR}_2$ , 또는  $\text{SiH}_2$ 를 나타낸다. 바람직한 화합물은 R 및  $\text{R}^1$ 이 둘다 2 이상의 탄소 원자를 갖는 것이다.

- [0019] CVD 공정에 사용되는 전구체는 많은 장점을 달성할 수 있으며 이는 하기를 포함한다:

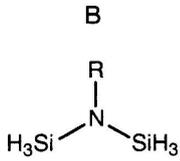
- [0020] 낮은 온도 조건에서 플라즈마 증착의 문제를 일으키지 않고 유전체 필름의 형성을 용이하게 하는 능력;
- [0021] Si-C 결합 대 Si-N 결합의 비율을 조절하고 그로써 결과물 필름의 특성을 조절할 수 있도록 다양한 화학량론에서 아미노실란과 다른 전구체, 예를 들어 암모니아를 혼합하는 능력;
- [0022] 높은 굴절을 및 필름 응력을 갖는 필름을 제조하는 능력;
- [0023] 낮은 에칭 속도를 갖는 필름을 제조하는 능력;
- [0024] 높은 밀도의 필름을 제조하는 능력;
- [0025] 염소 오염을 피하면서 필름을 생성하는 능력; 및
- [0026] 제조가능한 배치로(batch furnace)(100 웨이퍼 이상) 내 낮은 압력(20 mTorr 내지 2 Torr)에서 조작하는 능력; 및
- [0027] 낮은 온도, 예를 들어 550°C 및 그 이하에서  $Si_xC_yN_z$  필름을 생성하는 능력.
- [0028] 분자 구조 중 주요 특징으로서 N-SiH<sub>3</sub> 기를 갖는 액체 유기 아미노실란의 부류가 전자 산업에서 CVD를 통해 탄소 질화 규소 필름을 제조하기 위한 전구체로서 적합하다는 것이 밝혀졌다. 이들 화합물은 다양한 조건 하에서  $Si_xC_yN_z$  필름의 생산을 가능하게 한다.
- [0029] 본 발명의 화합물은 대기압 및 실온, 즉 25°C 에서 액체이고 따라서 트리메틸 치환된 아미노실란의 보고된 이용에 있어서 중요한 장점을 제공한다. 이들은 통상의 취급 및 공정 조건 하에 안정성을 제공하는 아미노기 상에 사슬내 2 이상의 탄소 원자를 갖는 유기기로 치환된다.
- [0030] 아미노실란의 제1 부류는 하기 화학식 A로 표시된다:



- [0031]
- [0032] 이 화합물 부류에서 R은 포화 또는 불포화된, 직쇄, 분지쇄 또는 환식 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬기, 방향족, 복소환식 중에서 선택된다. R<sup>1</sup>은 치환기를 갖거나 갖지 않는, 포화 또는 불포화된, 직쇄, 분지쇄 또는 환식 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 알킬기, 방향족, 복소환식, 수소, 실일기 중에서 선택되고, R 및 R<sup>1</sup>은 환식기로 결합될 수도 있다. 대표적 치환기는 알킬기 및 특히 그 이성체를 포함하는 에틸, 프로필 및 부틸과 같은 C<sub>2-4</sub> 알킬기, 시클로프로필, 시클로펜틸 및 시클로헥실과 같은 환식기이다. 이 부류의 바람직한 화합물의 몇몇 예시를 하기 화학식으로 나타낸다:

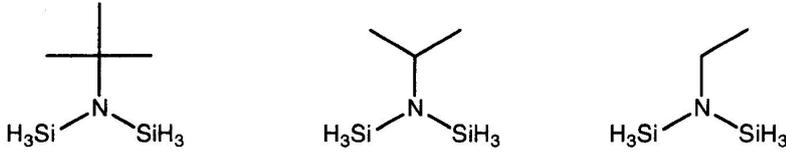


- [0033]
- [0034] 식 중 n은 1-6이고, 바람직하게는 4 또는 5이다.
- [0035] 아미노실란의 제2 부류는 하기 화학식 B로 표시되는 것과 같이 하나의 질소 원자에 부속하는 두개의 실일기를 갖는다.

