

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-507177
(P2024-507177A)

(43)公表日 令和6年2月16日(2024.2.16)

(51)国際特許分類		F I	テーマコード (参考)	
C 2 3 C	16/18 (2006.01)	C 2 3 C	16/18	4 H 0 0 6
C 2 3 C	16/455 (2006.01)	C 2 3 C	16/455	4 H 0 5 0
C 0 7 F	11/00 (2006.01)	C 0 7 F	11/00	B 4 K 0 3 0
C 0 7 C	257/14 (2006.01)	C 0 7 C	257/14	5 F 0 5 8
H 0 1 L	21/316 (2006.01)	H 0 1 L	21/316	X
		審査請求	未請求	予備審査請求
				未請求 (全87頁)
(21)出願番号	特願2023-548886(P2023-548886)	(71)出願人	591032596	
(86)(22)出願日	令和4年2月11日(2022.2.11)		メルク パテント ゲゼルシャフト ミット	
(85)翻訳文提出日	令和5年9月21日(2023.9.21)		ベシュレンクテル ハフツング	
(86)国際出願番号	PCT/US2022/016044		Merck Patent Gesell	
(87)国際公開番号	WO2022/173999		schaft mit beschrae	
(87)国際公開日	令和4年8月18日(2022.8.18)		nkter Haftung	
(31)優先権主張番号	63/149,524		ドイツ連邦共和国 デー- 6 4 2 9 3 ダ	
(32)優先日	令和3年2月15日(2021.2.15)		ルムシュタット フランクフルター シュ	
(33)優先権主張国・地域又は機関			トラーセ 2 5 0	
	米国(US)		Frankfurter Str. 2 5	
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA	(71)出願人	0, D- 6 4 2 9 3 Darmstad	
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(		t, Federal Republic	
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A		of Germany	
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR			
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,			
	最終頁に続く			
			523186634	
			ヴェルサム・マテリアルズ・ユーエス・	
			最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 金属含有薄膜を堆積するための第6族アミジネートパドルホイール型化合物

(57)【要約】
開示及び特許請求される発明は、有機金属アミジネート及びグアニジネートパドルホイール型化合物、これらの化合物を含む組成物、及び金属含有膜を堆積するための前駆体としてのこれらの化合物の使用方法に関する。

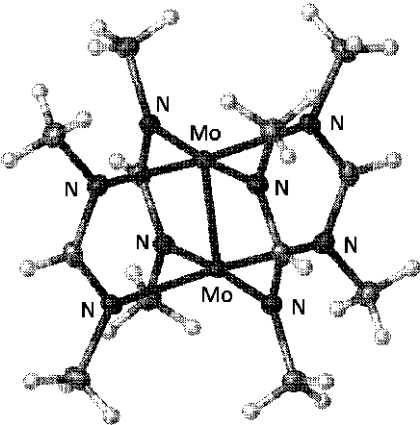


FIG. 8

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

式 $M_2 - (\text{アミジネート配位子})_4$ (式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つである) の前駆体。

【請求項 2】

Mがクロムである、請求項 1 に記載の前駆体。

【請求項 3】

Mがモリブデンである、請求項 1 に記載の前駆体。

【請求項 4】

Mがタングステンである、請求項 1 に記載の前駆体。

10

【請求項 5】

四つの全てのアミジネート配位子が、同じ化学構造を有する、請求項 1 に記載の前駆体。

【請求項 6】

アミジネート配位子のうちの二つ以上が同じ化学構造を有する、請求項 1 に記載の前駆体。

【請求項 7】

四つの全てのアミジネート配位子が異なる化学構造を有する、請求項 1 に記載の前駆体。

【請求項 8】

アミジネート配位子が、以下のアミジネート配位子から選択される、請求項 1 ～ 7 のいずれか一つに記載の前駆体。

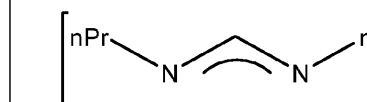
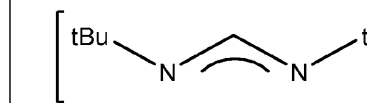
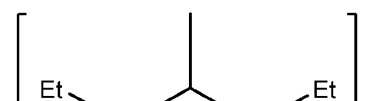
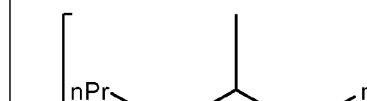
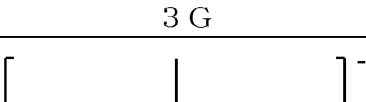
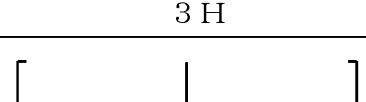
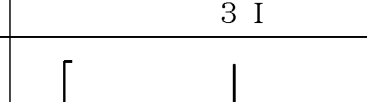
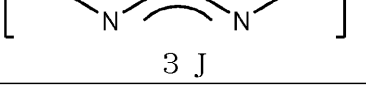
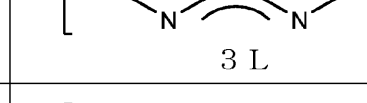
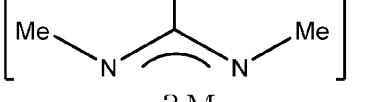
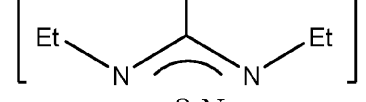
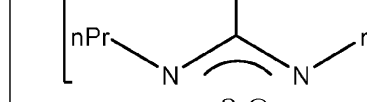
20

30

40

50

【表 1】

アミジネート配位子		
 3 A	 3 B	 3 C
 3 D	 3 E	 3 F
 3 G	 3 H	 3 I
 3 J	 3 K	 3 L
 3 M	 3 N	 3 O
 3 P	 3 Q	 3 R

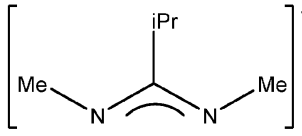
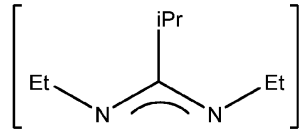
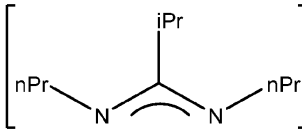
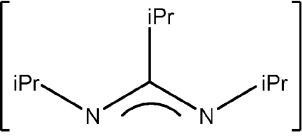
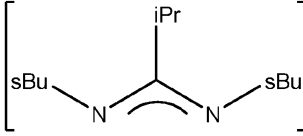
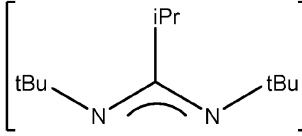
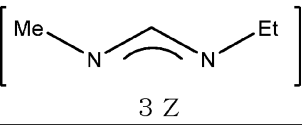
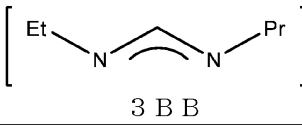
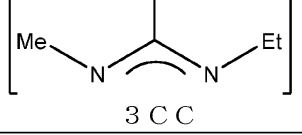
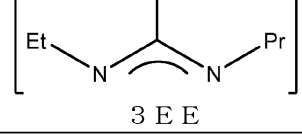
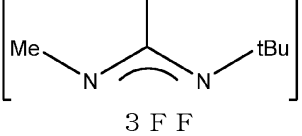
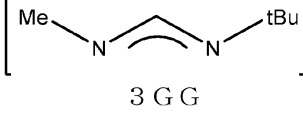
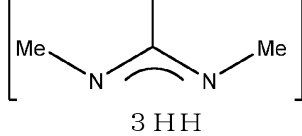
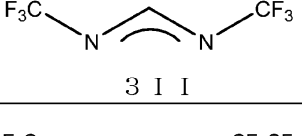
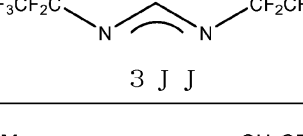
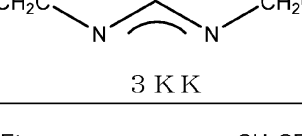
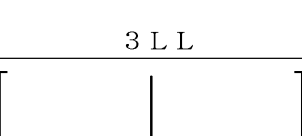
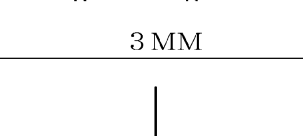
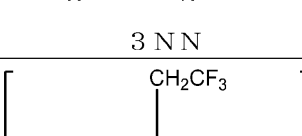
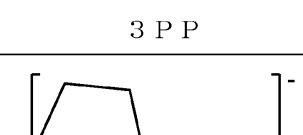
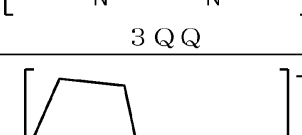
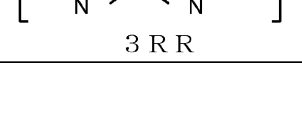
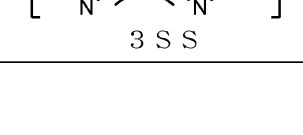
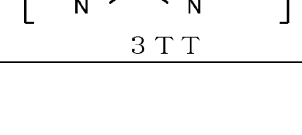
10

20

30

40

50

 3 S	 3 T	 3 U
 3 W	 3 X	 3 Y
 3 Z	 3 A A	 3 B B
 3 C C	 3 D D	 3 E E
 3 F F	 3 G G	 3 H H
 3 I I	 3 J J	 3 K K
 3 L L	 3 M M	 3 N N
 3 O O	 3 P P	 3 Q Q
 3 R R	 3 S S	 3 T T

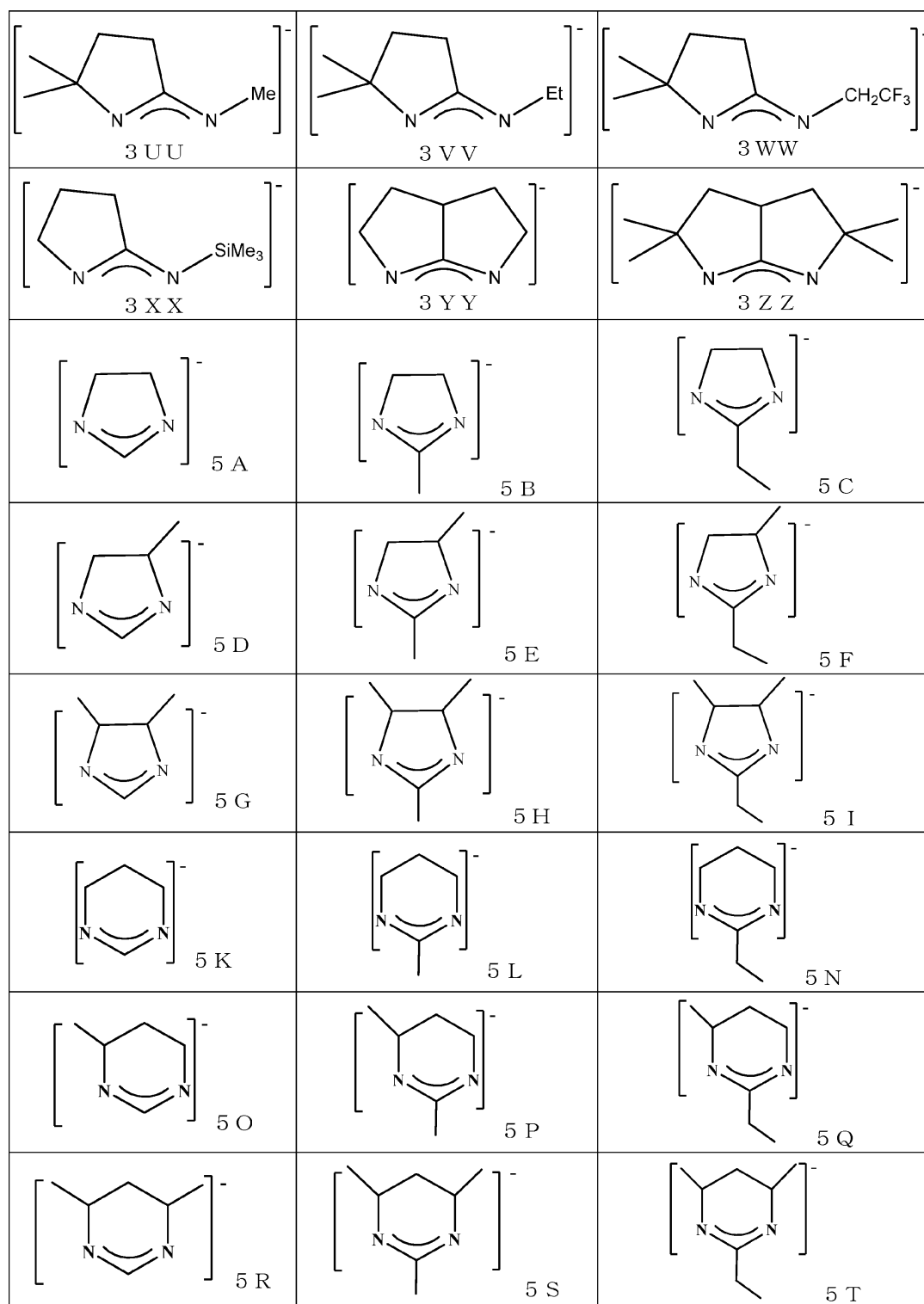
10

20

30

40

50



10

20

30

40

【請求項 9】

前駆体が以下の構造のうちの一つを有する、請求項 1～8 のいずれか一つに記載の前駆体。

【表 2】

式	化合物	式	化合物
$M_2 - (3A)_4$		$M_2 - (3B)_4$	
$M_2 - (3D)_4$		$M_2 - (3TT)_4$	

10

20

30

40

50

$M_2 - (3 \text{ X X})_4$		$M_2 - (3 \text{ U U})_4$	
$M_2 - (3 \text{ R R})_4$		$M_2 - (3 \text{ Z})_4$	
$M_2 - (3 \text{ G})_4$		$M_2 - (3 \text{ H})_4$	
$M_2 - (3 \text{ K K})_4$		$M_2 - (3 \text{ M M})_4$	
$M_2 - (3 \text{ Q Q})_4$		$M_2 - (3 \text{ Y Y})_4$	
$M_2 - (5 \text{ K})_4$		$M_2 - (5 \text{ B})_4$	

10

20

30

40

【請求項 10】

式 $M_2 - (\text{グアニジネート配位子})_4$ (式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つである) の前駆体。

【請求項 11】

Mがクロムである、請求項 10 に記載の前駆体。

【請求項 12】

Mがモリブデンである、請求項 10 に記載の前駆体。

【請求項 13】

Mがタングステンである、請求項 10 に記載の前駆体。

50

【請求項 1 4】

四つの全てのグアニジネート配位子が同じ化学構造を有する、請求項 1 0 に記載の前駆体。

【請求項 1 5】

グアニジネート配位子のうちの二つ以上が同じ化学構造を有する、請求項 1 0 に記載の前駆体。

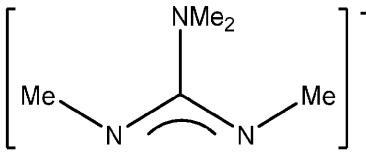
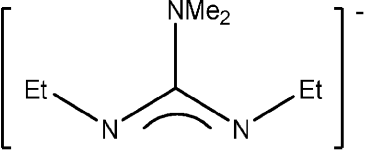
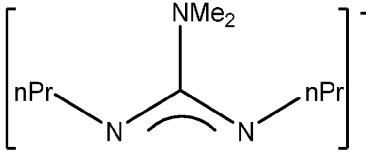
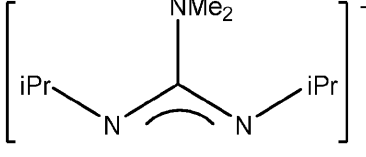
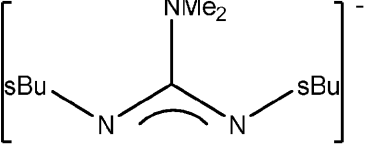
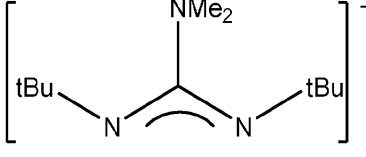
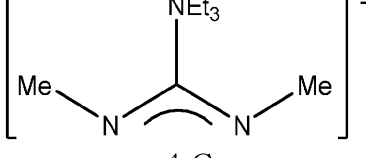
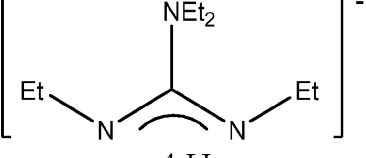
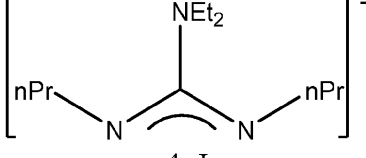
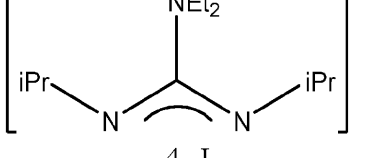
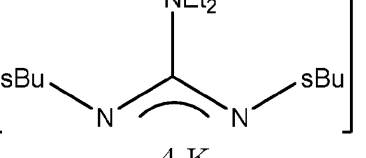
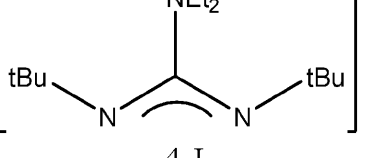
【請求項 1 6】

四つの全てのグアニジネート配位子が異なる化学構造を有する、請求項 1 0 に記載の前駆体。

【請求項 1 7】

グアニジネート配位子が、以下のグアニジネート配位子から選択される、請求項 1 0 ～ 1 6 のいずれか一つに記載の前駆体。

【表 3】

グアニジネート配位子		
 4 A	 4 B	 4 C
 4 D	 4 E	 4 F
 4 G	 4 H	 4 I
 4 J	 4 K	 4 L

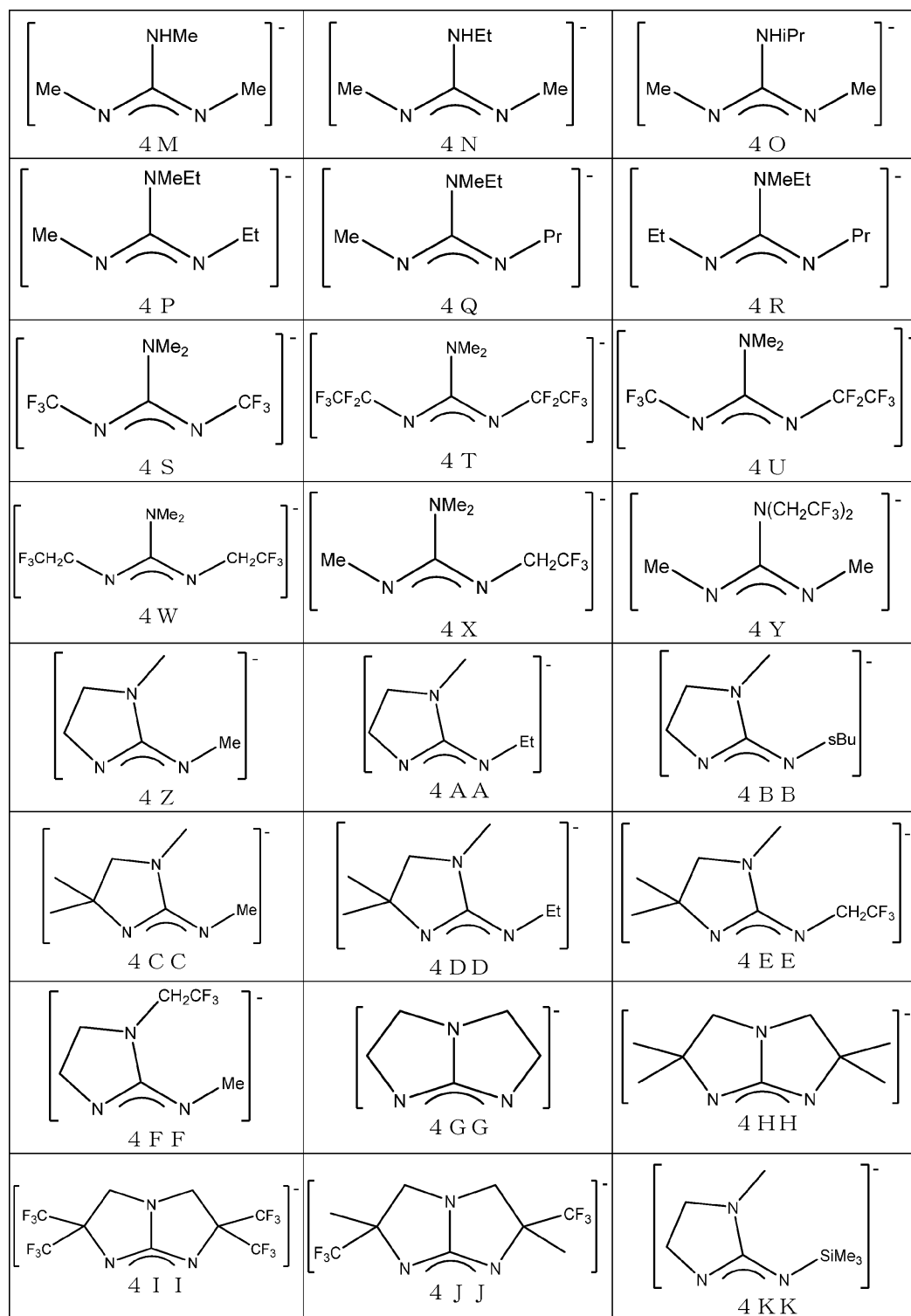
10

20

30

40

50



10

20

30

40

【請求項 18】

前駆体が以下の構造のうちの一つを有する、請求項 10～17 のいずれか一つに記載の前駆体。

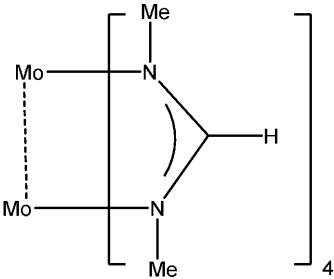
【表 4】

式	化合物	式	化合物
$M_2 - (4A)_4$		$M_2 - (4Z)_4$	
$M_2 - (4GG)_4$		$M_2 - (4HH)_4$	

【請求項 19】

次式を有する前駆体。

【化 1】



【請求項 20】

図 14 に示すものに実質的に一致する X 線粉末回折パターンによって特性づけられる、請求項 19 に記載の前駆体。

【請求項 21】

次の値からなる群から選択される四つ以上の 2θ 値を含む X 線粉末回折パターンによって特性づけられる、請求項 19 に記載の前駆体。

10

20

30

40

50

【表 5】

ピーク番号	2シータ (度±0. 2)
1	1 1. 1 6±0. 2
2	1 1. 9 8±0. 2
3	1 3. 0 0±0. 2
4	1 3. 9 8±0. 2
5	1 6. 6 4±0. 2
6	1 8. 5 2±0. 2
7	1 8. 7 2±0. 2
8	2 0. 5 4±0. 2
9	2 1. 3 4±0. 2
1 0	2 6. 0 6±0. 2
1 1	2 6. 4 4±0. 2
1 2	2 6. 8 8±0. 2
1 3	2 7. 5 4±0. 2
1 4	2 8. 8 2±0. 2
1 5	3 3. 6 4±0. 2
1 6	3 3. 9 8±0. 2
1 7	3 7. 3 4±0. 2
1 8	3 7. 7 8±0. 2