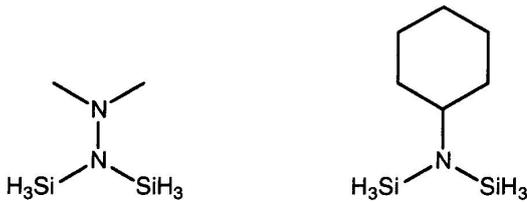


[0036]

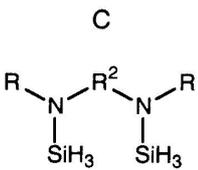
[0037] 제1 부류 화합물의 R기와 같이, R은 포화 또는 불포화된, 직쇄, 분지쇄 또는 환식 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 알킬기, 방향족, 복소 환식 중에서 선택된다. 구체적 R기는 메틸, 에틸, 프로필, 알릴, 및 부틸; 그리고 시클로프로필, 시클로펜틸, 및 시클로헥실과 같은 환식기를 포함한다. 화합물의 예시는 하기 화학식으로 나타낸다:



[0038]

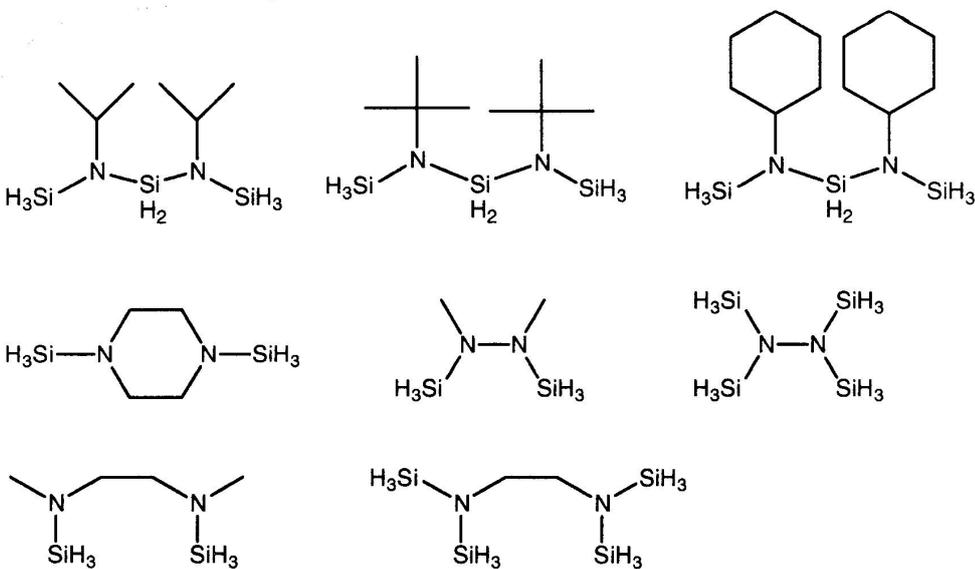


[0039] 아미노실란 화합물의 제3 부류는 하기 화학식 C로 표시된다. 이들은 일반적으로 R은 화학식 A의 R 및 R<sup>1</sup>과 같고 R<sup>2</sup> 기는 질소 원자의 가교역할을 하는 디아미노디실일 화합물이다. 종종 R<sup>2</sup> 기는 질소 원자 간의 단결합에 불과하고 또는 SiR<sub>2</sub>, SiH<sub>2</sub>, 사슬 또는 고리와 같은 가교 기일 수 있다. 화학식은 다음과 같다:



[0040]

[0041] 구체적 예는 하기 화학식으로 표시되는 것을 포함한다:



[0042]

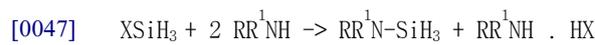
[0043] 이들 화합물은 일반적으로 하기 반응에 의해 합성되며 이는 실시예 1,2,3 및 4로도 기술한다.



[0044]

[0045] 상기 일련의 반응은 상술한 아미노실란으로의 경로를 예시하나, 실란 전구체의 다른 소스도 사용될 수 있다. 이 경로는 반응 화학량론을 이용하여 모노 및 디실일 화합물이 제조되는지에 관해 직접적인 전방 조절(straight forward control) 및 다양한 종류의 아민의 사용을 가능하게 한다.

[0046] 또한 이들 화합물 중 몇몇은, 디메틸아미노 및 디에틸아미노 실란의 제조 및 특성(*The Preparatoin and Properties of Dimethylamino and Diethylamino Silane*, Aylett and Emsley, J. Chem. Soc. (A) p 652-655, 1967)에 기재된 바와 같이, 대응하는 아민과 모노할로실란의 반응에 의해 합성될 수도 있다.



[0048] 이 반응에 잘 맞는 대표적 아민은 알킬, 환식, 및 복소환식이다. 바람직한 아민은 저급 알킬 아민, 예를 들어 에틸, 이소-프로필, t-부틸, 및 시클로헥실이다. 또한 아민은 소망하는 생성물에 따라 1차 또는 2차일 수 있다.

[0049] 탄질화 규소 필름의 형성에서, 선택적으로 암모니아 또는 질소원과 함께 모노 또는 디아미노실란은 통상적 증착 온도에서 증착 챔버에서 반응하도록 한다. 그러한 필름은 화학 증기 증착(CVD), 저압 화학 증기 증착(LPCVD), 플라즈마 증진된 CVD(PECVD), 원자층 증착(ALD) 등을 위해 설계된 증착 챔버에서 형성될 수 있다. 여기서 사용된 CVD라는 용어는 반도체 증착에서 사용되는 이들 공정 각각을 포함하는 것을 의미한다.

[0050] 장점에서 서술했듯이, 여기서 기재된 액체 아미노실란은 많은 경우에 있어서, 일반적 온도 범위가 500 내지 700 °C 일지라도 비교적 낮은 온도에서 CVD를 통해 탄질화 규소 필름을 형성하는 능력을 제작자에게 제공한다. 뜻밖에도,  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$  필름 증착은 아마도  $\text{SiH}_3$  기의 높은 활성 때문에 이루어질 수 있다. 규소 중심에서 암모니아 아미노기 전이반응의 낮은 입체 장애가 이들 화합물을 암모니아와 반응하게 하고 비교적 낮은 온도에서 증가하는 질소 농도로 필름을 증착시킨다고 생각된다.

[0051] 아미노실란 전구체의 증착은 히드라진, 디메틸히드라진, 또는 암모니아와 같은 활성 질소원의 존재 또는 부재 하에서 수행될 수 있다. 아미노실란에 대한 질소원의 몰비는 일반적으로 0: 내지 10:1의 범위 내에 광범위하게 존재한다. 그 상한은 전구체에 대한 희석 효과에 의해 제한되고 희석 효과는 유의적으로 증착 속도를 감소시킬 것이다. 바람직한 범위는 0.1 내지 4:1 이다. 증착을 통한 필름의 형성은 질소 및 헬륨과 같은 불활성 가스를 포함한 다른 가스과 함께 또는 다른 가스 없이 수행될 수도 있다. 대응하는 전구체의 희석을 이루기 위한 제작자에 의한 가스의 이용은 증착의 균일도포성(conformality)를 향상시킬 수 있고 또는 화학 증기 침투를 위한 침투력을 향상시킬 수 있다.

[0052] 저압 화학 증기 증착법(LPCVD)는 20 mTorr 내지 20 Torr 의 압력 범위 내에서 다양한 기판, 예를 들어 규소 상에서 일어날 수 있게 된 화학 반응을 포함한다. 고압 CVD는 소망하는 기판이 도달되기 전에 가스상 핵화(nucleation) 또는 전증착(predeposition)을 일으킬 수 있다. 아미노실란 전구체의 희석이 그러한 고압 반응에서 요구될 수 있다. 몇몇 아미노실란 전구체를 이용한 저압 증착은 비화학적으로 이용가능한 수준의 증착 속도를 나타낼 수 있다. 그러나, 그러한 아미노실란은 원자층 증착에 적합할 수 있다.

[0053] 증착 공정을 수행함에 있어서, 여기에 기재된 아미노실란은 필름 특성을 바꾸기 위해 다른 실일 전구체와 혼합될 수 있다. 다른 전구체의 예는 비스-3차-부틸아미노실란, 트리스-이소-프로필아미노실란, 비스-디에틸아미노실란, 트리스-디메틸아미노실란 및 비스-이소-프로필아미노실란을 포함한다.