10

20

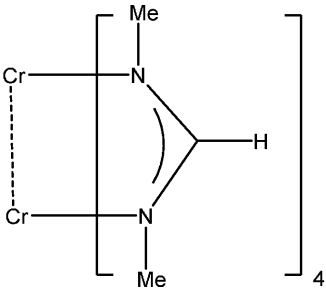
【請求項 2 2】

1 1. 1 6±0. 2、1 1. 9 8±0. 2、1 3. 0 0±0. 2、1 3. 9 8±0. 2 及び 1 6. 6 4±0. 2 度 2 θ での特性ピークを有する X 線粉末回折パターンによって特性づけられる、請求項 1 9 に記載の前駆体。

【請求項 2 3】

次式を有する前駆体。

【化 2】

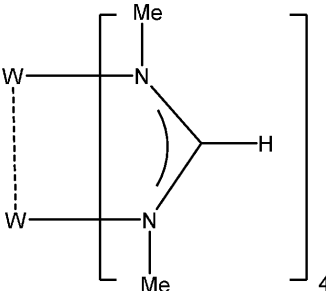


30

【請求項 2 4】

次式を有する前駆体。

【化 3】



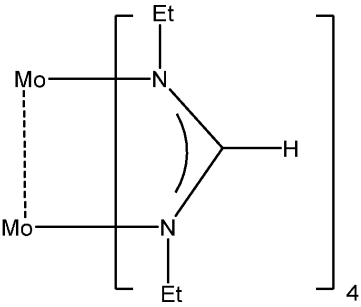
40

【請求項 2 5】

次式を有する前駆体。

50

【化 4】



10

【請求項 2 6】

図 1 5 に示すものに実質的に一致する X 線粉末回折パターンによって特性付けられる、請求項 2 5 に記載の前駆体。

【請求項 2 7】

次の値からなる群から選択される四つ以上の 2 θ 値を含む X 線粉末回折パターンによって特性づけられる、請求項 2 5 に記載の前駆体。

【表 6】

ピーク番号	2 シータ (度 ± 0. 2)
1	7. 3 6 ± 0. 2
2	1 0. 7 8 ± 0. 2
3	1 1. 3 6 ± 0. 2
4	1 1. 6 2 ± 0. 2
5	1 1. 8 6 ± 0. 2
6	1 3. 6 ± 0. 2
7	1 4. 8 4 ± 0. 2
8	1 7. 1 8 ± 0. 2
9	1 7. 5 6 ± 0. 2
1 0	2 0. 7 8 ± 0. 2
1 1	2 2 ± 0. 2
1 2	2 3. 1 4 ± 0. 2
1 3	2 5. 1 4 ± 0. 2
1 4	2 6. 2 ± 0. 2
1 5	3 1. 9 ± 0. 2
1 6	3 2. 8 6 ± 0. 2
1 7	3 3. 4 ± 0. 2

20

30

【請求項 2 8】

1 0. 7 8 ± 0. 2、1 1. 3 6 ± 0. 2、1 1. 6 2 ± 0. 2、1 1. 8 6 ± 0. 2 及び 1 3. 6 ± 0. 2 度 2 θ での特性ピークを有する X 線粉末回折パターンによって特性づけられる、請求項 2 5 に記載の前駆体。

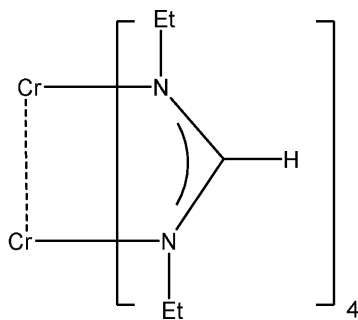
【請求項 2 9】

次式を有する前駆体。

40

50

【化 5】

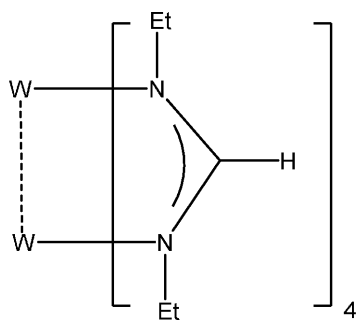


10

【請求項 30】

次式を有する前駆体。

【化 6】

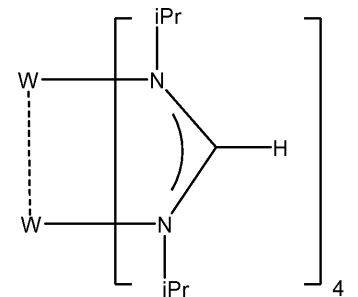


20

【請求項 31】

次式を有する前駆体。

【化 7】

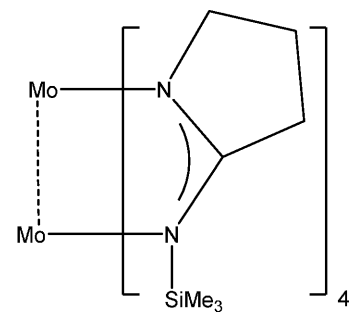


30

【請求項 32】

次式を有する前駆体。

【化 8】



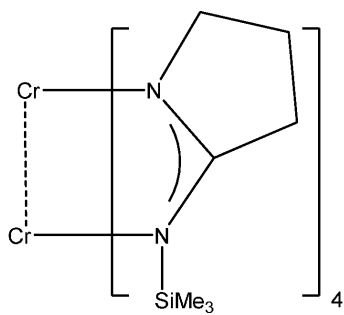
40

【請求項 33】

次式を有する前駆体。

50

【化 9】

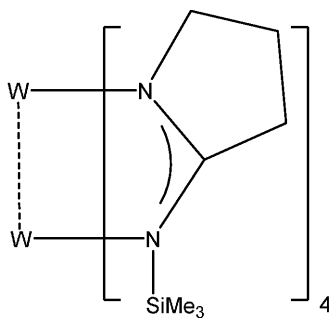


10

【請求項 3 4】

次式を有する前駆体。

【化 1 0】

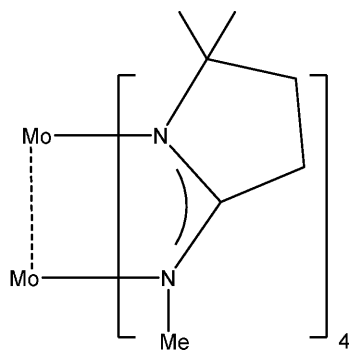


20

【請求項 3 5】

次式を有する前駆体。

【化 1 1】

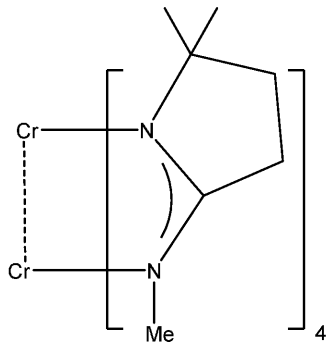


30

【請求項 3 6】

次式を有する前駆体。

【化 1 2】



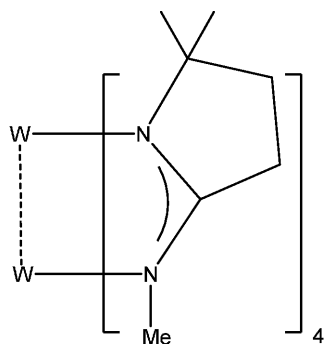
40

【請求項 3 7】

次式を有する前駆体。

50

【化 1 3】

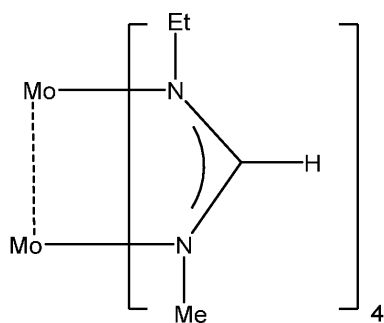


10

【請求項 3 8】

次式を有する前駆体。

【化 1 4】

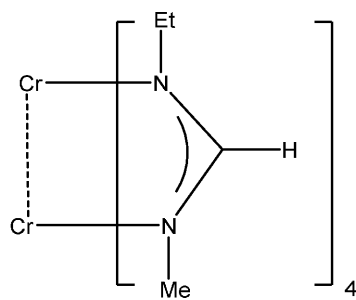


20

【請求項 3 9】

次式を有する前駆体。

【化 1 5】

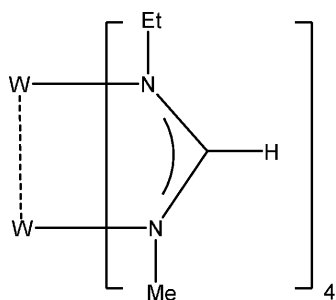


30

【請求項 4 0】

次式を有する前駆体。

【化 1 6】



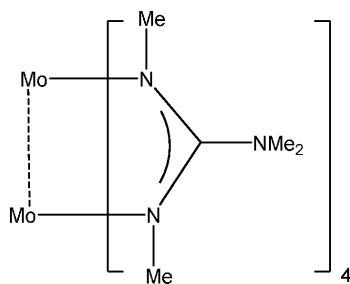
40

【請求項 4 1】

次式を有する前駆体。

50

【化 1 7】

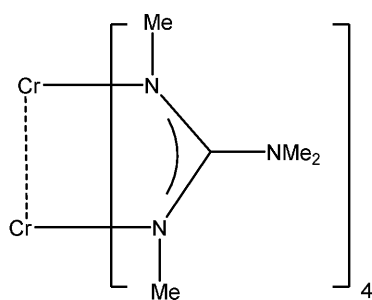


【請求項 4 2】

10

次式を有する前駆体。

【化 1 8】

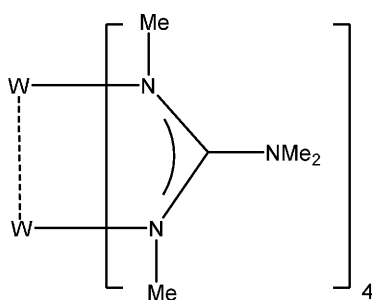


20

【請求項 4 3】

次式を有する前駆体。

【化 1 9】

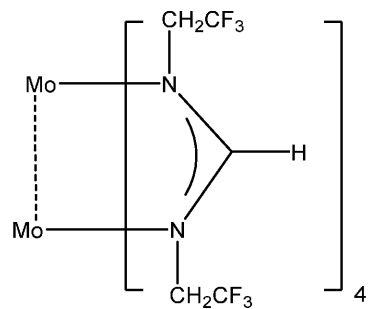


30

【請求項 4 4】

次式を有する前駆体。

【化 2 0】



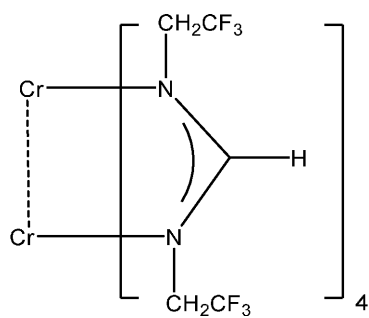
40

【請求項 4 5】

次式を有する前駆体。

50

【化 2 1】

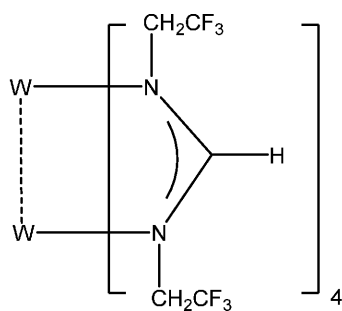


10

【請求項 4 6】

次式を有する前駆体。

【化 2 2】

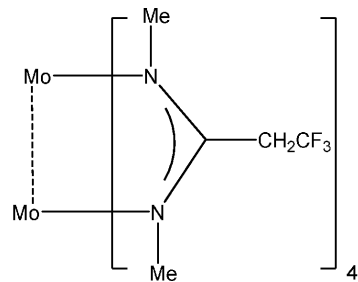


20

【請求項 4 7】

次式を有する前駆体。

【化 2 3】

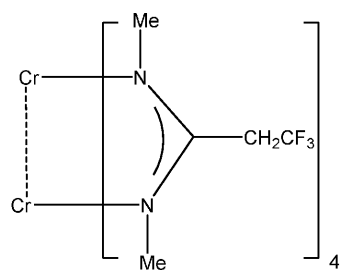


30

【請求項 4 8】

次式を有する前駆体。

【化 2 4】



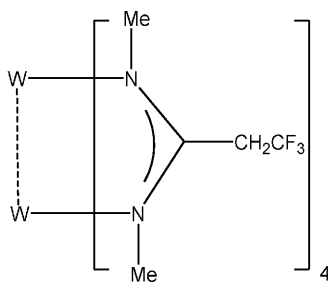
40

【請求項 4 9】

次式を有する前駆体。

50

【化 2 5】

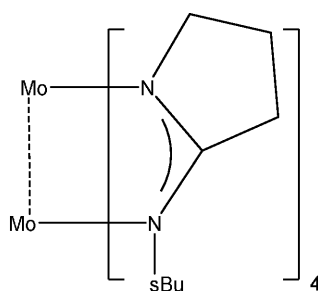


【請求項 5 0】

10

次式を有する前駆体。

【化 2 6】

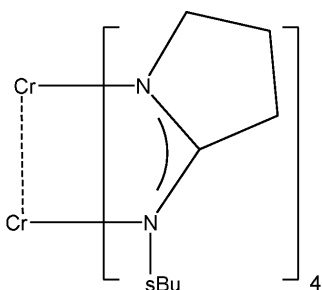


20

【請求項 5 1】

次式を有する前駆体。

【化 2 7】

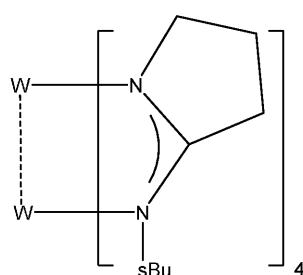


30

【請求項 5 2】

次式を有する前駆体。

【化 2 8】



40

【請求項 5 3】

基材の少なくとも一つの表面上に遷移金属含有膜を形成する方法であって、

a. 基材の前記少なくとも一つの表面を反応容器中に用意するステップ；

b. 化学蒸着 (CVD) プロセス及び原子層堆積 (ALD) プロセスから選択される熱堆積プロセスによって、堆積プロセスのための金属源化合物として請求項 1～5 2 の一種以上の前駆体を用いて、前記少なくとも一つの表面上に遷移金属含有膜を形成するステップ；

を含む、前記方法。

50

【請求項 5 4】

少なくとも一つの反応体を反応容器中に導入することを更に含む、請求項 5 3 に記載の方法。

【請求項 5 5】

水、二原子酸素、酸素プラズマ、オゾン、NO、N₂O、NO₂、一酸化炭素、二酸化炭素及びこれらの組み合わせの群から選択される少なくとも一つの反応体を、反応容器中に導入することを更に含む、請求項 5 3 に記載の方法。

【請求項 5 6】

アンモニア、ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン、ジアルキルヒドラジン、窒素、窒素／水素、アンモニアプラズマ、窒素プラズマ、窒素／水素プラズマ、及びこれらの組み合わせの群から選択される少なくとも一つの反応体を、反応容器中に導入することを更に含む、請求項 5 3 に記載の方法。

【請求項 5 7】

水素、水素プラズマ、水素とヘリウムとの混合物、水素とアルゴンとの混合物、水素／ヘリウムプラズマ、水素／アルゴンプラズマ、ホウ素含有化合物、ケイ素含有化合物及びこれらの組み合わせの群から選択される少なくとも一つの反応体を、反応容器中に導入することを更に含む、請求項 5 3 に記載の方法。

【請求項 5 8】

遷移金属含有膜が、おおよそ 500 μOhm cm 未満の抵抗を有する、請求項 5 3 に記載の方法。

【請求項 5 9】

遷移金属含有膜が、おおよそ 400 μOhm cm 未満の抵抗を有する、請求項 5 3 に記載の方法。

【請求項 6 0】

遷移金属含有膜が、おおよそ 300 μOhm cm 未満の抵抗を有する、請求項 5 3 に記載の方法。

【請求項 6 1】

遷移金属含有膜が、おおよそ 200 μOhm cm 未満の抵抗を有する、請求項 5 3 に記載の方法。

【請求項 6 2】

遷移金属含有膜が、おおよそ 100 μOhm cm 未満の抵抗を有する、請求項 5 3 に記載の方法。

【請求項 6 3】

熱原子層堆積 (ALD) プロセスまたは熱 ALD 様プロセスを介して遷移金属含有膜を形成する方法であって、次のステップ：

- 反応容器中に基材を用意するステップ；
- 請求項 1～5 2 の一種以上の前駆体を反応容器中に導入するステップ；
- 反応容器を第一のパージガスでパージするステップ；
- 反応容器中に原料ガスを導入するステップ；
- 反応容器を第二のパージガスでパージするステップ；
- 遷移金属含有膜が所望の厚さで得られるまで、ステップ b から e を連続的に繰り返すステップ；

を含む、前記方法。

【請求項 6 4】

原料ガスが、水、二原子酸素、酸素プラズマ、オゾン、NO、N₂O、NO₂、一酸化炭素、二酸化炭素及びこれらの組み合わせから選択される酸素含有原料ガスの一種以上である、請求項 6 3 に記載の方法。

【請求項 6 5】

原料ガスが、アンモニア、ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン、ジアルキルヒドラジン、窒素、窒素／水素、アンモニアプラズマ、窒素プラズマ、窒素／水素プラズマ、及びこ

10

20

30

40

50

これらの混合物から選択される窒素含有原料ガスの一種以上である、請求項 6 3 に記載の方法。

【請求項 6 6】

第一及び第二のパージガスが、それぞれ独立して、アルゴン、窒素、ヘリウム、ネオン、及びこれらの組み合わせの一種以上から選択される、請求項 6 3 に記載の方法。

【請求項 6 7】

前駆体、原料ガス、基材及びこれらの組み合わせのうちの少なくとも一つにエネルギーを加えることを更に含み、ここで、このエネルギーが、熱、プラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合プラズマ、X 線、電子線、光子、リモートプラズマ法及びこれらの組み合わせの一つ以上である、請求項 6 3 に記載の方法。

10

【請求項 6 8】

ステップ b が、前駆体の蒸気を反応容器に供給するためにキャリアガスの流れを用いて、前駆体を反応容器中に導入することを更に含む、請求項 6 3 に記載の方法。

【請求項 6 9】

ステップ b が、トルエン、メシチレン、イソプロピルベンゼン、4-イソプロピルトルエン、1, 3-ジイソプロピルベンゼン、オクタン、ドデカン、1, 2, 4-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチルシクロヘキサン、及びデカヒドロナフタレン、及びこれらの組み合わせの一つ以上を含む溶媒の使用を更に含む、請求項 6 3 に記載の方法。