**발명의 효과**

[0054] CVD 공정에 의해 일반식  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$  의 탄질화 규소 필름을 생성하게 하는 액체 아미노실란의 부류가 밝혀졌다. 이

들 아미노실란은 이전에 이용된 몇몇 전구체와 달리, 실온 및 편리한 취급이 가능한 액체이다. 또한, 본 발명은 그러한 필름을 생산하는 증착 방법을 제공한다.

**도면의 간단한 설명**

[0055] 도 1은 증착 과정 중 NH<sub>3</sub> 대 전구체의 몰비의 함수로 디에틸아미노실란 및 비스(3차)부틸아미노실란의 증착에 의해 형성된 필름의 응력 치의 곡선이다.

도 2는 표준 SiO<sub>2</sub> 에 대해 증착 과정 중 온도의 함수로 디에틸아미노실란 및 비스(3차)부틸아미노실란의 증착에 의해 형성된 필름의 경도의 곡선이다.

도 3은 디에틸아미노실란(neat), NH<sub>3</sub> 와 디에틸아미노실란 및 비스(3차)부틸아미노실란의 증착에 의해 생성된 필름의 적외선 스펙트럼 이온의 곡선이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0056] 하기 실시예는 다양한 실란의 합성 및 탄질화 규소 필름 형성 전구체의 LPCVD를 포함하는 본 발명의 다양한 실시예를 예시하기 위한 것이다.

[0057] 실시예 1 : 디에틸아미노실란의 합성

[0058] 50g(0.33 몰)의 트리플루오로메탄술포산 및 100ml의 톨루엔을 250ml 플라스크에 첨가하였다. 질소의 보호 하에, 플라스크를 -40℃ 로 냉각하였다. 40.6g(0.33몰)의 톨일실란을 천천히 첨가하였다. 그런 다음 플라스크를 -60℃ 로 냉각하였다. 33.5g의 트리에틸아민을 천천히 첨가한 다음, 24g의 디에틸아민을 첨가하였다. 첨가 후, 플라스크의 온도가 서서히 실온으로 가온되도록 하였다. 액체의 두층이 형성되었다. 분리 깔때기를 사용하여 상층을 분리하였다. 진공 증류에 의해 25g의 디에틸아미노실란이 얻어졌다. 디에틸아미노실란의 끓는점은 210 mmHg에서 40-42℃ 였다.

[0059] 실시예 2 : 디-이소-프로필아미노실란의 합성

[0060] 50g(0.33 몰)의 트리플루오로메탄술포산 및 80ml의 펜탄을 250ml 플라스크에 첨가하였다. 질소의 보호 하에, 플라스크를 -40℃ 로 냉각하였다. 35.6g(0.33몰)의 페닐실란을 천천히 첨가하였다. 그런 다음 플라스크를 -60℃로 냉각하였다. 33.3g(0.33몰)의 트리에틸아민을 천천히 첨가한 다음, 15ml의 펜탄 중 33.3g(0.33몰)의 디-이소-프로필아민 용액을 첨가하였다. 첨가 후, 플라스크의 온도가 서서히 실온으로 가온되도록 하였다. 액체의 두층이 형성되었다. 분리 깔때기를 사용하여 상층을 분리하였다. 용매 및 부산물 벤젠을 증류에 의해 제거하였다. 진공 증류에 의해 30g의 디-이소-프로필아미노실란이 얻어졌다. 디-이소-프로필아미노실란의 끓는점은 106 mmHg에서 55℃ 였다.

[0061] 실시예 3 : 시클로헥실디실일아민 및 2,4-디시클로헥실-2,4-디아자-1,3,5-트리실라펜탄의 합성

[0062] 62.5g의 트리플루오로메탄술포산 및 100ml의 펜탄을 500ml 플라스크에 첨가하였다. 질소의 보호 하에, 플라스크를 -40℃ 로 냉각하였다. 45g의 페닐실란을 천천히 첨가하였다. 그런 다음 플라스크를 -60℃로 냉각하였다. 42g의 트리에틸아민을 천천히 첨가한 다음, 15ml의 펜탄 중 20.6g의 시클로헥실아민 용액을 첨가하였다. 첨가 후, 플라스크의 온도가 서서히 실온으로 가온되도록 하였다. 액체의 두층이 형성되었다. 분리 깔때기를 사용하여 상층을 분리하였다. 용매 및 부산물 벤젠을 증류에 의해 제거하였다. 진공 증류에 의해 15g의 시클로헥실디실일아민이 얻어졌다. 시클로헥실디실일아민의 끓는점은 17 mmHg에서 54-55℃ 였다. 남아있는 높은 끓는점 부분은 96.6% 2,4-디시클로헥실-2,4-디아자-1,3,5-트리실라펜탄을 포함한다.