【請求項 7 0】

遷移金属含有膜が、おおよそ $500 \mu\text{Ohm cm}$ 未満の抵抗を有する、請求項 6 3 に記載の方法。

20

【請求項 7 1】

遷移金属含有膜が、おおよそ $400 \mu\text{Ohm cm}$ 未満の抵抗を有する、請求項 6 3 に記載の方法。

【請求項 7 2】

遷移金属含有膜が、おおよそ $300 \mu\text{Ohm cm}$ 未満の抵抗を有する、請求項 6 3 に記載の方法。

【請求項 7 3】

遷移金属含有膜が、おおよそ $200 \mu\text{Ohm cm}$ 未満の抵抗を有する、請求項 6 3 に記載の方法。

30

【請求項 7 4】

遷移金属含有膜が、おおよそ $100 \mu\text{Ohm cm}$ 未満の抵抗を有する、請求項 6 3 に記載の方法。

【請求項 7 5】

基材の少なくとも一つの表面上に遷移金属含有膜を形成する方法であって、

- a. 基材の前記少なくとも一つの表面を反応容器中に用意するステップ；
 - b. 熱化学蒸着 (CVD) プロセス及び熱原子層堆積 (ALD) プロセスから選択される堆積プロセスによって、堆積プロセスのための金属源化合物として前駆体を用いて、前記少なくとも一つの表面上に遷移金属含有膜を形成するステップ；及び
 - c. 請求項 1～5 2 の一種以上の前駆体をドーパント材料として使用するステップ；
- を含む、前記方法。

40

【請求項 7 6】

遷移金属含有膜が、おおよそ $500 \mu\text{Ohm cm}$ 未満の抵抗を有する、請求項 7 5 に記載の方法。

【請求項 7 7】

遷移金属含有膜が、おおよそ $400 \mu\text{Ohm cm}$ 未満の抵抗を有する、請求項 7 5 に記載の方法。

【請求項 7 8】

遷移金属含有膜が、おおよそ $300 \mu\text{Ohm cm}$ 未満の抵抗を有する、請求項 7 5 に記載の方法。

50

【請求項 79】

遷移金属含有膜が、おおよそ $200 \mu\text{Ohm cm}$ 未満の抵抗を有する、請求項 75 に記載の方法。

【請求項 80】

遷移金属含有膜が、おおよそ $100 \mu\text{Ohm cm}$ 未満の抵抗を有する、請求項 75 に記載の方法。

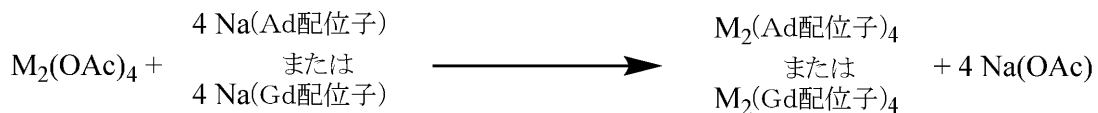
【請求項 81】

容器と、請求項 1～52 のいずれか一つに記載の前駆体とを含み、前記容器が、前駆体を含みかつ分配するように適合されている、前駆体供給パッケージ。

【請求項 82】

以下の反応に従い式 $M_2(OAc)_4$ の化合物を反応させることを含む、請求項 1～52 のいずれか一つに記載の前駆体の合成方法。

【化 29】



式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つである。

【請求項 83】

Mがクロムである、請求項 82 に記載の方法。

【請求項 84】

Mがモリブデンである、請求項 82 に記載の方法。

【請求項 85】

Mがタングステンである、請求項 82 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

開示及び特許請求される発明は、有機金属アミジネート及びグアニジネートパドルホール型化合物、これらの化合物を含む組成物、及び金属含有膜を堆積するための前駆体としてのこれらの化合物の使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体及びエレクトロニクス用途では、遷移金属含有膜が使用されている。半導体デバイス用の薄膜を製造するためには、化学蒸着 (CVD) 及び原子層堆積 (ALD) が、主たる堆積技術として使用されてきた。これらの方法は、金属含有化合物 (前駆体) の化学反応を介して、共形膜 (金属、金属酸化物、窒化金属、ケイ化金属など) の達成を可能にする。これらの化学反応は表面上で起こり、このような表面としては、金属、酸化金属、窒化金属、ケイ化金属及び他の表面などが挙げられ得る。CVD 及び ALD では、前駆体分子は、高い共形性を有し及び不純物量が少ない高品質の膜を達成するのに重大な役割を果たす。CVD 及び ALD プロセスにおける基材の温度は、前駆体分子を選択する際に重視すべき事柄である。150 から 500 °C までの範囲の比較的高い基材温度は、より高い成膜速度を促進する。好ましい前駆体分子は、この温度範囲で安定している必要がある。好ましい前駆体は、反応容器に液相で配送することができる。前駆体の液相での配送は、一般的に、固相前駆体と比べて、反応容器への前駆体のより均一な配送を供する。

【0003】

CVD 及び ALD プロセスが益々使用されており、というのも、これらは、増強された組成制御、高い膜均一性、及びドーピングの効果的な制御という利点を有するからである。更に、CVD 及び ALD プロセスは、現代の微細電子デバイスに伴う高度に非平坦な形状上で優れた共形段差被覆率 (conformal step coverage) を供する。

【0004】

CVDは、基材表面上に薄膜を形成するために前駆体が使用される化学プロセスである。典型的なCVDプロセスでは、前駆体は、低圧または周囲圧反応チャンバ中で基材（例えばウェハ）の表面上に流される。前駆体は、基材表面上で反応及び／または分解して、堆積された材料の薄膜を形成する。前駆体の反応の援助のためにまたは材料の特性の改善のためにプラズマを使用することができる。反応チャンバ中にガスを流通することによって不揮発性副生成物が除去される。堆積された膜厚は制御が困難な場合がある、というのも、これは、温度、圧力、ガス体積流量及び均一性、化学枯渇効果、及び時間などの多くのパラメータのコーディネートに依存するからである。

【0005】

ALDは、薄膜の堆積のための化学方法である。これは、正確な厚さ制御を供することができる、そして様々な組成の表面基材上に前駆体により提供される材料の共形薄膜を堆積することができる、表面反応をベースとした自己限定的、連続的でユニークな膜成長技術である。ALDでは、前駆体は反応の間に分離される。第一の前駆体が、基材表面上に流され、基材表面上に単一層を生成する。過剰の未反応前駆体は、反応チャンバから排出される。次いで、第二の前駆体または共反応体が、基材表面上に流され、そしてこれが第一の前駆体と反応して、基材表面上の膜の最初に形成された単一層上に、膜の第二の単一層が形成される。前駆体または共反応体の反応を援助するためにまたは材料品質の向上のためにプラズマを使用し得る。このサイクルは、所望の厚さの膜が形成されるまで繰り返される。

【0006】

薄膜、特に金属含有薄膜は、ナノテクノロジーや、半導体デバイスの製造などにおいて、様々な重要な用途を持つ。このような用途の例には、キャパシタ電極、ゲート電極、接着剤拡散バリア、及び集積回路などが挙げられる。

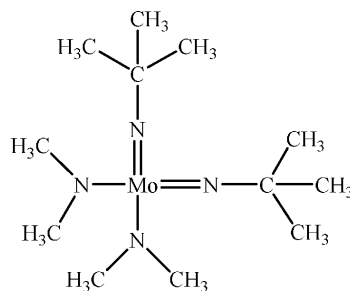
【0007】

窒化モリブデン膜の形成のためには、化合物 $\text{Mo(VI)(NMe}_2)_2(\text{NtBu})_2$

2

【0008】

【化1】



を使用して窒化物膜が製造されてきた。Chem. Mater., 19, 263-269 (2007) (非特許文献1)を参照されたい。この前駆体は、一般的にMoBureと称される。MoBureは、100℃未満の温度で蒸発し、そしてアンモニアを用いた熱原子層堆積を介して窒化モリブデン膜を堆積する。成長速度は、260から300℃までの反応器温度範囲で0.5 Å／サイクルであった。膜組成は1：1のMo：N比を有し、そして主として非晶質であった。この薄膜の抵抗値は報告されなかった。内部実験では、MoBureについて>2000 μΩ・cmの抵抗が測定された。

【0009】

水素を用いたプラズマ支援原子層堆積及び化学蒸着による、炭化及び炭窒化モリブデン膜のMoBureからの薄膜の形成のための他の方法が報告されている。(プラズマ支援プロセスにより150℃で堆積された)このような膜の電気抵抗は、170から200 μΩ・cmの間であった。J. Vac. Sci. Technol., A35, 01B141 (2017) (非特許文献2)及びThin Solid Films, 692, 137

607 (2017) (非特許文献3)を参照されたい。このような膜を記載した文献は確認されなかった。例えば、ハロゲン不含金属含有前駆体から堆積された、このような低い抵抗を有するモリブデン含有膜は知られていない。典型的には、プラズマ支援プロセスは、ハロゲン不含モリブデン及びタングステン前駆体から低い抵抗を達成することが必要とされる。

【0010】

モリブデンパドルホイール型化合物は、文献において一般的に知られている。しかし、既知の化合物は、ALD及びCVDのため前駆体としては検証されていない。事実、例の殆どは、芳香族置換基を含み、これは、前駆体揮発性の鍵となる物理的性質に望ましくない影響を与える。ALD及びCVD用途のためとして可能性のあるモリブデンパドルホイール型化合物の最良の既知の例は、Yamaguchi, Y. et al., Inorganica Chim. Acta., 358, 2363-2370 (2005) (非特許文献4)による $\text{Mo}_2(\text{OAc})\{(\text{NiPr})_2\text{CMe}\}_3$ である。しかし、当業者が認識、理解するように、このような化合物におけるアセテート配位子の存在は、低い抵抗を有する薄膜を要求する用途にとっては不利益である場合がある酸素不純物の源である。それ故、開示及び特許請求される発明は、アセテート配位子は用いずに合成される、第6族(すなわち、クロム、モリブデン及びタングステン)パドルホイール型化合物を提供する。これらの新規パドルホイール型前駆体は熱的に安定しており、かつ好ましくは液相で配送でき、少ない不純物を有し、並びに高い共形性及び低い抵抗を持つ高品質な膜を製造できる、CVD及びALD前駆体として適している。

10

20

【0011】

ここに開示及び特許請求されるアセテートを含まないパドルホイール型化合物の合成は、アミジネートまたはグアニジネート配位子の適切な選択に左右されることが明らかになった。理論により拘束することを意図するものでもないし、また拘束されるものではないが、文献からの合成方法に倣った場合には、全ての4つのアセテート配位子の完全な置き換えは、アミジネートまたはグアニジネート配位子の立体的かさ高さに依存する。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】Chem. Mater., 19, 263-269 (2007)

30

【非特許文献2】J. Vac. Sci. Technol., A35, 01B141 (2017)

【非特許文献3】Thin Solid Films, 692, 137607 (2017)

【非特許文献4】Yamaguchi, Y. et al., Inorganica Chim. Acta., 358, 2363-2370 (2005)

【非特許文献5】Hellmut, B. et al., Chemische Berichte, 98 (8), 2754-61 (1965)

【非特許文献6】Wasslen, Y. et al., Dalton Transactions, 39 (38), 9046-9054 (2010)

【非特許文献7】Coles, M. P. et al., Organometallics, 16 (24), 5183-5194 (1997)

40

【発明の概要】

【0013】

開示及び特許請求される発明は、ALD及びCVD前駆体として使用するための、クロム、モリブデン及びタングステンのアミジネート及びグアニジネートパドルホイール型化合物に関する。

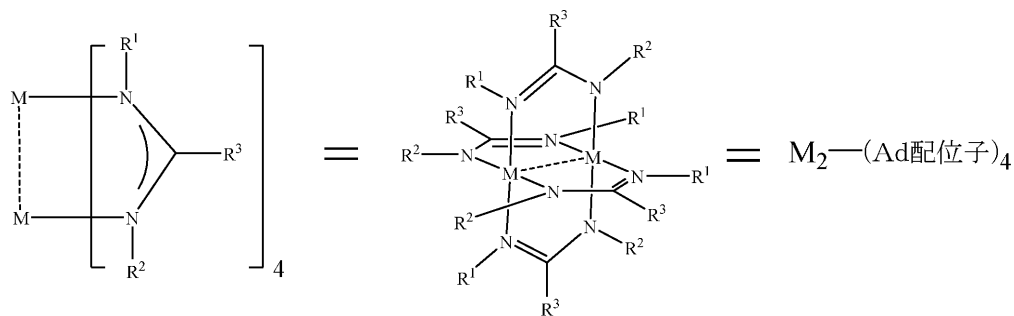
【0014】

一つの態様では、前記前駆体は、以下に示す一般式Iを有するアミジネート(“Ad”)パドルホイール型化合物である。

【0015】

50

【化 2】



10

式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり；そして
 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、H、D、置換されていない線状 C_1-C_6 アルキル基、ハロゲンで置換された線状 C_1-C_6 アルキル基、アミノ基で置換された線状 C_1-C_6 アルキル基、置換されていない分岐状 C_3-C_6 アルキル基、ハロゲンで置換された分岐状 C_3-C_6 アルキル基、アミノ基で置換された分岐状 C_3-C_6 アルキル基、置換されていないアミン、置換されたアミン、 $-Si(CH_3)_3$ 、置換されていない C_3-C_8 環状アルキル基、ハロゲンで置換された C_3-C_8 環状アルキル基、アミノ基で置換された C_3-C_8 環状アルキル基、置換されていない C_3-C_8 芳香族基、ハロゲンで置換された C_3-C_8 芳香族基、及びアミノ基で置換された C_3-C_8 芳香族基から
 選択される。この態様の一つの観点では、全ての4つのアミジネート配位子は同じ化学構造を有する。この態様の他の一つの観点では、アミジネート配位子のうちの二つ以上は同じ化学構造を有する。この態様の他の一つの観点では、全ての4つのアミジネート配位子は異なる化学構造を有する。

20

【0016】

この態様の追加的な観点では、式Iの化合物は、以下に示すようなヘテロ環状Ad配位子（式II-A及び式II-B）及び／またはヘテロ環状二環式Ad配位子（式II-C）を包含し、ここで、（a） R^1 及び R^3 並びに（b） R^2 及び R^3 の一方または両方は、独立して、5または6員のヘテロ環状リングの一部を構成し、そして（i）置換されていないアルキレン連結基、（ii）置換されたアルキレン連結基、（iii）置換されていないヘテロアルキレン連結基（ここで、ヘテロ原子の含有は、酸素及び窒素から選択される）、及びiv）酸素及び窒素から選択されるヘテロ原子を含む置換されたヘテロアルキレン連結基のうちの一つである。

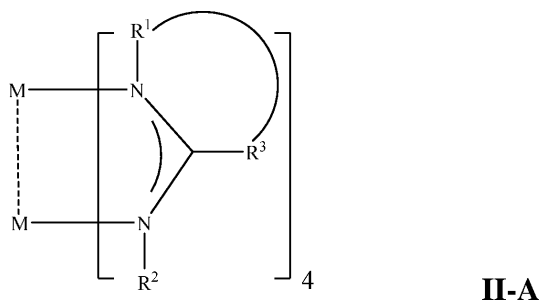
30

【0017】

一つの観点では、該前駆体は式II-Aを有する：

【0018】

【化 3】



40

式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり；
 R^2 は、H、D、置換されていない線状 C_1-C_6 アルキル基、ハロゲンで置換された線状 C_1-C_6 アルキル基、アミノ基で置換された線状 C_1-C_6 アルキル基、置換されていない分岐状 C_3-C_6 アルキル基、ハロゲンで置換された分岐状 C_3-C_6 アルキル基、アミノ基で置換された分岐状 C_3-C_6 アルキル基、置換されていないアミン、置換さ

50

れたアミン、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、置換されていない C_3-C_8 環状アルキル基、ハロゲンで置換された C_3-C_8 環状アルキル基、アミノ基で置換された C_3-C_8 環状アルキル基、置換されていない C_3-C_8 芳香族基、ハロゲンで置換された C_3-C_8 芳香族基、アミノ基で置換された C_3-C_8 芳香族基から選択され、及び

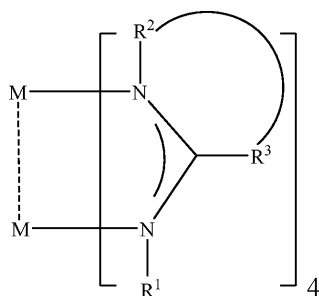
R^1 及び R^3 は、5または6員のヘテロ環状リングの一部を構成し、そして(i)置換されていないアルキレン連結基、(ii)置換されたアルキレン連結基、(iii)置換されていないヘテロアルキレン連結基(ここで、ヘテロ原子の含有は酸素及び窒素から選択される)、及び(iv)酸素及び窒素から選択されるヘテロ原子を含む置換されたヘテロアルキレン連結基のうちの一つである。

【0019】

一つの観点では、該前駆体は式II-Bを有する：

【0020】

【化4】



II-B

式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり；

R^1 は、H、D、置換されていない線状 C_1-C_6 アルキル基、ハロゲンで置換された線状 C_1-C_6 アルキル基、アミノ基で置換された線状 C_1-C_6 アルキル基、置換されていない分岐状 C_3-C_6 アルキル基、ハロゲンで置換された分岐状 C_3-C_6 アルキル基、アミノ基で置換された分岐状 C_3-C_6 アルキル基、置換されていないアミン、置換されたアミン、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、置換されていない C_3-C_8 環状アルキル基、ハロゲンで置換された C_3-C_8 環状アルキル基、アミノ基で置換された C_3-C_8 環状アルキル基、置換されていない C_3-C_8 芳香族基、ハロゲンで置換された C_3-C_8 芳香族基、アミノ基で置換された C_3-C_8 芳香族基から選択され、及び

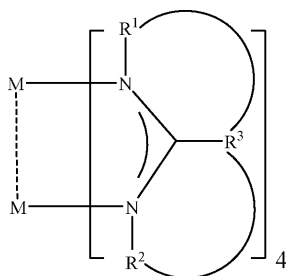
R^2 及び R^3 は、5または6員のヘテロ環状リングの一部を構成し、そして(i)置換されていないアルキレン連結基、(ii)置換されたアルキレン連結基、(iii)置換されていないヘテロアルキレン連結基(ここで、ヘテロ原子の含有は酸素及び窒素から選択される)、及び(iv)酸素及び窒素から選択されるヘテロ原子を含む置換されたヘテロアルキレン連結基のうちの一つである。

【0021】

一つの観点では、該前駆体は式II-Bを有する：

【0022】

【化5】



II-C

式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり；そして

(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、独立して、5または6員の

ヘテロ環状リングの一部を構成し、そして (i) 置換されていないアルキレン連結基、(ii) 置換されたアルキレン連結基、(iii) 置換されていないヘテロアルキレン連結基 (ここで、ヘテロ原子の含有は酸素及び窒素から選択される)、及び (iv) 酸素及び窒素から選択されるヘテロ原子を含む置換されたヘテロアルキレン連結基のうちの一つである。

【0023】

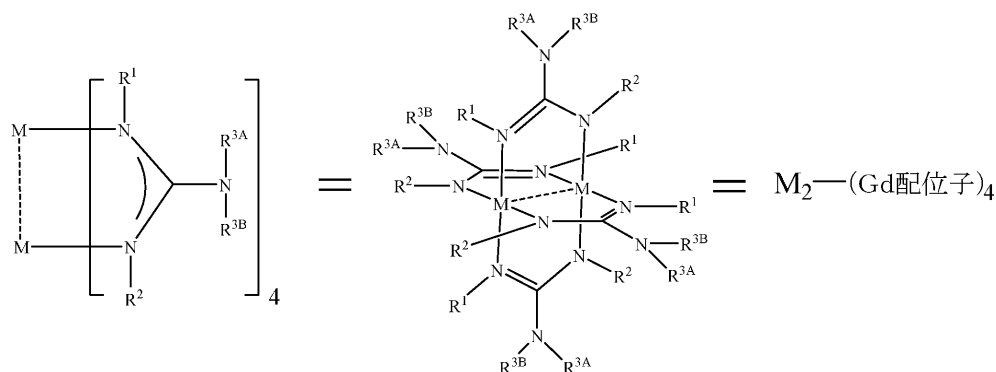
当業者が理解するように、上記の式 I I - A 及び式 I I - B 及び／または式 I I - C に記載される各々の 5 または 6 員のリング中のアルキレン及びヘテロアルキレンの主鎖は、その置換基または懸垂鎖は除いて、3 つまたは 4 つの原子を含む。

【0024】

他の態様の一つでは、前記前駆体は、以下に示す一般式 I I I を有するグアニジネート (“ G d ”) パドルホイール型化合物である。

【0025】

【化 6】



III

式中、M は、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり；そして R¹、R²、R^{3A} 及び R^{3B} は、それぞれ独立して、H、D、置換されていない線状 C₁ - C₆ アルキル基、ハロゲンで置換された線状 C₁ - C₆ アルキル基、アミノ基で置換された線状 C₁ - C₆ アルキル基、置換されていない分岐状 C₃ - C₆ アルキル基、ハロゲンで置換された分岐状 C₃ - C₆ アルキル基、アミノ基で置換された分岐状 C₃ - C₆ アルキル基、置換されていないアミン、置換されたアミン、-Si(CH₃)₃、置換されていない C₃ - C₈ 環状アルキル基、ハロゲンで置換された C₃ - C₈ 環状アルキル基、アミノ基で置換された C₃ - C₈ 環状アルキル基、置換されていない C₃ - C₈ 芳香族基、ハロゲンで置換された C₃ - C₈ 芳香族基、及びアミノ基で置換された C₃ - C₈ 芳香族基から選択される。この態様の一つの観点では、全ての 4 つのグアニジネート配位子は同じ化学構造を有する。この態様の他の一つの観点では、グアニジネート配位子のうちの二つ以上は同じ化学構造を有する。この態様の他の一つの観点では、全ての四つのグアニジネート配位子は異なる化学構造を有する。

【0026】

この態様の追加的な観点では、式 I I I の化合物は、以下に示すようなヘテロ環状 G d 配位子 (式 I V - A 及び式 I V - B) 及び／またはヘテロ環状二環式 G d 配位子 (式 I V - C) を包含し、ここで、(a) R¹ 及び R³ 並びに (b) R² 及び R³ の一方または両方は、独立して、5 または 6 員のヘテロ環状リングの一部を構成し、そして (i) 置換されていないアルキレン連結基、(ii) 置換されたアルキレン連結基、(iii) 置換されていないヘテロアルキレン連結基 (ここで、ヘテロ原子の含有は、酸素及び窒素から選択される)、及び (iv) 酸素及び窒素から選択されるヘテロ原子を含む置換されたヘテロアルキレン連結基のうちの一つである。

【0027】

一つの観点では、該前駆体は式 I V - A を有する：

【0028】

10

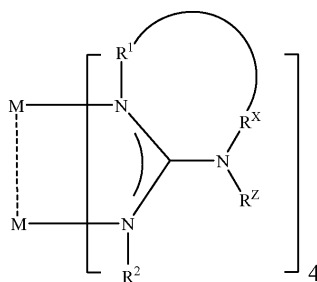
20

30

40

50

【化 7】



IV-A

式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり；

R²は、H、D、置換されていない線状C₁－C₆アルキル基、ハロゲンで置換された線状C₁－C₆アルキル基、アミノ基で置換された線状C₁－C₆アルキル基、置換されていない分岐状C₃－C₆アルキル基、ハロゲンで置換された分岐状C₃－C₆アルキル基、アミノ基で置換された分岐状C₃－C₆アルキル基、置換されていないアミン、置換されたアミン、－Si(CH₃)₃、置換されていないC₃－C₈環状アルキル基、ハロゲンで置換されたC₃－C₈環状アルキル基、アミノ基で置換されたC₃－C₈環状アルキル基、置換されていないC₃－C₈芳香族基、ハロゲンで置換されたC₃－C₈芳香族基、アミノ基で置換されたC₃－C₈芳香族基から選択され、及び

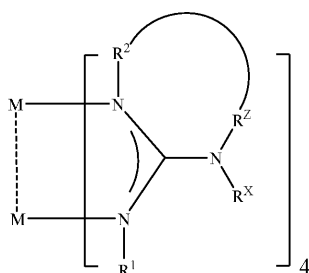
R¹及びR^Xは、5または6員のヘテロ環状リングの一部を構成し、そして(i)置換されていないアルキレン連結基、(ii)置換されたアルキレン連結基、(iii)置換されていないヘテロアルキレン連結基(ここで、ヘテロ原子の含有は酸素及び窒素から選択される)、及び(iv)酸素及び窒素から選択されるヘテロ原子を含む置換されたヘテロアルキレン連結基のうちの一つであり、ここでR^ZはR^{3A}及びR^{3B}のうちの一つであり、そしてR^Xは、連結基によってR¹に接続されていないR^{3A}及びR^{3B}のうちの他方である。

【0029】

一つの観点では、該前駆体は式IV-Bを有する：

【0030】

【化 8】



IV-B

式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり；

R¹は、H、D、置換されていない線状C₁－C₆アルキル基、ハロゲンで置換された線状C₁－C₆アルキル基、アミノ基で置換された線状C₁－C₆アルキル基、置換されていない分岐状C₃－C₆アルキル基、ハロゲンで置換された分岐状C₃－C₆アルキル基、アミノ基で置換された分岐状C₃－C₆アルキル基、置換されていないアミン、置換されたアミン、－Si(CH₃)₃、置換されていないC₃－C₈環状アルキル基、ハロゲンで置換されたC₃－C₈環状アルキル基、アミノ基で置換されたC₃－C₈環状アルキル基、置換されていないC₃－C₈芳香族基、ハロゲンで置換されたC₃－C₈芳香族基、アミノ基で置換されたC₃－C₈芳香族基から選択され、及び

R²及びR^Zは、5または6員のヘテロ環状リングの一部を構成し、そして(i)置換されていないアルキレン連結基、(ii)置換されたアルキレン連結基、(iii)置換されていないヘテロアルキレン連結基(ここで、ヘテロ原子の含有は酸素及び窒素から選択される)、及び(iv)酸素及び窒素から選択されるヘテロ原子を含む置換されたヘテロ

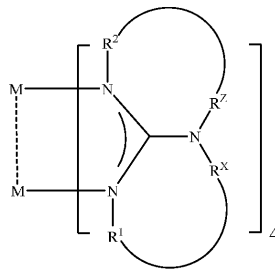
アルキレン連結基のうちの一つであり、ここで R^Z は R^{3A} 及び R^{3B} のうちの一つであり、そして R^X は、連結基によって R^2 に接続されていない R^{3A} 及び R^{3B} のうちの他方である。

【0031】

一つの観点では、該前駆体は式IV-Cを有する：

【0032】

【化9】



IV-C

10

式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり；そして

(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、独立して、5または6員のヘテロ環状リングの一部を構成し、そして (i) 置換されていないアルキレン連結基、(ii) 置換されたアルキレン連結基、(iii) 置換されていないヘテロアルキレン連結基（ここで、ヘテロ原子の含有は酸素及び窒素から選択される）、及び (iv) 酸素及び窒素から選択されるヘテロ原子を含む置換されたヘテロアルキレン連結基のうちの一つであり、ここで R^Z は R^{3A} 及び R^{3B} のうちの一つであり、そして R^X は、 R^{3A} 及び R^{3B} のうちの他方である。

20

【0033】

当業者が理解するように、上記の式IV-A及び式IV-B及び／または式IV-Cに記載される各々の5または6員のリング中のアルキレン及びヘテロアルキレンの主鎖は、その置換基または懸垂鎖は除いて、3つまたは4つの原子を含む。

【0034】

上記の前駆体及び以下のより具体的に記載される化合物の態様は、ハライドや酸素が有害な用途のためのハライド及び酸素を含まない前駆体を提供する。

30

【0035】

開示及び特許請求される発明は、更に、(i) 開示及び特許請求される前駆体を含む組成物及び処方、(ii) 堆積プロセスでの、開示及び特許請求される前駆体の使用方法、及び (iii) 堆積プロセスで製造される、開示及び特許請求される前駆体から誘導される金属含有膜を包含する。該方法は、該パドルホイール型前駆体の小さい酸化状態に起因し得る、既知の方法と比べて改善された性質を有する薄膜を製造する。このような金属及び金属含有薄膜は、開示及び特許請求される該前駆体を用いた熱またはプラズマALD及びCVDにより製造することができる。

【0036】

該前駆体は、温和な条件下に金属（例えばモリブデン）含有薄膜を製造するために使用することができる。例えば、低い電気抵抗を有する炭窒化モリブデン薄膜は、開示及び特許請求される発明のモリブデン (II) アミジネート前駆体からの熱ALDプロセスにおいて、プラズマの不在下に堆積された。従来は、MoBureから製造される炭窒化モリブデン薄膜は、プラズマ支援プロセスを必要とした。理論により拘束することを意図するものでもないし、また拘束されるものではないが、該パドルホイール型化合物の「剛性構造」が、原子価の小さい金属を非常に効果的に安定化して、熱安定性及び揮発性を有する化合物を与えるようである。これに対して、例えば、MoBureは (VI) 酸化状態を有し、これが、低抵抗の薄膜を堆積するために強還元性の水素プラズマを必要とする。

40

【0037】

添付の図面は、開示された発明の更なる理解をもたらし、そして本明細書中に取り入れ

50

られ、その一部を構成するものであるが、これらは、開示された発明の態様を例示し、そして発明の詳細な説明と共に、開示された発明の原理を説明するのに役立つものである。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】図1は、例1～4の熱重量分析を示す（ここで、表5及び比較例 $\text{Mo}_2-(3\text{J})_3(\text{Ac})$ に示されるように、Aは $\text{Mo}_2(3\text{A})_4$ であり；Bは $\text{Mo}_2-(3\text{B})_4$ であり；Cは $\text{Mo}_2-(3\text{TT})_4$ である）。

【図2】図2は、例1のテトラキス（N，N'-ジメチルホルムアミジネート）ジモリブデンのプロトン（ ^1H ）NMRを示す。

【図3】図3は、例2のテトラキス（N，N'-ジエチルホルムアミジネート）ジモリブデンのプロトン（ ^1H ）NMRを示す。

【図4】図4は、例3のテトラキス（N-sec-ブチルイミノピロリジネート）ジモリブデンのプロトン（ ^1H ）NMRを示す。

【図5】図5は、例5の NH_3CCVD プロセス：10秒間の $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4/30$ 秒間のArパージ/5秒間の $\text{NH}_3/30$ 秒間のArパージにより、 350°C のウェハ温度で堆積されたMo含有膜のトップダウン及びクロスセクションSEMを示す。

【図6】図6は、例5の NH_3CCVD プロセス：20秒間の $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4/30$ 秒間のArパージ/5秒間の $\text{NH}_3/30$ 秒間のArパージにより、 350°C のウェハ温度で堆積されたMo含有膜のトップダウン及びクロスセクションSEMを示す。

【図7】図7は、例5の NH_3CCVD プロセス：10秒間の $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4/30$ 秒間のArパージ/5秒間の $\text{NH}_3/30$ 秒間のArパージにより、 350°C のウェハ温度で堆積されたMo含有膜のオージェ深さプロファイルを示す。

【図8】図8は、 $\text{Mo}_2(\text{Me-FMD})_4$ の結晶構造を示す。

【図9】図9は、 $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ の結晶構造を示す。

【図10】図10は、例11の NH_3ALD プロセス：20秒間の $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4/30$ 秒間のArパージ/5秒間の $\text{NH}_3/30$ 秒間のArパージにより、高アスペクト比パターン化ウェハ上に 360°C 及び 375°C ウェハ温度で堆積されたMo含有膜のクロスセクションTEMを示す。

【図11】図11は、例12の NH_3CCVD プロセス：10秒間の $\text{Mo}_2(\text{Me-FMD})_4/30$ 秒間のArパージ/5秒間の $\text{NH}_3/30$ 秒間のArパージにより、酸化ケイ素基材上に 400°C のウェハ温度で堆積された連続薄膜のクロスセクションTEMを示す。

【図12】図12は、例15に記載された、 $\text{Mo}_2(\text{Me-FMD})_4$ によって堆積されたシード層を用いたまたは用いていない、ウェハ上の $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ 熱ALDによるMo金属膜の堆積後の酸化ケイ素ウェハの写真を示す。

【図13】図13は、例16の NH_3CCVD プロセス：10秒間の $\text{Mo}_2(\text{Me-FMD})_4/30$ 秒間のArパージ/5秒間の $\text{NH}_3/30$ 秒間のArパージにより堆積されたシード層上の $\text{MoO}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$ 熱ALDにより堆積された低抵抗Mo金属膜のクロスセクションTEMを示す。

【図14】図14は、 $\text{Mo}_2(\text{Me-FMD})_4$ の実験ユニットセルパラメータを用いたシミュレートされた粉末X線回折（PXRD）スペクトルを示す。

【図15】図15は、 $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ の実験ユニットセルパラメータを用いたシミュレートされた粉末X線回折（PXRD）スペクトルを示す。

【発明を実施するための形態】

【0039】

刊行物、特許出願及び特許を始めとしたここに引用する文献の全ては、各々の文献が、個々に及び具体的に参照により掲載されるように示されそしてその全体が記載されたが如く、参照によりここに掲載されたものとする。

【0040】

10

20

30

40

50

開示及び特許請求される発明の説明の文脈上（特に、下位の請求項の文脈上）での単数形及び類似の指示対象の使用は、他に指示がないかまたは文脈上明らかに矛盾しない限りは、単数形及び複数形の両方を含むものと解釈されるべきである。「含む」、「有する」、「包含する」及び「含有する」といった記載は、他に注記がなければ、非排他的表現と解釈されるべきである（すなわち、“含むが、ただし限定されない”を意味する）。数値範囲の記載は、ここに他に指示がない場合には、単に、その範囲内に入る別個の各値の一つ一つに言及する代わりの簡便な方法として役立つように意図したものであり、そして別個の各値は、それらが一つ一つここに記載されたが如く明細書中に掲載されたものとする。ここに記載の全ての方法は、ここに他に指示がなければまたは文脈上明らかに矛盾しない限りは、任意の適当な順序で行うことができる。いずれのまたは全ての例、またはここに記載の例示を示す表現（例えば、「など」）の使用は、他に請求されない限りは、開示及び特許請求される発明をより良く説明することを意図しただけであり、開示及び特許請求される発明の範囲を限定するものではない。本明細書中の如何なる記載も、開示及び特許請求される発明の実施にとって本質的なものとして特許請求の範囲に記載のない事項を示唆するものと解釈されるべきではない。本明細書及び特許請求の範囲における「含む」または「包含する」といった記載は、「から本質的になる」及び「からなる」といったより狭い範囲の記載を包含する。

10

【0041】

開示及び特許請求される発明の態様は、開示及び特許請求される発明を実施するための本発明者らにとって既知のベストモードを含めて、ここに開示されるものである。これらの態様の変形は、上記の記載を読めば当業者には明らかとなり得る。本発明者らは、当業者であればこのような変形を適宜使用することを予期するし、また本発明者らは、開示及び特許請求される発明が、ここに具体的に記載されるものとは異なって実施されることも意図するものである。それ故、開示及び特許請求される発明は、適用可能な法律によって許される範囲において、添付の特許請求の範囲に記載の発明の全ての変更及び等価物を包含するものである。更に、その全ての可能なバリエーションにおける上記の事項の任意の組み合わせは、他に指示がない限りまたは文脈上明らかに矛盾しない限り、開示及び特許請求される発明に含まれる。

20

【0042】

「ケイ素」とは、微細電子デバイス上で材料として堆積された時はポリシリコンも包含すると理解される。

30

【0043】

簡単に参照できるように、「微細電子デバイス」または「半導体デバイス」とは、微細電子、集積回路またはコンピュータチップ用途のために使用するために製造された、集積回路、メモリー、もしくは他の搭載された電子構造物を有する半導体ウェハ、並びにフラットパネルディスプレイ、相変化メモリデバイス、ソーラーパネル、及び太陽電池用基材、光起電力素子、及びマイクロエレクトロメカニカルシステム（MEMS）を初めとした他の製品に相当する。太陽電池用基材は、限定はされないが、ケイ素、アモルファスケイ素、多結晶性ケイ素、単結晶性ケイ素、CdTe、セレン化銅インジウム、硫化銅インジウム、及びヒ化ガリウム・オン・ガリウムなどを包含する。太陽電池用基材は、ドーブされていてもまたはドーブされていないともよい。「微細電子デバイス」または「半導体デバイス」という用語は、如何様にも限定的であることを意味せず、そして最終的に微細電子デバイスまたは微細電子アセンブリとなる如何なる基材も包含する。

40

【0044】

ここに定義されるように、「バリア材料」という用語は、金属ライン、例えば銅インターコネクタをシールして、誘電性材料中への前記金属、例えば銅の拡散を最小化するために使用される如何なる材料にも相当する。好ましいバリア層材料には、タンタル、チタン、ルテニウム、ハフニウム、及び他の耐熱性金属、及びそれらの窒化物及びケイ化物などが包含される。

【0045】

50

「実質的に含まない」といった記載は、0.001重量%未満のことと、ここに定義される。「実質的に含まない」といった記載は、0.000重量%も包含する。「含まない」といった記載は、0.000重量%を意味する。ここで使用される「約」または「およそ」といった記載は、記載の値の±5%内に相当することが意図される。

【0046】

「Ad配位子」は、アミジネート配位子を意味する。「Gd配位子」は、グアニジネート配位子を意味する。

【0047】

「アルキレン」は、他に記載がなければ、炭素原子数が1～6の線状飽和二価炭化水素残基、または炭素原子数が3～6の分岐状飽和二価炭化水素残基（例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、1-メチルプロピレン、2-メチルプロピレン、ブチレン、ペンチレンなど）を意味する。

10

【0048】

「ヘテロアルキレン」は、アルキレン鎖中の一つ、二つまたは三つの炭素が、-O-、N(H、アルキル、もしくは置換されたアルキル)、S、SO、SO₂またはCOで置き換えられている先に定義した-（アルキレン）-基を意味する。幾つかの好ましい態様では、前記炭素は、OまたはNによって置き換えられている。

【0049】

組成物の特定の成分が、下限値ゼロを含めて重量パーセンテージ（または「重量%」）範囲に言及して記載される全てのこのような組成物においては、このような成分は、該組成物の様々な特定の態様中に存在する場合も存在しない場合もあること、及びこのような成分が存在する場合には、これらは、このような成分が使用された組成物の全重量を基準にして、0.001重量%もの低い濃度で存在し得ることが理解される。成分の百分率についての記載は全て重量%であり、組成物の全重量（すなわち100%）をベースとしたものである点を指摘しておく。「一つ以上」もしくは「一種以上」または「少なくとも一つ」もしくは「少なくとも一種」と言及するときは、これは、いずれの場合も、「二つ以上」もしくは「二種以上」または「3つ以上」もしくは「3種以上」等々を包含する。

20

【0050】

当てはまる場合には、他に指示がなければ全ての重量%は「正味（neat）」の値であり、すなわち、それらが組成物に添加される時にそれらが含まれている水溶液は含まないことを意味する。例えば、「正味」は、希釈されていない酸または他の材料の重量%の量を指す（すなわち、85%リン酸100gを含む場合は、それは85gの当該酸及び15gの希釈材から構成される）。

30

【0051】

更に、ここに記載の組成を重量%の表記で言う時は、いずれの場合も、不純物などの非本質的な成分も含んだ全ての成分の重量%は合計して100重量%を超えることはないとして理解される。記載の成分から「本質的になる」組成物においては、このような成分は、合計して組成物の100重量%までとなり得るか、または合計して100重量%未満であり得る。成分の合計が100重量%未満である場合は、このような組成物は、或る少量の非本質的汚染物または不純物を含み得る。例えば、このような態様の一つでは、調合物は、2重量%以下の不純物を含み得る。他の態様の一つでは、該調合物は、1重量%以下の不純物を含み得る。更に別の態様の一つでは、該調合物は、0.05重量%以下の不純物を含み得る。他のこのような態様では、構成成分は、少なくとも90重量%、より好ましくは少なくとも95重量%、より好ましくは少なくとも99重量%、より好ましくは少なくとも99.5重量%、最も好ましくは少なくとも99.9重量%を構成し得、そしてウェットエッチング剤の性能に実質的に影響を及ぼさない他の成分を含み得る。それ以外の場合に、顕著な非本質的不純物成分が存在しない場合には、全ての本質的構成成分の組成は、合計すると本質的に100重量%になると理解されたい。

40

【0052】

ここで使用される題目は限定的であることを意図したものではなく、これらは単に、文

50

書構成の目的のためだけに記載されたものである。

【0053】

例示的態様

開示及び特許請求される発明は、ALD及びCVD前駆体として使用するための、クロム、モリブデン及びタングステンのアミジネート及びグアニジネートパドルホイール型化合物に関する。

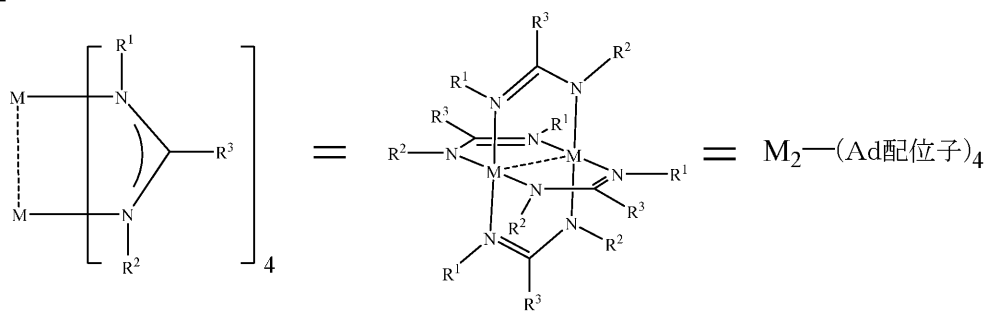
【0054】

アミジネートパドルホイール型前駆体

開示及び特許請求される発明の一つの観点では、式Iのアミジネートパドルホイール型化合物に関する。

【0055】

【化10】



式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり；そして

R¹、R²及びR³は、それぞれ独立して、H、D、置換されていない線状C₁－C₆アルキル基、ハロゲンで置換された線状C₁－C₆アルキル基、アミノ基で置換された線状C₁－C₆アルキル基、置換されていない分岐状C₃－C₆アルキル基、ハロゲンで置換された分岐状C₃－C₆アルキル基、アミノ基で置換された分岐状C₃－C₆アルキル基、置換されていないアミン、置換されたアミン、－Si(CH₃)₃、置換されていないC₃－C₈環状アルキル基、ハロゲンで置換されたC₃－C₈環状アルキル基、アミノ基で置換されたC₃－C₈環状アルキル基、置換されていないC₃－C₈芳香族基、ハロゲンで置換されたC₃－C₈芳香族基、及びアミノ基で置換されたC₃－C₈芳香族基から選択される。この態様の一つの観点では、全ての4つのアミジネート配位子は同じ化学構造を有する。この態様の他の一つの観点では、アミジネート配位子のうちの二つ以上は同じ化学構造を有する。この態様の他の一つの観点では、全ての4つのアミジネート配位子は異なる化学構造を有する。