[0063] 실시예 4 : t-부틸디실릴아민 및 2,4-디-3차-부틸-2,4-디아자-1,3,5-트리실라펜탄의 합성

[0064] 50.0g(0.33 몰)의 트리플루오로메탄술포산 및 100ml의 펜탄을 500ml 플라스크에 첨가하였다. 질소의 보호 하에, 플라스크를 -40℃ 로 냉각하였다. 35.6g(0.33몰)의 페닐실란을 천천히 첨가하였다. 그런 다음 플라스크를 -60℃ 로 냉각하였다. 33.3g(0.33몰)의 트리에틸아민을 천천히 첨가한 다음, 15ml의 펜탄 중 28.7g(0.165몰)의 t-부틸아민 용액을 첨가하였다. 첨가 후, 플라스크의 온도가 서서히 실온으로 가온되도록 하였다. 액체의 두층이 형성되었다. 분리 깔때기를 사용하여 상층을 분리하였다. 용매 및 부산물 벤젠을 증류에 의해 제거하였다. 진공 증류에 의해 21g의 2,4-디-3차-부틸-2,4-디아자-1,3,5-트리실라펜탄이 얻어졌다.

[0065] 실시예 5 : 디에틸아미노실란 전구체를 이용한 탄질화 규소 필름의 형성

- [0066] 일반적 공정
- [0067] 아미노실란 전구체는 탄질화 규소 증착을 위한 실험의 전구체 적격을 부여하기 위해 사용되는 LPCVD 반응기에서 실험한다. 전구체를 탈기시키고 요구되는 저압 유량 제어기(mass flow controller, MFC)를 통해 반응기로 계량한다. MFC 유량은 화학물질의 중량 손실 vs. 유량 시간에 대해 조정한다. 특정화된, 암모니아와 같은 추가적 반응물 및 질소와 헬륨과 같은 희석제 또한 요구되는 바와 같이 조정된 MFC를 통해 반응기로 계량한다. 반응기를  $10^{-4}$  Torr(0.013Pa) 이하로 탈기할 수 있는 루츠 송풍기/건조 펌프 조합(roots blower/dry pump combination)에 반응기를 연결한다. 증착 중에, 규소 웨이퍼의 적재(load)에 걸친 온도는 설정 점의  $1^{\circ}\text{C}$  이내이다.
- [0068] 규소 웨이퍼를 퀴츠 보트(quartz boat) 상에 적재하고 반응기에 주입한다. 반응기는 기초 압력(base pressure)으로 펌프하고 누설을 체크한다. 시스템은, 반응기가 가열됨에 따른 규소 웨이퍼의 산화를 방지하도록 임의의 잔여 산소 또는 습기를 희석하는 가스 흐름으로 공정 온도까지 증가시킨다. 그런 다음 모든 웨이퍼 표면을 동일한 온도(부착된 열전지(thermocouples)로 웨이퍼 상의 사전 측정에 의해 결정된 것과 같은)로 하는 기정된 시간 동안 반응기를 안정화시킨다.
- [0069] 가스 및 증기를 조절된 압력에서 기정된 증착 시간 동안 반응기에 주입한다. 그런 다음, 가스를 잠그고, 반응기를 기초 압력까지 펌프한다. 그런 다음 반응기가 냉각됨에 따라 반응기를 펌프 정화하고(pump-purge), 펌프 다운(pump down)하고, 임의의 반응성 가스 또는 증기를 깨끗이 하도록 펌프 정화한다. 반응기를 대기압까지 도로 메운다(backfill); 웨이퍼를 제거하고 실온으로 냉각되게 한다. 그런 다음 증착된 필름의 필름 두께, 필름 굴절율, 필름 응력(도 1), 적외선 흡광도(도 3에 나타냄), 유전상수 및 산 에칭 속도(표 1)을 측정한다.
- [0070] 증착된 필름의 형성에 있어서, 10 sccm의 디에틸아미노실란(DEAS)은 20 sccm  $\text{NH}_3$  및 20 sccm  $\text{N}_2$  와 함께 1.3 Torr(173.3 Pa)에서 60분의 증착 시간 동안  $570^{\circ}\text{C}$  에서 반응기에 유입되었다.