【0056】

この態様の一つの観点では、R¹、R²及びR³は、各々独立して、H、置換されていない線状C₁～C₃アルキル基、及び置換されていない分岐状C₃またはC₄アルキル基から選択される。一つの観点では、R¹、R²及びR³のうちの一つ以上はメチル基である。一つの観点では、R¹、R²及びR³のうちの一つ以上はエチル基である。一つの観点では、R¹、R²及びR³のうちの一つ以上はプロピル基である。一つの観点では、R¹、R²及びR³のうちの一つ以上はイソプロピル基である。一つの観点では、R¹、R²及びR³のうちの一つ以上はsec-ブチル基である。一つの観点では、R¹、R²及びR³のうちの一つ以上はn-ブチル基である。一つの観点では、R¹、R²及びR³のうちの一つ以上はiso-ブチル基である。

【0057】

この態様の一つの観点では、Mはクロムである。この態様の他の観点の一つでは、Mはモリブデンである。この態様の他の観点の一つでは、Mはタングステンである。

【0058】

幾つかの態様では、アミジネート配位子（「Ad配位子」）は、表1に示す構造を有する：

10

20

30

40

50

【表 1】

アミジネート配位子		
$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \quad \quad \text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]^-$ 3 A	$\left[\begin{array}{c} \text{Et} \quad \quad \text{Et} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]^-$ 3 B	$\left[\begin{array}{c} \text{nPr} \quad \quad \text{nPr} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]^-$ 3 C
$\left[\begin{array}{c} \text{iPr} \quad \quad \text{iPr} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]^-$ 3 D	$\left[\begin{array}{c} \text{sBu} \quad \quad \text{sBu} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]^-$ 3 E	$\left[\begin{array}{c} \text{tBu} \quad \quad \text{tBu} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]^-$ 3 F
$\left[\begin{array}{c} \quad \quad \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me} \text{N} \quad \quad \text{N} \text{Me} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]^-$ 3 G	$\left[\begin{array}{c} \quad \quad \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Et} \text{N} \quad \quad \text{N} \text{Et} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]^-$ 3 H	$\left[\begin{array}{c} \quad \quad \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{nPr} \text{N} \quad \quad \text{N} \text{nPr} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]^-$ 3 I
$\left[\begin{array}{c} \quad \quad \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{iPr} \text{N} \quad \quad \text{N} \text{iPr} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]^-$ 3 J	$\left[\begin{array}{c} \quad \quad \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{sBu} \text{N} \quad \quad \text{N} \text{sBu} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]^-$ 3 K	$\left[\begin{array}{c} \quad \quad \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{tBu} \text{N} \quad \quad \text{N} \text{tBu} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]^-$ 3 L
$\left[\begin{array}{c} \quad \quad \text{Et} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me} \text{N} \quad \quad \text{N} \text{Me} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]^-$ 3 M	$\left[\begin{array}{c} \quad \quad \text{Et} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Et} \text{N} \quad \quad \text{N} \text{Et} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]^-$ 3 N	$\left[\begin{array}{c} \quad \quad \text{Et} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{nPr} \text{N} \quad \quad \text{N} \text{nPr} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right]^-$ 3 O

20

40

50

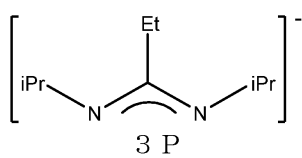
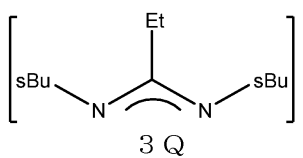
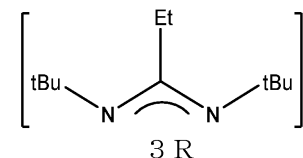
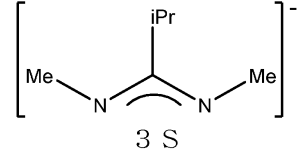
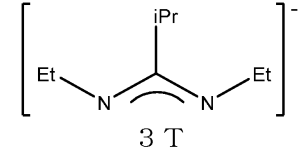
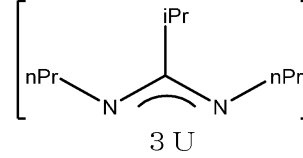
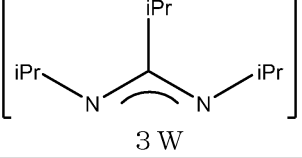
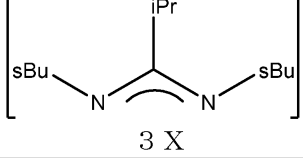
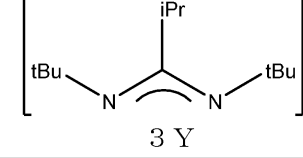
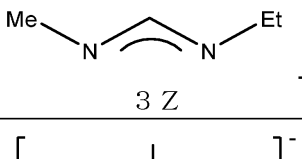
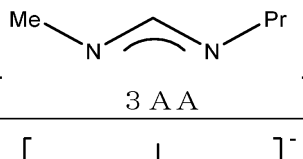
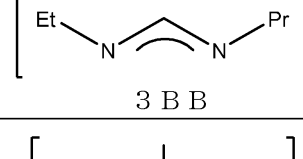
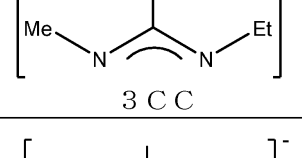
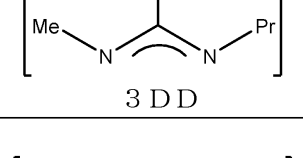
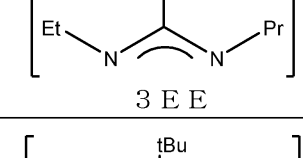
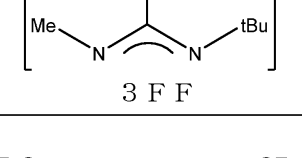
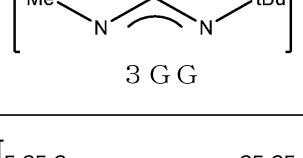
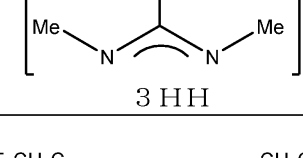
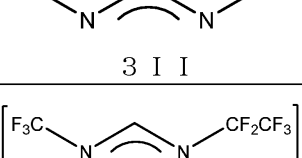
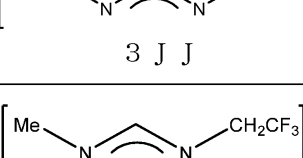
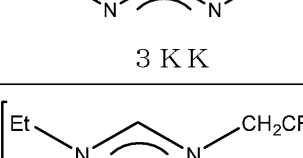
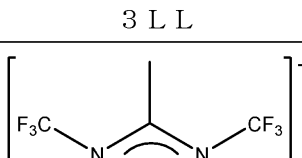
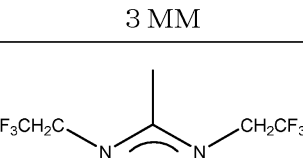
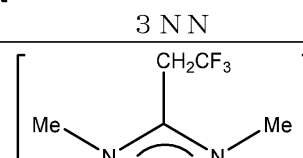
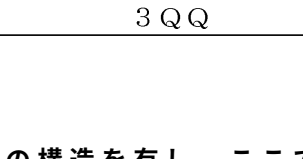
		
		
		
		
		
		
		
		
		

表 1

【 0 0 6 0 】

この態様の一つの観点では、式 I の化合物は以下の構造を有し、ここで A d 配位子はホルムアミジネート配位子である：

【 0 0 6 1 】

10

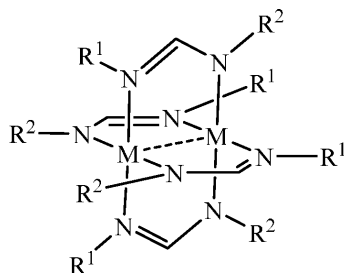
20

30

40

50

【化 1 1】



式中、 $M = Cr, Mo, W$;

10

R^1 = 置換されたまたは置換されていない $C_1 - C_5$ アルキル基 ; 及び

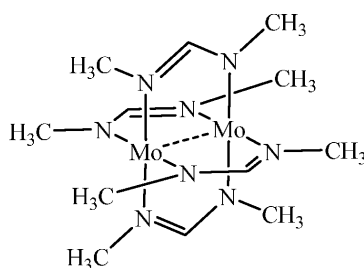
R^2 = 置換されたまたは置換されていない $C_1 - C_5$ アルキル基。

【0062】

この態様の一つの例では、 $M = Mo$ であり、そして R^1 及び R^2 はそれぞれメチル基 ($-CH_3$) である。

【0063】

【化 1 2】

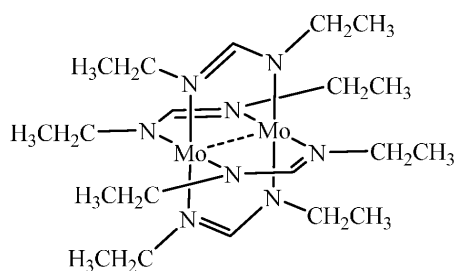


20

この態様の一つの例では、 $M = Mo$ であり、そして R^1 及び R^2 はそれぞれエチル基 ($-CH_2CH_3$) である。

【0064】

【化 1 3】



30

この態様の追加的な観点では、式 I の化合物は、以下に示すようなヘテロ環状 Ad 配位子 (式 I I - A 及び式 I I - B) 及び / またはヘテロ環状二環式 Ad 配位子 (式 I I - C) を包含し、ここで、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 の一方または両方は、独立して、5 または 6 員のヘテロ環状リングの一部を構成し、そして (i) 置換されていないアルキレン連結基、(i i) 置換されたアルキレン連結基、(i i i) 置換されていないヘテロアルキレン連結基 (ここで、ヘテロ原子の含有は、酸素及び窒素から選択される)、及び (i v) 酸素及び窒素から選択されるヘテロ原子を含む置換されたヘテロアルキレン連結基のうちの一つである。

40

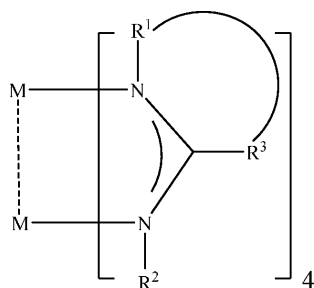
【0065】

一つの観点では、該前駆体は式 I I - A を有する :

【0066】

50

【化 1 4】



II-A

10

式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり；

R²は、H、D、置換されていない線状C₁－C₆アルキル基、ハロゲンで置換された線状C₁－C₆アルキル基、アミノ基で置換された線状C₁－C₆アルキル基、置換されていない分岐状C₃－C₆アルキル基、ハロゲンで置換された分岐状C₃－C₆アルキル基、アミノ基で置換された分岐状C₃－C₆アルキル基、置換されていないアミン、置換されたアミン、－Si(CH₃)₃、置換されていないC₃－C₈環状アルキル基、ハロゲンで置換されたC₃－C₈環状アルキル基、アミノ基で置換されたC₃－C₈環状アルキル基、置換されていないC₃－C₈芳香族基、ハロゲンで置換されたC₃－C₈芳香族基、アミノ基で置換されたC₃－C₈芳香族基から選択され、及び

R¹及びR³は、5または6員のヘテロ環状リングの一部を構成し、そして(i)置換されていないアルキレン連結基、(ii)置換されたアルキレン連結基、(iii)置換されていないヘテロアルキレン連結基(ここで、ヘテロ原子の含有は酸素及び窒素から選択される)、及び(iv)酸素及び窒素から選択されるヘテロ原子を含む置換されたヘテロアルキレン連結基のうちの一つである。

20

【0067】

当業者が理解するように、上記の態様に記載のアルキレン及びヘテロアルキレンの主鎖は、その置換基または懸垂鎖は除いて、三つまたは四つのいずれかの原子を含む。

【0068】

この態様の一つの観点では、R¹及びR³は、5員のヘテロ環状リングの一部を構成する。更に別の観点の一つでは、R¹及びR³は、三つの炭素を含む置換されていないアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、R¹及びR³は、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、R¹及びR³は、少なくとも一つのハロゲン原子で置換された、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、R¹及びR³は、少なくとも一つのフッ素原子で置換された、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、R¹及びR³は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル、s-ブチル、n-ブチル、イソブチルまたはt-ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。更に別の観点の一つでは、R¹及びR³は、二つの炭素と、酸素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、R¹及びR³は、二つの炭素と、窒素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、R¹及びR³は、二つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み及びハロゲンで置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記ハロゲンはフッ素である。更に別の観点の一つでは、R¹及びR³は、二つの炭素と、酸素または窒素原子を含み、及びメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル、s-ブチル、n-ブチル、イソブチルまたはt-ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。

30

40

【0069】

50

この態様の一つの観点では、 R^1 及び R^3 は、6 員のヘテロ環状リングの一部を構成する。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^3 は、四つの炭素を含む置換されていないアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^3 は、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^3 は、少なくとも一つのハロゲン原子で置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^3 は、少なくとも一つのフッ素原子で置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^3 は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル、 s -ブチル、 n -ブチル、イソブチルまたは t -ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^3 は、三つの炭素と、酸素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^3 は、三つの炭素と、窒素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^3 は、三つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み及びハロゲンで置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記ハロゲンはフッ素である。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^3 は、三つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み、及びメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル、 s -ブチル、 n -ブチル、イソブチルまたは t -ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。

10

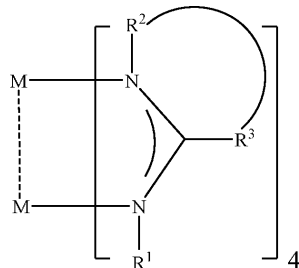
20

【0070】

一つの観点では、該前駆体は式 II-B を有する：

【0071】

【化15】



II-B

30

式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり；

R^1 は、H、D、置換されていない線状 $C_1 - C_6$ アルキル基、ハロゲンで置換された線状 $C_1 - C_6$ アルキル基、アミノ基で置換された線状 $C_1 - C_6$ アルキル基、置換されていない分岐状 $C_3 - C_6$ アルキル基、ハロゲンで置換された分岐状 $C_3 - C_6$ アルキル基、アミノ基で置換された分岐状 $C_3 - C_6$ アルキル基、置換されていないアミン、置換されたアミン、 $-Si(CH_3)_3$ 、置換されていない $C_3 - C_8$ 環状アルキル基、ハロゲンで置換された $C_3 - C_8$ 環状アルキル基、アミノ基で置換された $C_3 - C_8$ 環状アルキル基、置換されていない $C_3 - C_8$ 芳香族基、ハロゲンで置換された $C_3 - C_8$ 芳香族基、アミノ基で置換された $C_3 - C_8$ 芳香族基から選択され、及び

40

R^2 及び R^3 は、5 または 6 員のヘテロ環状リングの一部を構成し、そして (i) 置換されていないアルキレン連結基、(ii) 置換されたアルキレン連結基、(iii) 置換されていないヘテロアルキレン連結基（ここで、ヘテロ原子の含有は酸素及び窒素から選択される）、及び (iv) 酸素及び窒素から選択されるヘテロ原子を含む置換されたヘテロアルキレン連結基のうちの一つである。

【0072】

当業者が理解するように、上記の態様に記載のアルキレン及びヘテロアルキレンの主鎖は、その置換基または懸垂鎖は除いて、3つまたは4つのいずれかの原子を含む。

50

【0073】

この態様の一つの観点では、 R^2 及び R^3 は、5員のヘテロ環状リングの一部を構成する。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、三つの炭素を含む置換されていないアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、少なくとも一つのハロゲン原子で置換された、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、少なくとも一つのフッ素原子で置換された、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル、 s -ブチル、 n -ブチル、イソブチルまたは t -ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、二つの炭素と、酸素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、二つの炭素と、窒素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、二つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み及びハロゲンで置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記ハロゲンはフッ素である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、二つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み、及びメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル、 s -ブチル、 n -ブチル、イソブチルまたは t -ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。

10

20

【0074】

この態様の一つの観点では、 R^2 及び R^3 は、6員のヘテロ環状リングの一部を構成する。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、四つの炭素を含む置換されていないアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、少なくとも一つのハロゲン原子で置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、少なくとも一つのフッ素原子で置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル、 s -ブチル、 n -ブチル、イソブチルまたは t -ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、三つの炭素と、酸素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、三つの炭素と、窒素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、三つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み及びハロゲンで置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記ハロゲンはフッ素である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、三つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み、及びメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル、 s -ブチル、 n -ブチル、イソブチルまたは t -ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。

30

40

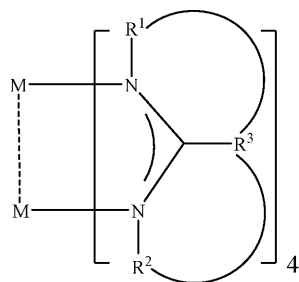
【0075】

一つの観点では、該前駆体は式 I E - C を有する：

【0076】

50

【化 1 6】



II-C

式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり；そして

(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、独立して、5 または 6 員のヘテロ環状リングの一部を構成し、そして (i) 置換されていないアルキレン連結基、(ii) 置換されたアルキレン連結基、(iii) 置換されていないヘテロアルキレン連結基（ここで、ヘテロ原子の含有は酸素及び窒素から選択される）、及び (iv) 酸素及び窒素から選択されるヘテロ原子を含む置換されたヘテロアルキレン連結基のうちの一つである。

【0077】

当業者が理解するように、上記の態様に記載のアルキレン及びヘテロアルキレンの主鎖は、その置換基または懸垂鎖は除いて、3 つまたは 4 つのいずれかの原子を含む。

【0078】

この態様の一つの観点では、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、5 員のヘテロ環状リングの一部を形成する。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、三つの炭素を含む置換されていないアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、少なくとも一つのハロゲン原子で置換された、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、少なくとも一つのフッ素原子で置換された、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、二つの炭素と、酸素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、二つの炭素と、窒素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、二つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み及びハロゲンで置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記ハロゲンはフッ素である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、二つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み及びメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル、s-ブチル、n-ブチル、イソブチルまたはt-ブチル基のうちの一つによって置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。この態様の他の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 はそれぞれ同一である。この態様の他の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 はそれぞれ異なる。

【0079】

この態様の一つの観点では、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、6員のヘテロ環状リングの一部を構成する。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、四つの炭素を含む置換されていないアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、少なくとも一つのハロゲン原子で置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、少なくとも一つのフッ素原子で置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル、*s*-ブチル、*n*-ブチル、イソブチルまたは t -ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、三つの炭素と、酸素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、三つの炭素と、窒素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、三つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み及びハロゲンで置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記ハロゲンはフッ素である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 のそれぞれは、各々独立して、三つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み、及びメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル、*s*-ブチル、*n*-ブチル、イソブチルまたは t -ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。この態様の他の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 はそれぞれ同一である。この態様の他の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^3 並びに (b) R^2 及び R^3 はそれぞれ異なる。

【0080】

幾つかの態様では、連結ヘテロ環状 *Ad* 配位子 (式 $II-A$ 及び式 $II-B$) 及び／またはヘテロ環状二環式 *Ad* 配位子 (式 $II-C$) は、表 2 に示す構造を有する：

【0081】

10

20

30

40

50

【表 2】

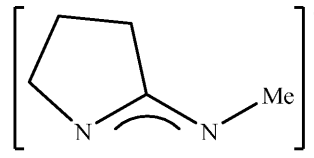
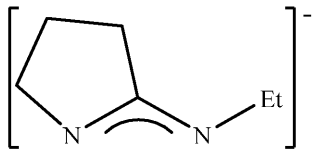
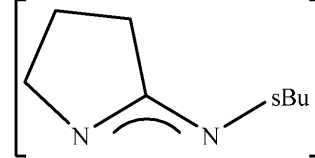
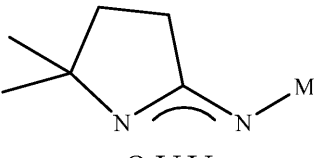
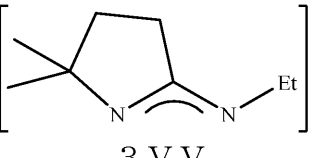
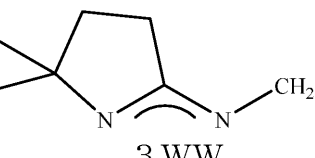
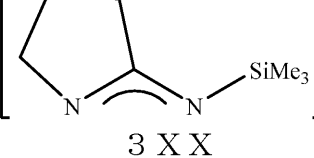
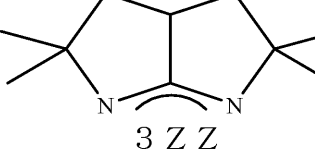
アミジネート配位子		
		