- [0071] 평균 필름 두께는 69 nm, 굴절율은 2.045 였다. 필름 응력은  $1.07 \times 10^{10}$  dynes/cm<sup>2</sup> (1.07 GPa)로 측정되었다.
- [0072] 적외선 스펙트럼은 Si-C 및 Si-N 흡수가 현저했다. C-H 또는 C-N 흡수는 도 3에 나타낸 바와 같이 노이즈 표지에 있었고 필름 조성은 소망한대로 주로  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$  의 형태에 있었다.
- [0073] 실시예 6 :  $\text{NH}_3$  없이  $\text{N}_2$  를 이용하고 디에틸아미노실란 전구체를 이용한 탄질화 규소 필름의 형성
- [0074] 공정 조건을 제외하고 실시예 5의 과정에 따른다.  $\text{NH}_3$  대신에 질소가 사용되었다. 이 실시예에서, 10 sccm의 디에틸아미노실란(DEAS)은 40 sccm  $\text{N}_2$  와 함께 1.0 Torr(133 Pa)에서 40분의 증착 시간 동안  $600^{\circ}\text{C}$  에서 반응기에 유입되었다.
- [0075] 평균 필름 두께는 42 nm, 굴절율은 2.288 였다. 필름 응력은  $1.34 \times 10^{10}$  dynes/cm<sup>2</sup> (1.07 GPa)로 측정되었다. 이들 필름은 암모니아로 얻어진 것보다 더 높은 응력 및 더 낮은 에칭 속도를 갖는다(에칭 속도에 대한 표 1 참조). 그러한 필름의 균일도포성은 단리된 구조(isolated structures) 상에서 100% 인 것으로 나타났다.
- [0076] 실시예 7 :  $\text{NH}_3$  없이  $\text{N}_2$  를 이용하고 디이소프로필아미노실란 전구체를 이용한 탄질화 규소 필름의 형성
- [0077] 전구체를 제외하고 실시예 5의 과정에 따른다. 10 sccm의 디이소프로필아미노실란(DIPAS)은 20 sccm He 및 20 sccm  $\text{N}_2$  와 함께 1.0 Torr(133 Pa)에서 70분의 증착 시간 동안  $570^{\circ}\text{C}$  에서 반응기에 유입되었다.
- [0078] 평균 필름 두께는 46 nm, 굴절율은 2.056 였다. 필름 응력은  $1.07 \times 10^{10}$  dynes/cm<sup>2</sup> (1.07 GPa)로 측정되었다. 놀랍게도, 디이소프로필아미노실란에 대한 굴절율 및 응력은 실시예 6의 전구체의 값과 유사했다. 이들 결과는 이 부류의 물질 내에서 우수한 응력치가 달성될 수 있다는 것을 나타낸다.
- [0079] 실시예 8 :  $\text{NH}_3$  없이  $\text{N}_2$  를 이용하고 대조군으로 비스(3차 부틸아미노)실란 전구체를 이용한 탄질화 규소 필름의 형성
- [0080] 전구체를 제외하고 실시예 5의 과정에 따르며, 이는 대조군으로 사용되었다. BTBAS는 전세계적으로 생산 과정에서 사용되는 전구체이며 이는 그 잘 인정된 수행 특성 때문에 대표적 아미노실란 비교대상으로 선택되었다.
- [0081] 10 sccm의 비스(3차 부틸아미노)실란(BTBPAS)은 20 sccm He 및 20 sccm  $\text{N}_2$  와 함께 1.0 Torr(133 Pa)에서 70분

의 증착 시간 동안 570°C 에서 반응기에 유입되었다. 이들 필름은 모노-아미노실란의 단지 20%의 응력 및 10% 미만의 에칭 저항을 갖는다(표 1 참조).