		
		

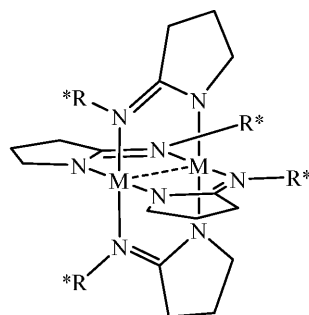
表 2

【0082】

この態様の一つの観点では、式ⅠⅠ-A及び／またはⅠⅠ-Bの化合物は以下の構造を有し、ここでA d配位子はイミノピロリジネート配位子である：

【0083】

【化17】



式中、M = Cr、Mo、Wであり；そして

R* = R³とリングを形成しないR¹及びR²のどちらかであり、C₁～C₅の置換されまたは置換されていないアルキル基である。

【0084】

この態様の他の観点の一つでは、式ⅠⅠ-A及び／またはⅠⅠ-Bの化合物は以下の構造を有し、ここでA d配位子はイミノペリジネート配位子である：

【0085】

10

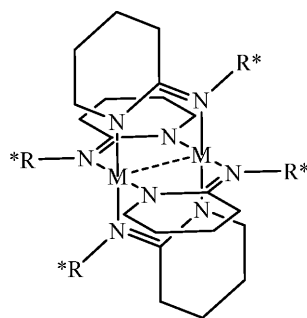
20

30

40

50

【化 1 8】



10

式中、 $M = Cr, Mo, W$ であり；そして

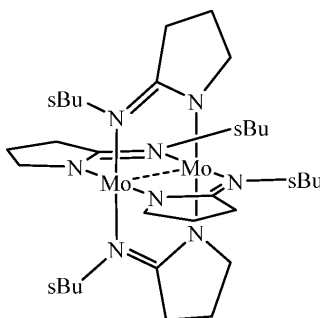
$R^* = R^3$ とリングを形成しない R^1 及び R^2 のどちらかであり、 $C_1 \sim C_5$ の置換され
たまたは置換されていないアルキル基である。

【0086】

この態様の一つの例では、 $M = Mo$ であり、そして R^* はsec-ブチル基（ $-CH(CH_3)CH_2CH_3$ ）である。

【0087】

【化 1 9】

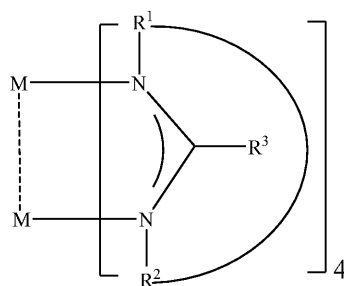


20

一つの観点では、該前駆体は式II-Dを有する：

【0088】

【化 2 0】



II-D

30

式中、 M は、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり；そして

(a) R^1 及び R^2 のそれぞれは、独立して、5員または6員のヘテロ環状リングの一部を構成し、そして(i)置換されていないアルキレン連結基、(ii)置換されたアルキレン連結基、(iii)置換されていないヘテロアルキレン連結基（ここで、ヘテロ原子の含有は酸素及び窒素から選択される）、及び(iv)酸素及び窒素から選択されるヘテロ原子を含む置換されたヘテロアルキレン連結基のうちの一つである。

40

【0089】

当業者が理解するように、前記の態様に記載のアルキレン及びヘテロアルキレンの主鎖は、その置換基または懸垂基は除いて、二つまたは三つのいずれかの原子を含む。

【0090】

幾つかの態様では、連結ヘテロ環状Ad配位子（式II-D）は、表3に示す構造を有し、そして2-イミダゾリン配位子をベースとする：

50

【 0 0 9 1 】

【 表 3 】

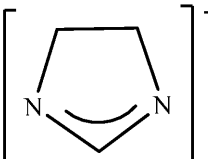
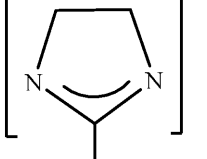
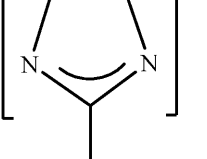
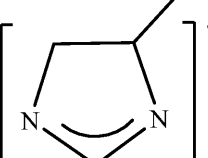
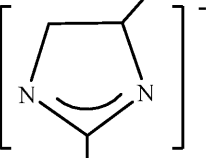
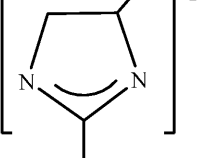
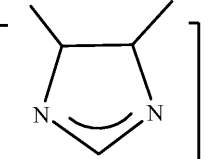
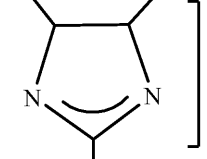
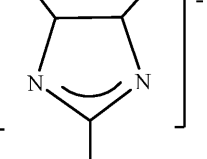
アミジネート配位子（2-イミダゾリン配位子ベース）		
		
5 A	5 B	5 C
		
5 D	5 E	5 F
		
5 G	5 H	5 I

表 3

【 0 0 9 2 】

幾つかの態様では、連結ヘテロ環状 A d 配位子（式 I E - D）は、表 4 に示す構造を有し、そして 1, 4, 5, 6 テトラヒドロピリミジン配位子をベースとする：

【 0 0 9 3 】

【 表 4 】

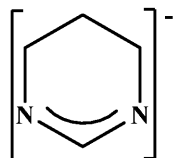
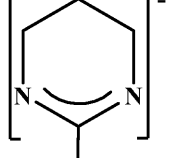
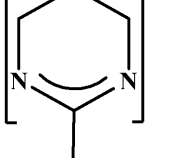
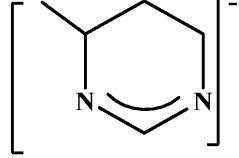
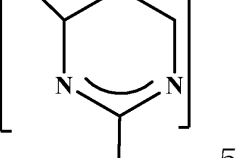
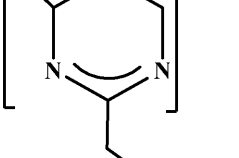
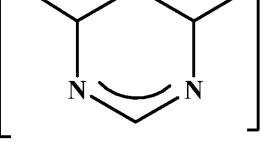
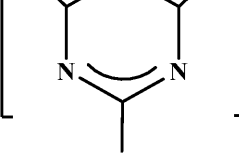
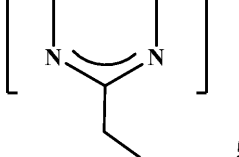
アミジネート配位子（1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン配位子ベース）		
		
5 K	5 L	5 N
		
5 O	5 P	5 Q
		
5 R	5 S	5 T

表 4

10

20

30

40

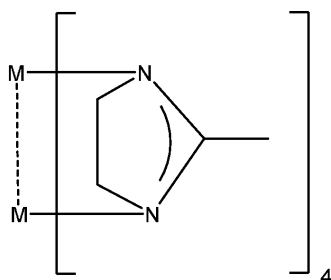
50

【 0 0 9 4 】

この態様の一つの観点では、式ⅠⅠ-Dの化合物は以下の構造を有し、ここでA d配位子は、2-メチル-2-イミダゾリン配位子である：

【 0 0 9 5 】

【化21】



10

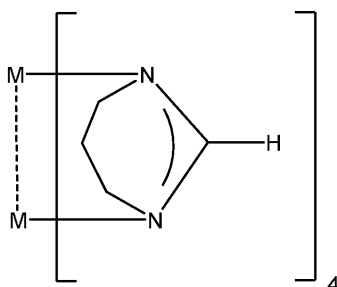
式中、M = Cr、Mo、Wである。

【 0 0 9 6 】

この態様の一つの観点では、式ⅠⅠ-Dの化合物は以下の構造を有し、ここでA d配位子は1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン配位子である。

【 0 0 9 7 】

【化22】



20

式中、M = Cr、Mo、Wである。

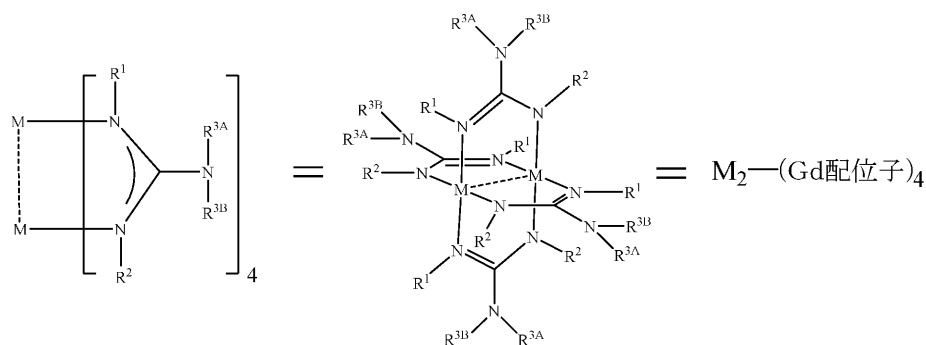
【 0 0 9 8 】

グアニジネートパドルホイール型前駆体

開示及び特許請求された発明の他の観点の一つは、式ⅠⅠⅠのクロム、モリブデン及びタングステンのグアニジネート（“Gd”）パドルホイール型化合物に関する。

【 0 0 9 9 】

【化23】



40

III

式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり；そして
 R^1 、 R^2 、 R^{3A} 及び R^{3B} は、それぞれ独立して、H、D、置換されていない線状 $C_1 - C_6$ アルキル基、ハロゲンで置換された線状 $C_1 - C_6$ アルキル基、アミノ基で置換された線状 $C_1 - C_6$ アルキル基、置換されていない分岐状 $C_3 - C_6$ アルキル基、ハロゲンで置換された分岐状 $C_3 - C_6$ アルキル基、アミノ基で置換された分岐状 $C_3 - C_6$ アルキル基、置換されていないアミン、置換されたアミン、 $-Si(CH_3)_3$ 、置換され

50

ていない $C_3 - C_8$ 環状アルキル基、ハロゲンで置換された $C_3 - C_8$ 環状アルキル基、アミノ基で置換された $C_3 - C_8$ 環状アルキル基、置換されていない $C_3 - C_8$ 芳香族基、ハロゲンで置換された $C_3 - C_8$ 芳香族基、及びアミノ基で置換された $C_3 - C_8$ 芳香族基から選択される。この態様の一つの観点では、全ての4つのグアニジネート配位子は同じ化学構造を有する。この態様の他の一つの観点では、グアニジネート配位子のうちの二つ以上は同じ化学構造を有する。この態様の他の一つの観点では、全ての四つのグアニジネート配位子は異なる化学構造を有する。

【0100】

この態様の一つの観点では、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、各々独立して、H、置換されていない線状 $C_1 \sim C_3$ アルキル基、及び置換されていない分岐状 C_3 または C_4 アルキル基から選択される。一つの観点では、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上はメチル基である。一つの観点では、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上はエチル基である。一つの観点では、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上はプロピル基である。一つの観点では、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上はイソプロピル基である。一つの観点では、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は *sec*-ブチル基である。一つの観点では、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は *n*-ブチル基である。一つの観点では、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は *iso*-ブチル基である。

10

【0101】

この態様の一つの観点では、Mはクロムである。この態様の他の観点の一つでは、Mはモリブデンである。この態様の他の観点の一つでは、Mはタングステンである。

20

【0102】

幾つかの態様では、連結グアニジネート配位子（“Gd配位子”）は表5に示す構造を有する。

【0103】

30

40

50

【表 5】

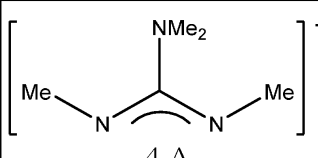
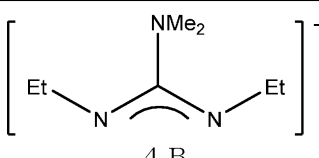
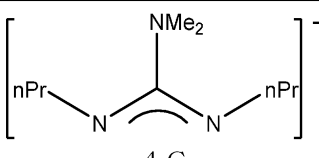
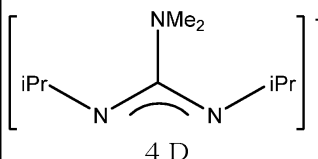
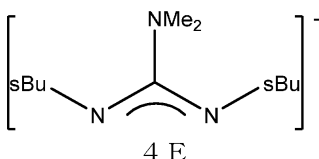
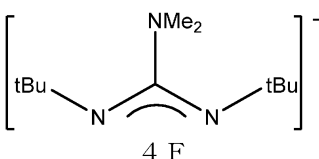
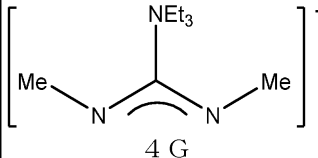
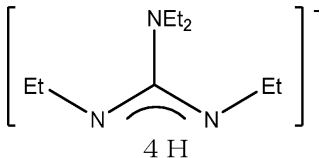
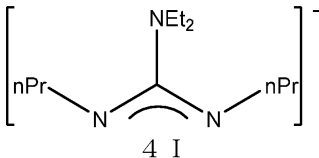
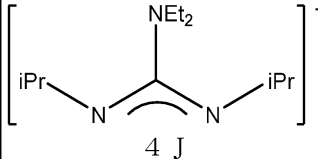
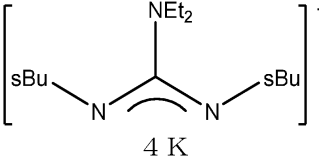
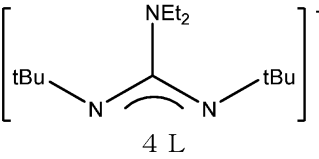
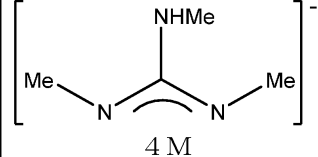
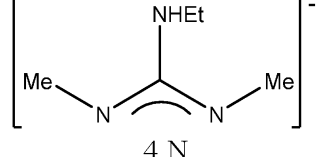
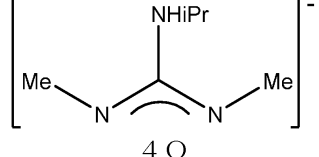
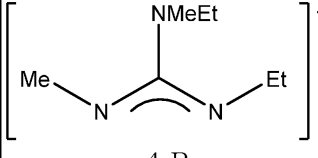
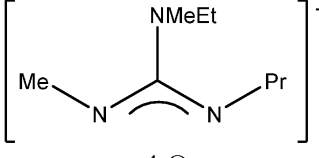
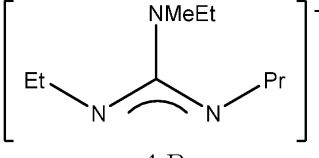
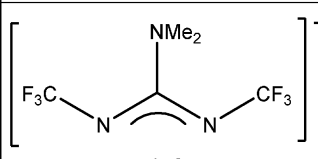
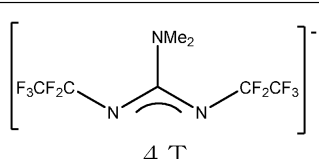
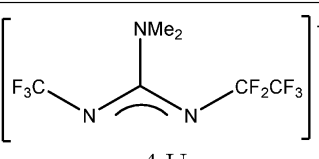
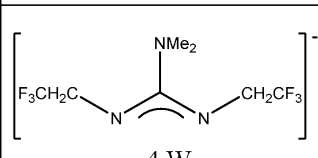
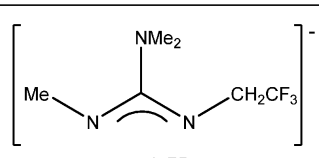
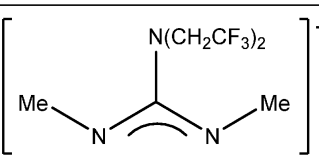
グアニジネート配位子		
 4 A	 4 B	 4 C
 4 D	 4 E	 4 F
 4 G	 4 H	 4 I
 4 J	 4 K	 4 L
 4 M	 4 N	 4 O
 4 P	 4 Q	 4 R
 4 S	 4 T	 4 U
 4 W	 4 X	 4 Y

表 5

【0104】

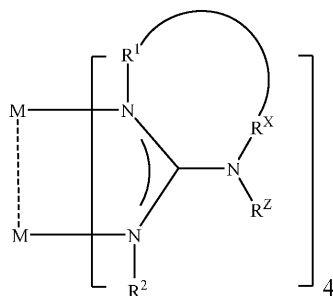
この態様の追加的な観点では、式ⅠⅠⅠの化合物には、以下に示すヘテロ環状 G d 配位子（式ⅠⅤ－A 及び式ⅠⅤ－B）及び／またはヘテロ環状二環式 A d 配位子（配位子ⅠⅤ－C）が包含され、ここで、（a）R¹ 及び R^{3A} または R^{3B} 並びに（b）R² 及び R^{3A} または R^{3B} の一方または両方は、独立して、5 員または 6 員のヘテロ環状リングの一部を構成し、そして（i）置換されていないアルキレン連結基、（ii）置換されたアルキレン連結基、（iii）置換されていないヘテロアルキレン連結基（ここで、ヘテロ原子の含有は酸素及び窒素から選択される）及び（iv）酸素及び窒素から選択されたヘテロ原子を含む置換されたヘテロアルキレン連結基のうちの一つである。

【0105】

一つの観点では、該前駆体は式IV-Aを有する：

【0106】

【化24】



IV-A

10

式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり；

R²は、H、D、置換されていない線状C₁－C₆アルキル基、ハロゲンで置換された線状C₁－C₆アルキル基、アミノ基で置換された線状C₁－C₆アルキル基、置換されていない分岐状C₃－C₆アルキル基、ハロゲンで置換された分岐状C₃－C₆アルキル基、アミノ基で置換された分岐状C₃－C₆アルキル基、置換されていないアミン、置換されたアミン、－Si(CH₃)₃、置換されていないC₃－C₈環状アルキル基、ハロゲンで置換されたC₃－C₈環状アルキル基、アミノ基で置換されたC₃－C₈環状アルキル基、置換されていないC₃－C₈芳香族基、ハロゲンで置換されたC₃－C₈芳香族基、アミノ基で置換されたC₃－C₈芳香族基から選択され、及び

20

R¹及びR^Xは、5または6員のヘテロ環状リングの一部を構成し、そして(i)置換されていないアルキレン連結基、(ii)置換されたアルキレン連結基、(iii)置換されていないヘテロアルキレン連結基(ここで、ヘテロ原子の含有は酸素及び窒素から選択される)、及び(iv)酸素及び窒素から選択されるヘテロ原子を含む置換されたヘテロアルキレン連結基のうちの一つであり、ここでR^ZはR^{3A}及びR^{3B}のうちの一つであり、そしてR^Xは、連結基によってR¹に接続されていないR^{3A}及びR^{3B}のうちの他方である。

【0107】

30

当業者が理解するように、上記の態様に記載のアルキレン及びヘテロアルキレンの主鎖は、その置換基または懸垂鎖は除いて、三つまたは四つのいずれかの原子を含む。

【0108】

この態様の一つの観点では、R¹及びR^Xは、5員のヘテロ環状リングの一部を構成する。更に別の観点の一つでは、R¹及びR^Xは、三つの炭素を含む置換されていないアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、R¹及びR^Xは、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、R¹及びR^Xは、少なくとも一つのハロゲン原子によって置換された、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、R¹及びR^Xは、少なくとも一つのフッ素原子によって置換された、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、R¹及びR^Xは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル、s-ブチル、n-ブチル、イソブチルまたはt-ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。更に別の観点の一つでは、R¹及びR^Xは、二つの炭素と、酸素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、R¹及びR^Xは、二つの炭素と、窒素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、R¹及びR^Xは、二つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み及びハロゲンで置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記ハロゲンはフッ素である。更に別の観点の一つでは、R¹及びR^Xは、二つの炭素と、酸素または窒素原子とを

40

50

含み、及びメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル、*s*-ブチル、*n*-ブチル、イソブチルまたは α -ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。

【0109】

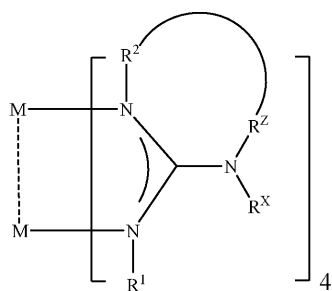
この態様の一つの観点では、 R^1 及び R^X は、6員のヘテロ環状リングの一部を構成する。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^X は、四つの炭素を含む置換されていないアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^X は、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^X は、少なくとも一つのハロゲン原子で置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^X は、少なくとも一つのフッ素原子で置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^X は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル、*s*-ブチル、*n*-ブチル、イソブチルまたは α -ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^X は、三つの炭素と、酸素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^X は、三つの炭素と、窒素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^X は、三つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み及びハロゲンで置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記ハロゲンはフッ素である。更に別の観点の一つでは、 R^1 及び R^X は、三つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み、及びメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル、*s*-ブチル、*n*-ブチル、イソブチルまたは α -ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、置換基は、一つ以上のメチル基である。