[0082] 도 1은 비스(3차)부틸아미노실란 및 디에틸아미노실란에 대한 응력 데이터를 사용하여 생성되었다. 이는 FSM 시스템을 이용한 응력 측정의 결과를 나타낸다. 디에틸아미노실란에 대한 결과는 예상하지 못한 것이었는데, 즉, 적당한 NH<sub>3</sub>:DEAS 비에서 높은 응력의 유지를 포함하여 낮은 NH<sub>3</sub>:DEAS 비에서 높은 응력이 달성되었다.

[0083] 비스(3차부틸아미노)실란 및 디클로로실란과 같은 전구체는, 화학물질에 대한 암모니아 비율이 감소함에 따라 감소하는 응력을 갖는 필름을 생성한다. 낮은 NH<sub>3</sub>:BTBAS 비에서 응력 결과는 좋지 않다. 이들 전구체에 대해 감소하는 암모니아는 규소가 풍부한 필름을 생성하고 이는 규소 기관에 대해 이들 필름의 열 팽창 계수를 감소시킨다. 이론에 얽매이고자 하는 것은 아닐지라도, 증착 과정에서 감소하는 암모니아:DEAS 비는 Si 대 N 원자 비를 증가시키고 그 효과는 C 대 Si 원자 비를 증가시키는 것이다. 그런 다음 명백히 몇몇 Si-N이 Si-C 결합으로 치환되고 이들 결합은 유사한 응력을 갖는 필름을 생성하게 한다.

[0084] 실시예의 두번째 구성성분은 필름 경도의 측정이었다. 이는 히시트론 시스템(Hysitron system)을 사용하여 새김눈(indentation)에 의해 측정되었다. 도 2는 증착된 필름 경도를 나타내는 곡선이다. 디에틸아미노실란이 전구체로서 사용되었을 때 BTBAS 증착 및 열적으로 성장된(thermally grown) 이산화 규소에 비하여 더 단단한 필름이 얻어졌다. 더 단단한 필름은 밑에 놓인 층 및 그들 자체를 화학-기계적 연마(CMP) 조작에서 더욱 보호한다. 이 특성 또한 놀라왔다.

[0085] 실시예 9 : 질화 규소 및 탄질화 규소 필름의 에칭 내성

[0086] 이 실시예에서, 다양한 질화 규소 및 탄질화 규소의 에칭 결과가 표 1에 기재된다. 표 1은 1% (49% 중) HF에서 여러 전구체 유래의 에칭 필름의 결과를 나타낸다. 에칭 속도는 같은 시간에서 에칭된 열적으로 성장된 이산화 규소의 값에 비해 나타낸다. 에칭 속도가 더 낮을수록 바람직하지 않은 이산화규소가 제거됨에 따라 외형을 유지하고 밑에 놓인 층을 보호하기에 더 좋다.

**표 1**

[0087] 24°C 에서 49% HF 중 1%에서 필름 에칭 속도의 비교

화학물질	NH <sub>3</sub> 비	증착 온도 °C	SiO <sub>2</sub> 에 대한 1% HF 에칭 속도
BTBAS	2:1	570	0.188
BTBAS	0	570	0.018
DEAS	2:1	570	0.006
DEAS	4:1	570	0.008
DEAS	1:1	570	0.009
DEAS	0	570	0.001
DIPAS	2:1	570	0.006
DIPAS	0	570	0.006
BTBAS = 비스(3차부틸아미노)실란			
DEAS = 디에틸아미노실란			
DIPAS = 디이소프로필아미노실란			

[0088] 상기 표 1로부터, 0 내지 2의 NH<sub>3</sub> 대 전구체 비에서 DEAS는 우수한 낮은 에칭 속도를 갖는 것으로 나타난다. 반면에, NH<sub>3</sub> : BTBAS의 비는 0.0:1에서도 2:1 비에서의 DEAS보다 더 높은 에칭 속도를 나타냈다. 우수한 낮은 에칭 속도는 낮은NH<sub>3</sub> : BTBAS 비에서 나타나지만, BTBAS 응력 수준은 낮은 NH<sub>3</sub> : BTBAS 레벨에서 열악하다는 것을 유의하라.