【0110】

一つの観点では、該前駆体は式IV-Bを有する：

【0111】

【化25】



IV-B

式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり；

R^1 は、H、D、置換されていない線状 C_1-C_6 アルキル基、ハロゲンで置換された線状 C_1-C_6 アルキル基、アミノ基で置換された線状 C_1-C_6 アルキル基、置換されていない分岐状 C_3-C_6 アルキル基、ハロゲンで置換された分岐状 C_3-C_6 アルキル基、アミノ基で置換された分岐状 C_3-C_6 アルキル基、置換されていないアミン、置換されたアミン、 $-Si(CH_3)_3$ 、置換されていない C_3-C_8 環状アルキル基、ハロゲンで置換された C_3-C_8 環状アルキル基、アミノ基で置換された C_3-C_8 環状アルキル基、置換されていない C_3-C_8 芳香族基、ハロゲンで置換された C_3-C_8 芳香族基、アミノ基で置換された C_3-C_8 芳香族基から選択され、及び

R^2 及び R^Z は、5または6員のヘテロ環状リングの一部を構成し、そして(i)置換されていないアルキレン連結基、(ii)置換されたアルキレン連結基、(iii)置換されていないヘテロアルキレン連結基（ここで、ヘテロ原子の含有は酸素及び窒素から選択

される)、及び (i v) 酸素及び窒素から選択されるヘテロ原子を含む置換されたヘテロアルキレン連結基のうちの一つであり、ここで R^Z は R^{3A} 及び R^{3B} のうちの一つであり、そして R^X は、連結基によって R^2 に接続されていない R^{3A} 及び R^{3B} のうちの他方である。

【0112】

当業者が理解するように、上記の態様に記載のアルキレン及びヘテロアルキレンの主鎖は、その置換基または懸垂鎖は除いて、三つまたは四つのいずれかの原子を含む。

【0113】

この態様の一つの観点では、 R^2 及び R^Z は、5員のヘテロ環状リングの一部を構成する。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^Z は、三つの炭素を含む置換されていないアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^Z は、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^Z は、少なくとも一つのハロゲン原子で置換された、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^Z は、少なくとも一つのフッ素原子で置換された、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^Z は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル、 s -ブチル、 n -ブチル、イソブチルまたは t -ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^3 は、二つの炭素と、酸素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^Z は、二つの炭素と、窒素とを含む置換されたヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^Z は、二つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み及びハロゲンで置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記ハロゲンはフッ素である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^Z は、二つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み、及びメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル、 s -ブチル、 n -ブチル、イソブチルまたは t -ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。

【0114】

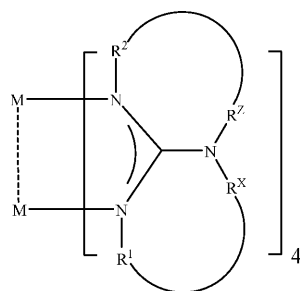
この態様の一つの観点では、 R^2 及び R^Z は、6員のヘテロ環状リングの一部を構成する。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^Z は、四つの炭素を含む置換されていないアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^Z は、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^Z は、少なくとも一つのハロゲン原子で置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^Z は、少なくとも一つのフッ素原子で置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^Z は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル、 s -ブチル、 n -ブチル、イソブチルまたは t -ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^Z は、三つの炭素と、酸素とを含む置換されたヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^Z は、三つの炭素と、窒素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^Z は、三つの炭素と、酸素または窒素とを含み及びハロゲンで置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記ハロゲンはフッ素である。更に別の観点の一つでは、 R^2 及び R^Z は、三つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み、及びメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル、 s -ブチル、 n -ブチル、イソブチルまたは t -ブチル基のうちの少なくとも一つで置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。

【0115】

一つの観点では、該前駆体は式IV-Cを有する：

【0116】

【化26】



IV-C

10

式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり；そして

(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、独立して、5 または 6 員のヘテロ環状リングの一部を構成し、そして (i) 置換されていないアルキレン連結基、(ii) 置換されたアルキレン連結基、(iii) 置換されていないヘテロアルキレン連結基（ここで、ヘテロ原子の含有は酸素及び窒素から選択される）、及び (iv) 酸素及び窒素から選択されるヘテロ原子を含む置換されたヘテロアルキレン連結基のうちの一つであり、ここで R^Z は R^{3A} 及び R^{3B} のうちの一つであり、そして R^X は、 R^{3A} 及び R^{3B} のうちの他方である。

20

【0117】

当業者が理解するように、上記の態様に記載のアルキレン及びヘテロアルキレンの主鎖は、その置換基または懸垂鎖は除いて、三つまたは四つのいずれかの原子を含む。

【0118】

この態様の一つの観点では、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、5 員のヘテロ環状リングの一部を構成する。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、三つの炭素を含む置換されていないアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、少なくとも一つのハロゲン原子で置換された、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、少なくとも一つのフッ素原子で置換された、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、少なくとも一つのメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル、*s*-ブチル、*n*-ブチル、イソブチルまたは t -ブチル基のうちの少なくとも一つで置換された、三つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、二つの炭素と、酸素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、二つの炭素と、窒素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、二つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み及びハロゲンで置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記ハロゲンはフッ素である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、二つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み、及びメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル、*s*-ブチル、*n*-ブチル、イソブチルまたは t -ブチル基のうち

30

40

50

の少なくとも一つによって置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。この態様の更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z はそれぞれ同一である。この態様の更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z はそれぞれ異なる。

【0119】

この態様の一つの観点では、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、6員のヘテロ環状リングの一部を構成する。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、四つの炭素を含む置換されていないアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、少なくとも一つのハロゲン原子で置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、少なくとも一つのフッ素原子で置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル、*s*-ブチル、*n*-ブチル、イソブチルまたは t -ブチル基のうちの少なくとも一つによって置換された、四つの炭素を含む置換されたアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、三つの炭素と、酸素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、三つの炭素と、窒素とを含む置換されていないヘテロアルキレン連結基である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、三つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み及びハロゲンで置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記ハロゲンはフッ素である。更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z のそれぞれは、各々独立して、三つの炭素と、酸素または窒素原子とを含み、及びメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル、*s*-ブチル、*n*-ブチル、イソブチルまたは t -ブチル基のうちの少なくとも一つで置換された、置換されたヘテロアルキレン連結基である。この観点の好ましい態様の一つでは、前記置換基は、一つ以上のメチル基である。この態様の更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z はそれぞれ同一である。この態様の更に別の観点の一つでは、(a) R^1 及び R^X 並びに (b) R^2 及び R^Z はそれぞれ異なる。

【0120】

幾つかの態様では、連結ヘテロ環状 G d 配位子 (式 I V - A 及び式 I V - B) 及び／またはヘテロ環状二環式 G d 配位子 (式 I V - C) は、表 6 に示す構造を有する。

【0121】

10

20

30

40

50

【表 6】

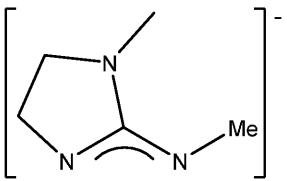
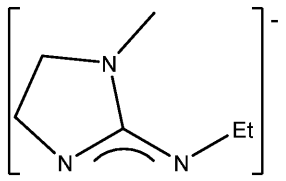
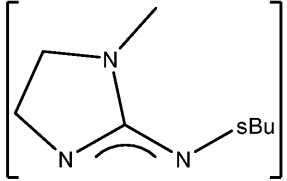
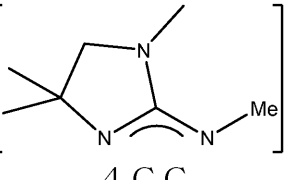
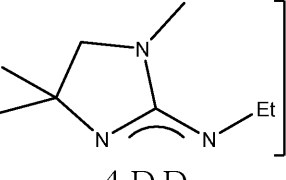
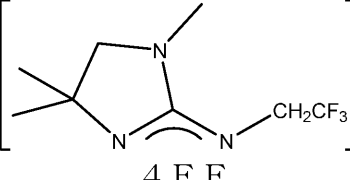
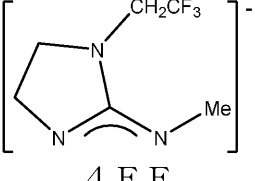
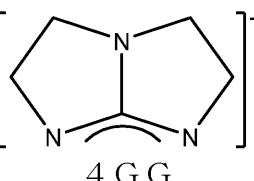
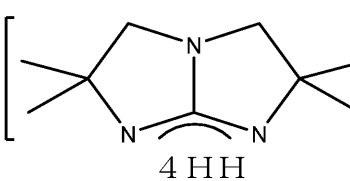
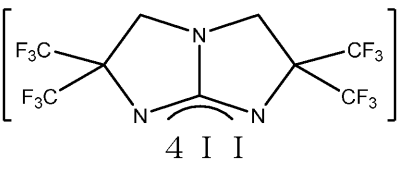
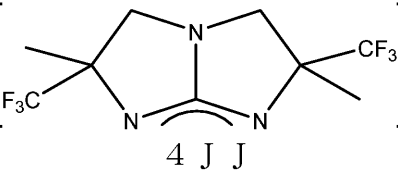
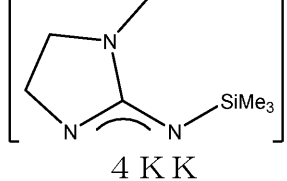
グアニジネート配位子		
 4 Z Z	 4 A A	 4 B B
 4 C C	 4 D D	 4 E E
 4 F F	 4 G G	 4 H H
 4 I I	 4 J J	 4 K K

表 6

【 0 1 2 2 】

強調されるパドルホイール型前駆体

以下の表 7 は、表 1 ～ 6 に記載の配位子を含む一般式 (i) $M_2 - (A d \text{ 配位子})_4$ 及び (i i) $M_2 - (G d \text{ 配位子})_4$ のパドルホイール型前駆体の具体的態様を示すものである。

【 0 1 2 3 】

10

20

30

40

50

【表 7】

式	化合物	式	化合物
$M_2 - (3A)_4$		$M_2 - (3B)_4$	
$M_2 - (3D)_4$		$M_2 - (3TT)_4$	
$M_2 - (3XX)_4$		$M_2 - (3UU)_4$	
$M_2 - (3RR)_4$		$M_2 - (4Z)_4$	

10

20

30

40

50

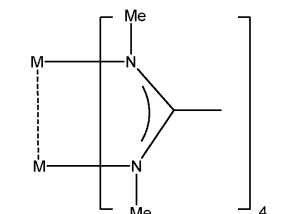
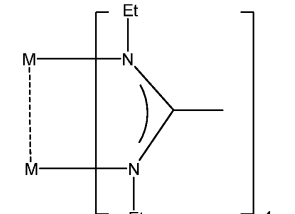
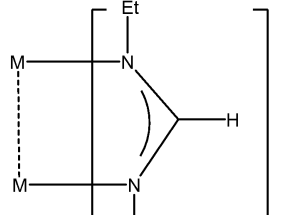
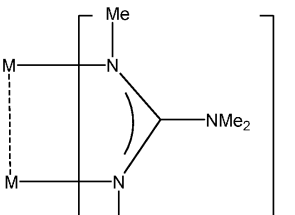
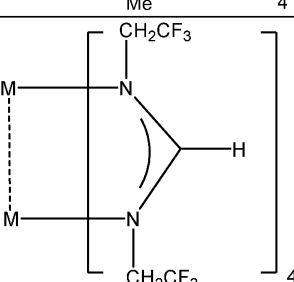
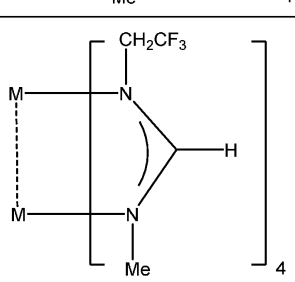
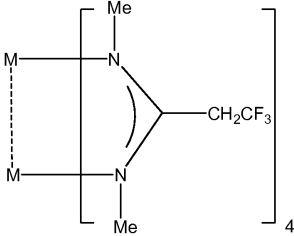
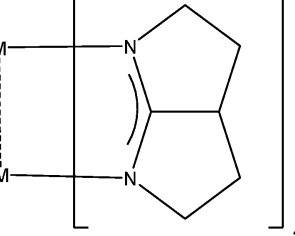
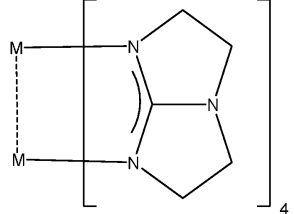
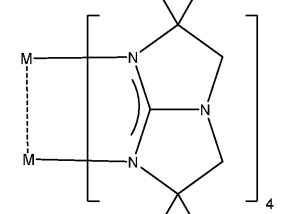
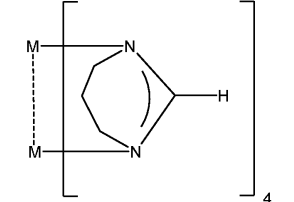
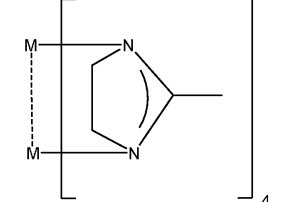
$M_2 - (3G)_4$		$M_2 - (3H)_4$	
$M_2 - (3Z)_4$		$M_2 - (4A)_4$	
$M_2 - (3KK)_4$		$M_2 - (3MM)_4$	
$M_2 - (3QQ)_4$		$M_2 - (3YY)_4$	
$M_2 - (4GG)_4$		$M_2 - (4HH)_4$	
$M_2 - (5K)_4$		$M_2 - (5B)_4$	

表 7

【 0 1 2 4 】

一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = Mo$ である表 7 に記載の $M_2 - (3A)_4$ である：

【 0 1 2 5 】

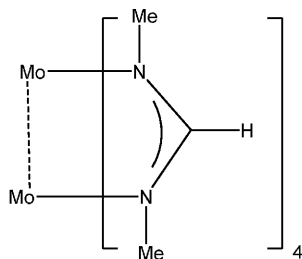
10

20

30

40

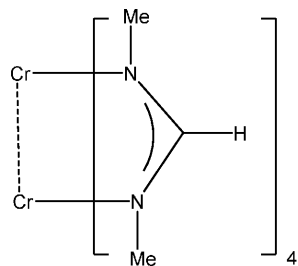
【化 2 7】



一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = Cr$ である、表 7 に記載の $M_2 - (3A)_4$ である：

【0 1 2 6】

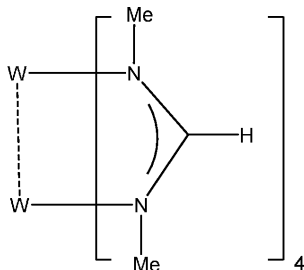
【化 2 8】



一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = W$ である表 7 に記載の $M_2 - (3A)_4$ である：

【0 1 2 7】

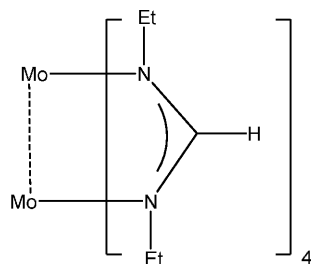
【化 2 9】



他の好ましい態様の一つでは、該前駆体は、 $M = Mo$ である表 7 に記載の $M_2 - (3B)_4$ である：

【0 1 2 8】

【化 3 0】



他の好ましい態様一つでは、該前駆体は、 $M = Cr$ である表 7 に記載の $M_2 - (3B)_4$ である。

【0 1 2 9】

10

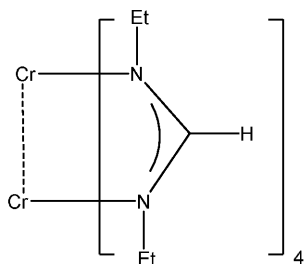
20

30

40

50

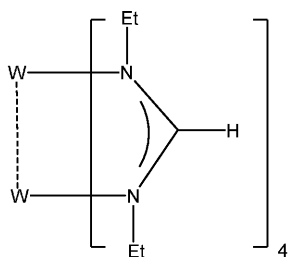
【化 3 1】



他の好ましい態様の一つでは、該前駆体は、 $M = W$ である表 7 に記載の $M_2 - (3B)_4$ である：

【0 1 3 0】

【化 3 2】

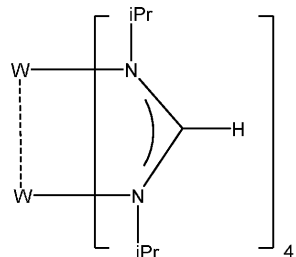


20

一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = W$ である表 7 に記載の $M_2 - (3D)_4$ である：

【0 1 3 1】

【化 3 3】

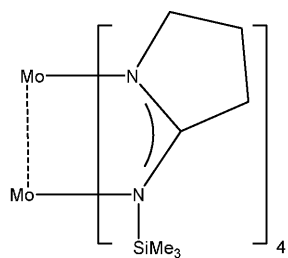


30

一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = Mo$ である表 7 に記載の $M_2 - (3XX)_4$ である：

【0 1 3 2】

【化 3 4】



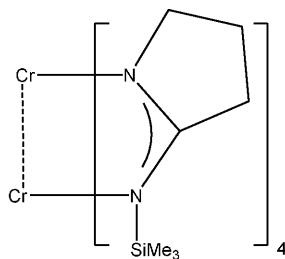
40

一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = Cr$ である表 7 に記載の $M_2 - (3XX)_4$ である：

【0 1 3 3】

50

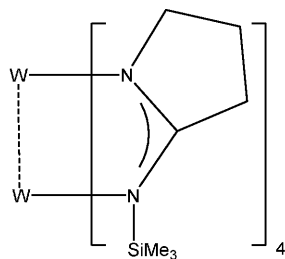
【化 3 5】



一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = W$ である表 7 に記載の $M_2 - (3 X X)_4$ である：

【0 1 3 4】

【化 3 6】

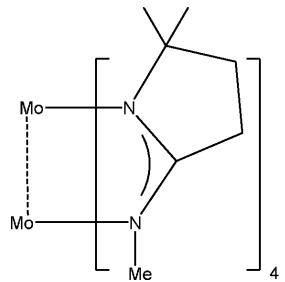


20

一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = Mo$ である表 7 に記載の $M_2 - (3 U U)_4$ である：

【0 1 3 5】

【化 3 7】

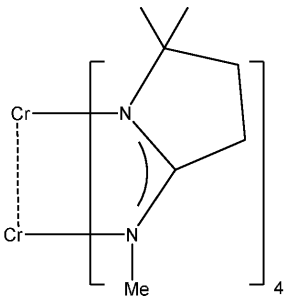


30

一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = Cr$ である表 7 に記載の $M_2 - (3 U U)_4$ である：

【0 1 3 6】

【化 3 8】



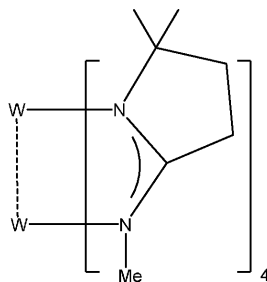
40

一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = W$ である表 7 に記載の $M_2 - (3 U U)_4$ である：

【0 1 3 7】

50

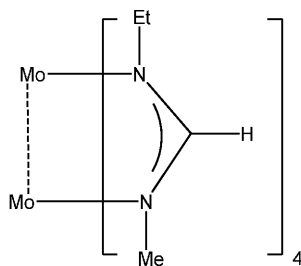
【化 3 9】



一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = Mo$ である表 7 に記載の $M_2 - (3Z)_4$ である：

【0 1 3 8】

【化 4 0】

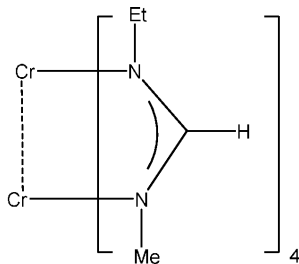


20

一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = Cr$ である表 7 に記載の $M_2 - (3Z)_4$ である：

【0 1 3 9】

【化 4 1】

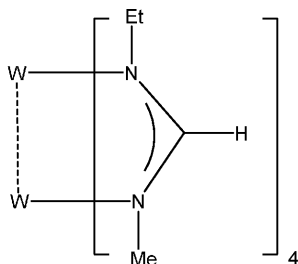


30

一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = W$ である表 7 に記載の $M_2 - (3Z)_4$ である：

【0 1 4 0】

【化 4 2】



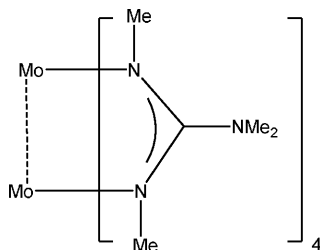
40

一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = Mo$ である表 7 に記載の $M_2 - (3Z)_4$ である：