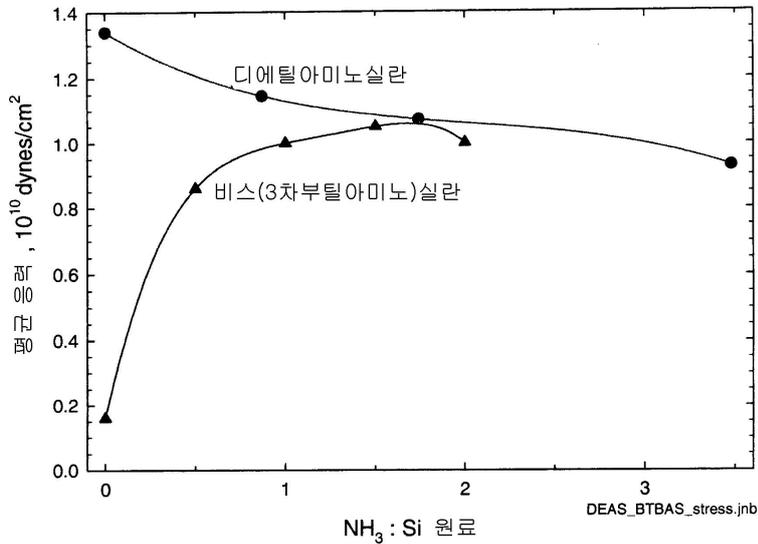
[0089] 요약하면, 화학식 Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> 의 유전체 탄질화 규소 필름은 CVD 및 기타 증착 공정에 의해 상술한 아미노실란의 부류로부터 제조될 수 있다. Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> 필름 형성을 위한 많은 전구체는 잘 수행하지 않는 반면, SiH<sub>3</sub> 기의 높은 활성이 550°C 정도로 낮은 온도에서 Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> 필름 증착을 생성하게 하는 것으로 생각된다.

[0090] 또한 규소 중심에서 암모니아 아미노기 전이반응의 낮은 입체 장애가 이들 화합물을 암모니아와 반응하게 하고

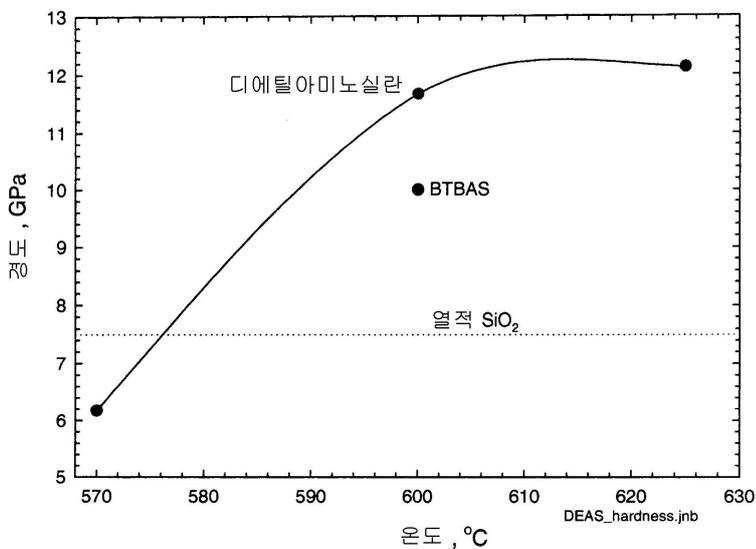
비교적 낮은 온도에서 증가하는 질소 농도로 필름을 형성하게 한다고 생각된다. 에틸, 이소프로필, 부틸 등과 같은 리간드는 베타-수소화물 제거에 의해 휘발성의 부산물이 되므로 좋은 이탈기로서 기능한다. 뒤에 남겨진 임의의 탄소는 규소에 결합된다. 반면에, 과거에 공지된 바와 같은 메틸기를 갖는 아미노실란 전구체는 이러한 분리 경로를 갖지 않는다. 이들은 질소에 결합된 상태로 남으며 성장하는 필름 내에 포함되고 트랩될 수 있다. 그러한 트랩된(trapped) 메틸기의 존재는 적외선 스펙트럼에서 용이하게 식별된다(도 3 참조). 여기서 도 3의 C-H 피크의 부재는 필름 내 트랩된 탄화수소가 극히 낮은 수준일 수 있다는 것을 나타낸다.

도면

도면1



도면2



도면3