【0 1 4 1】

50

【化 4 3】

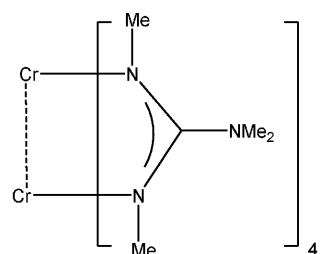


一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = Cr$ である表 7 に記載の $M_2 - (3Z)_4$ である：

10

【0 1 4 2】

【化 4 4】

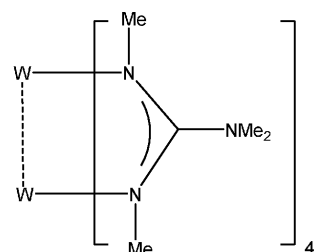


一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = W$ である表 7 に記載の $M_2 - (3Z)_4$ である：

20

【0 1 4 3】

【化 4 5】

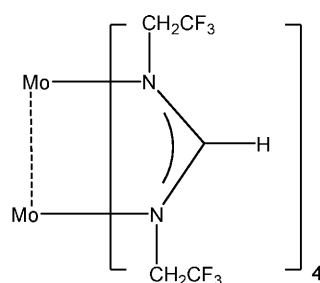


30

一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = Mo$ である表 7 に記載の $M_2 - (3KK)_4$ である：

【0 1 4 4】

【化 4 6】

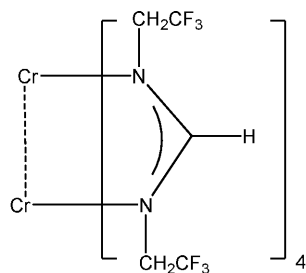


40

一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = Cr$ である表 7 に記載の $M_2 - (3KK)_4$ である：

【0 1 4 5】

【化 4 7】

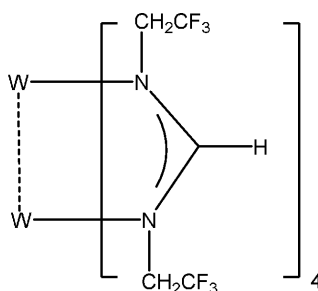


一つの好ましい態様では、 $M = W$ である表 7 に記載の $M_2 - (3KK)_4$ である。

10

【0 1 4 6】

【化 4 8】

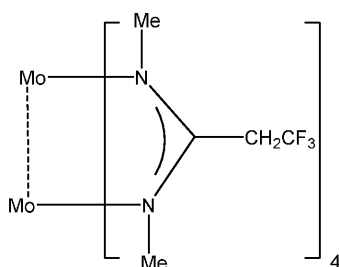


20

一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = Mo$ である表 7 に記載の $M_2 - (3QQ)_4$ である：

【0 1 4 7】

【化 4 9】

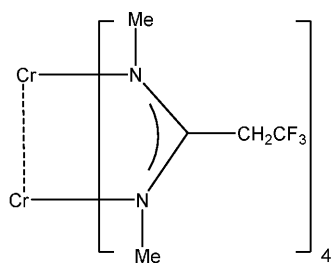


30

一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = Cr$ である表 7 に記載の $M_2 - (3QQ)_4$ である：

【0 1 4 8】

【化 5 0】



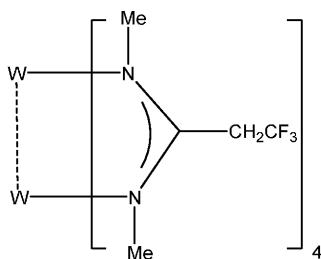
40

一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = W$ である表 7 に記載の $M_2 - (3QQ)_4$ である：

【0 1 4 9】

50

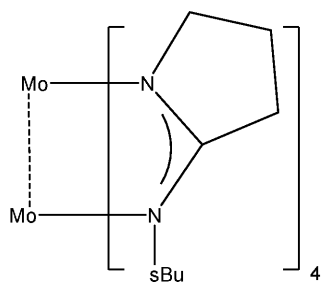
【化 5 1】



一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = Mo$ である表 7 に記載の $M_2 - (3TT)_4$ である：

【0 1 5 0】

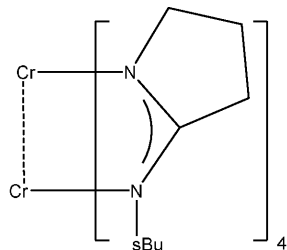
【化 5 2】



一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = Cr$ である表 7 に記載の $M_2 - (3TT)_4$ である：

【0 1 5 1】

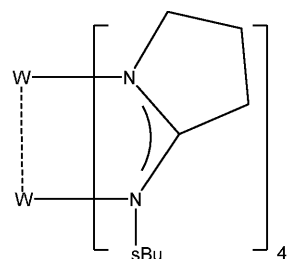
【化 5 3】



一つの好ましい態様では、該前駆体は、 $M = W$ である表 7 に記載の $M_2 - (3TT)_4$ である：

【0 1 5 2】

【化 5 4】



開示及び特許請求される前駆体は、表 7 に例示されるものに限定されない。加えて、 Ad 配位子及び Gd 配位子は、表 1 ～ 7 に例示されるものに限定されない。

【0 1 5 3】

合成方法

開示及び特許請求されたパドルホイール型前駆体は、一般的には、以下の式（この式は、ここでは、モリブデン（ II ）アミジネートパドルホイール型化合物を形成するために

10

20

30

40

50

モリブデンを用いて例示した) に従い製造される:

【0154】

【化55】



上記の反応において、酢酸モリブデン(II)を、適当な溶剤(例えば、THF、トルエン、ヘキサン)中に懸濁し、そしてカリウムアミジネートの溶液をゆっくりと添加する。カリウムアミジネートは、硫酸アミジニウム類をカリウムヘキサメチルジシラジドと反応させることによって製造できる。この反応混合物を、或る期間(例えば4から48時間まで)攪拌し、その後、溶剤を真空蒸留によって除去する。粗製反応材料を、適当な溶剤(例えば、ヘキサン、トルエン、THF)を用いて抽出し、そして濾過によって、不溶性固形物から分離する。濾液溶液の溶剤を、真空蒸留して除去して、固形物として生成物を与える。この固形物を、真空中に昇華して精製する。

10

【0155】

代替的な合成経路の一つでは、開示及び特許請求されるパドルホイール型前駆体は、一般的には、以下の式(この式は、モリブデン(II)アミジネートパドルホイール型化合物を形成するためにモリブデンを用いて例示した)に従い製造される:

【0156】

【化56】



20

上記の反応において、酢酸モリブデン(II)を、適当な溶剤(例えば、THF、トルエン、ヘキサン)中で懸濁し、そしてナトリウムアミジネートの溶液をゆっくりと添加する。ナトリウムアミジネートは、「アミジン」(プロトン化アミジネート配位子)と水素化ナトリウムとを反応させることによって製造することができる。この反応混合物を、或る期間(例えば4から48時間まで)攪拌し、その後、溶剤を真空蒸留によって除去する。粗製反応材料を、適当な溶剤(例えば、ヘキサン、トルエン、THF)を用いて抽出し、そして濾過によって、不溶性固形物から分離する。濾液溶液の溶剤を、真空蒸留して除去して、固形物として生成物を与える。固形物を再結晶化によって精製する。

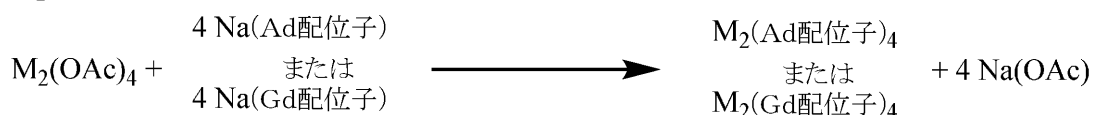
30

【0157】

当業者は、他の金属(すなわち、クロム及びタングステン)及び/またはグアニジネート配位子を、同一般的プロセスにおいて使用し得ることは認識するであろう。それ故、一つの態様では、開示及び特許請求された発明は、以下の反応に従う、式 $\text{M}_2 - (\text{Ad配位子})_4$ 及び/または $\text{M}_2 - (\text{Ad配位子})_4$ の前駆体の合成も包含する。

【0158】

【化57】



40

式中、Mは、クロム、モリブデン及びタングステンのうちの一つであり、そしてAd配位子及びGd配位子は、(表1~6に記載のものも含んで)先に記載した通りである。この態様の一つの観点では、Mはクロムである。この態様の一つの観点では、Mはモリブデンである。この態様の一つの観点では、Mはタングステンである。この態様の他の観点の一つでは、このプロセスによって合成される式 $\text{M}_2 - (\text{Ad配位子})_4$ 及び/または $\text{M}_2 - (\text{Ad配位子})_4$ の前駆体には、表7に記載のものなどが挙げられる。

【0159】

使用方法

開示される前駆体は、当業者には既知の任意の化学蒸着プロセスを用いて堆積して、ク

50

ロム、モリブデン及びタングステン含有膜を形成することができる。ここで使用する場合、「化学蒸着プロセス」という用語は、基材を、基材表面上で反応及び／または分解して所望の堆積を形成する一種以上の揮発性前駆体に曝す任意のプロセスを指す。ここで使用する場合、「原子層堆積プロセス」という用語は、材料の膜を、様々な組成の基材上に堆積する、自己制限的な（例えば、各々の反応サイクルで堆積される膜材料の量は一定である）、連続的な表面ケミストリーを指す。ここで使用される前駆体、試薬及び源は時折「ガス状」と記載されることもあるが、前駆体は、不活性ガスと共にまたは不活性ガスは無しで、直接的な蒸発、バブリングまたは昇華を介して反応器中に輸送される液状または固形であることができると理解される。幾つかの場合において、気化した前駆体は、プラズマ発生器を通過することができる。ここで使用する「反応器」という用語は、限定はされないが、反応チャンバ、反応容器または堆積チャンバを包含する。

10

【0160】

開示及び特許請求される前駆体を利用し得る化学蒸着プロセスには、限定はされないが、半導体タイプの微細電子デバイスの製造に使用される方法、例えばALD、CVD、パルスCVD、プラズマ支援ALD（PEALD）及び／またはプラズマ支援CVD（PECVD）などが包含される。ここに記載の方法のために適した堆積プロセスの例には、限定はされないが、サイクリックCVD（CCVD）、MOCVD（有機金属CVD）、熱化学的蒸着、プラズマ支援化学蒸着（「PECVD」）、高密度PECVD、光子支援CVD、プラズマ-光子支援（「PPECVD」）、低温化学蒸着、化学支援蒸着、熱フィラメント化学蒸着、液状ポリマー前駆体のCVD、超臨界液体からの堆積、及び低エネルギーCVD（LECVD）が包含される。或る態様では、金属含有膜は、原子層堆積（ALD）、プラズマ支援ALD（PEALD）またはプラズマ支援サイクリックCVD（PECCVD）プロセスにより堆積される。

20

【0161】

一つの態様では、例えば、金属含有膜は、ALDプロセスを用いて堆積される。他の態様の一つでは、金属含有膜は、CCVDプロセスを用いて堆積される。更に別の態様の一つでは、金属含有膜は、熱CVDプロセスを用いて堆積される。

【0162】

開示及び特許請求される前駆体を堆積できる適当な基材は、特に限定されず、意図する最終の用途に応じて様々である。例えば、基材は、 HfO_2 ベースの材料、 TiO_2 ベースの材料、 ZrO_2 ベースの材料、希土類酸化物ベースの材料、三元酸化物ベースの材料などの酸化物から、または窒化物ベースの膜から選択してよい。他の基材には、金属基材（例えば、Au、Pd、Rh、Ru、W、Al、Ni、Ti、Co、Pt及びケイ化金属類（例えば、 TiSi_2 、 CoSi_2 、及び NiSi_2 ））；窒化金属含有基材（例えば、Ta₃N₅、TiN、WN、TaCN、TiCN、TaSiN₃、及びTiSiN₂）；半導体材料（例えば、Si、SiGe、GaAs、InP、ダイヤモンド、GaN、及びSiC）；絶縁体（例えば、 SiO_2 、 Si_3N_4 、SiON、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、及びチタン酸ストロンチウムバリウム）；これらの組み合わせなどの固体基材が包含され得る。

30

【0163】

好ましい基材には、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、TiN、Ru、Co、Cu及びSiタイプの基材が包含される。これらの前駆体の一つの利点は、ケイ素及びアルミニウム酸化物上に直接、薄い連続的な膜を堆積できる点にある。

40

【0164】

このような堆積方法及びプロセスでは、酸化剤を利用できる。酸化剤は、典型的には、ガス形態で導入される。適当な酸化剤の例には、限定はされないが、酸素ガス、水蒸気、オゾン、酸素プラズマ、またはこれらの混合物が包含される。

【0165】

該堆積方法及びプロセスには、一つ以上のパージガスも含まれ得る。未消費反応体及び／または反応副生成物を追い出すために使用されるパージガスは、該前駆体と反応しない不

50

活性ガスである。例示的なパージガスには、限定はされないが、アルゴン（Ar）、窒素（N₂）、ヘリウム（He）、ネオン、及びこれらの混合物が包含される。例えば、Arなどのパージガスは、約10から約2000 sccmまでの範囲の流量で、約0.1から10000秒までの期間供給し、それにより、未反応材料と、反応器中に残っているかもしれない任意の副生成物とを追い出す。

【0166】

該堆積方法及びプロセスは、前駆体、酸化剤、他の前駆体またはそれらの組み合わせのうちの少なくとも一つにエネルギーを加えることで反応を誘発して、基材上に金属含有膜またはコーティングを形成することを必要とする。このようなエネルギーは、限定はされないが、熱、プラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合プラズマ、X線、電子線、光子、リモートプラズマ法、及びこれらの組み合わせによって供することができる。幾つかのプロセスでは、基材表面でのプラズマ特性を改変するために二次RF周波数源を使用することができる。プラズマを利用する際、プラズマ発生プロセスには、プラズマを直接反応器中で発生させる直接プラズマ発生プロセスや、またはその代わりにプラズマを反応器の外側で発生させそして反応器中に供給するリモートプラズマ発生プロセスなどが包含される。

10

【0167】

このような堆積方法及びプロセスに利用する時は、適当な前駆体（例えば、ここに開示及び特許請求される前駆体）を、様々な方式で、CVDまたはALD反応器などの反応チャンバに配送し得る。幾つかの場合には、液体配送システムを利用できる。他の場合には、液体供給とフラッシュ気化プロセスとの複合ユニット、例えば、ミネソタ州、ショアビュー在のMSPコーポレーションによって製造されるターボ気化器を使用して、低揮発性材料の定量配送を可能とすることができ、これは、前駆体の熱分解無しに、再現可能な輸送及び堆積をもたらす。ここに記載される前駆体組成物は、これらの金属前駆体の蒸気流をALDまたはCVD反応器に供するために、直接液体注入（DLI）を介して、原材料（source reagent）として効果的に使用できる。

20

【0168】

これらの堆積方法及びプロセスにおいて使用する時は、開示及び特許請求される前駆体には、炭化水素溶剤が包含され、これは、水のppmレベル未満にまで乾燥できるために特に望ましい。該前駆体に使用できる例示的な炭化水素系溶剤には、限定はされないが、トルエン、メシチレン、クメン（イソプロピルベンゼン）、p-シメン（4-イソプロピルトルエン）、1,3-ジイソプロピルベンゼン、オクタン、ドデカン、1,2,4-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチルシクロヘキサン、及びデカヒドロナフタレン（デカリン）が包含される。開示及び特許請求される前駆体は、ステンレススチール容器中で貯蔵及び使用することもできる。或る態様では、炭化水素溶剤は、高沸点溶剤であるか、または100℃以上の沸点を有する。開示及び特許請求される前駆体は、他の適当な金属前駆体と混合することもでき、そしてこの混合物は、二元金属含有膜の成長のために両金属を同時に配送するために使用できる。

30

【0169】

開示及び特許請求される前駆体の少なくとも一つを含む蒸気を、前駆体パルスの際に反応チャンバに配送するのを助けるために、アルゴン及び／または他のガスの流れをキャリアガスとして使用してもよい。前駆体を配送する時、反応チャンバのプロセス圧は、1と50 torrとの間、好ましくは5と20 torrとの間である。

40

【0170】

基材温度は、高品質の金属含有膜の堆積において重要なプロセス可変値であり得る。典型的な基材温度は、約150℃から約550℃までの範囲である。温度が高いほど、より高速な膜成長速度を促進し得る。

【0171】

以上により、当業者は、開示及び特許請求される発明は更に、以下のように化学蒸着プロセスにおける、開示及び特許請求される前駆体の使用も包含することを認識する。

50

【0172】

一つの態様では、開示及び特許請求される発明には、次のステップを含む、基材の少なくとも一つの表面上に遷移金属含有膜を形成する方法が包含される：

- a. 基材の前記少なくとも一つの表面を反応容器中に用意するステップ；
- b. 開示及び特許請求される前駆体の一種以上を、堆積プロセスの金属源化合物として使用して、熱化学蒸着（CVD）プロセス及び熱原子層堆積（ALD）プロセスから選択される堆積プロセスによって、前記の少なくとも一つの表面上に遷移金属含有膜を形成するステップ。

【0173】

この態様の更に別の観点の一つでは、該方法は、少なくとも一つの反応体を反応容器中に導入することを含む。この態様の更に別の観点の一つでは、該方法は、少なくとも一つの反応体を反応容器中に導入することを含み、この少なくとも一つの反応体が、水、二原子酸素、酸素プラズマ、オゾン、NO、N₂O、NO₂、一酸化炭素、二酸化炭素及びこれらの組み合わせの群から選択される。この態様の他の観点の一つでは、該方法は、少なくとも一つの反応体を反応容器中に導入することを含み、この少なくとも一つの反応体が、アンモニア、ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン、ジアルキルヒドラジン、窒素、窒素／水素、アンモニアプラズマ、窒素プラズマ、窒素／水素プラズマ、及びこれらの組み合わせの群から選択される。この態様の他の観点の一つでは、該方法は、少なくとも一つの反応体を反応容器中に導入することを含み、この少なくとも一つの反応体が、水素、水素プラズマ、水素とヘリウムとの混合物、水素とアルゴンとの混合物、水素／ヘリウムプラズマ、水素／アルゴンプラズマ、ホウ素含有化合物、ケイ素含有化合物及びこれらの組み合わせの群から選択される。

【0174】

一つの態様では、開示及び特許請求される発明には、次のステップを含む、熱原子層堆積（ALD）プロセスまたは熱ALD様プロセスを介して、遷移金属含有膜を形成する方法が包含される：

- a. 反応容器中に基材を用意するステップ；
 - b. 開示及び特許請求される前駆体の一種以上を反応容器中に導入するステップ；
 - c. 反応容器を第一のパージガスでパージするステップ；
 - d. 反応容器中に原料ガスを導入するステップ；
 - e. 反応容器を第二のパージガスでパージするステップ；
 - f. 遷移金属含有膜が所望の厚さで得られるまで、ステップbからeを連続的に繰り返すステップ；
- を含む。

【0175】

この態様の更に別の観点の一つでは、原料ガスは、水、二原子酸素、酸素プラズマ、オゾン、NO、N₂O、NO₂、一酸化炭素、二酸化炭素及びこれらの組み合わせから選択される酸素含有原料ガス的一种以上である。この態様の他の観点の一つでは、原料ガスは、アンモニア、ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン、ジアルキルヒドラジン、窒素、窒素／水素、アンモニアプラズマ、窒素プラズマ、窒素／水素プラズマ、及びこれらの混合物から選択される窒素含有原料ガス的一种以上である。この態様の更に別の観点の一つでは、前記第一及び第二のパージガスは、それぞれ独立して、アルゴン、窒素、ヘリウム、ネオン、及びこれらの組み合わせの一つ以上から選択される。この態様の更に別の観点の一つでは、該方法は、前記少なくとも一種の前駆体、原料ガス、基材、及びこれらの組み合わせにエネルギーを加えることを更に含み、ここで前記エネルギーは、熱、プラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合プラズマ、X線、電子線、光子、リモートプラズマ法及びこれらの組み合わせのうちの一つ以上である。この態様の更に別の観点の一つでは、該方法のステップbは、前駆体の蒸気を反応容器に配送するためにキャリアガスの流れを用いて、前駆体を反応容器中に導入することを更に含む。この態様の更に別の観点の一つでは、該方法のステップbは、トルエン、メシチレン、イソ

プロピルベンゼン、4-イソプロピルトルエン、1,3-ジイソプロピルベンゼン、オクタン、ドデカン、1,2,4-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチルシクロヘキサン、及びデカヒドロナフタレン、及びこれらの組み合わせの一つ以上を含む溶媒の使用を包含する。

【0176】

一つの態様では、開示及び特許請求される前駆体は、薄ライナまたはシード層を堆積するために使用され、その後、他の前駆体を用いてバルク金属膜を堆積する。本発明の前駆体の一つの利点は、金属酸化物及びケイ素酸化物基材上に直接、低抵抗薄膜を堆積できる点にある。理論により拘束されるものではないが、本発明の前駆体によって堆積した薄膜は、ハロゲン含有前駆体からの金属膜の成長を開始でき、基材中へのハロゲンの拡散を防止でき、バルク金属膜により引き起こされるストレスを軽減でき、そして金属膜の段差被覆率を改善できると考えられる。一つの態様では、バルク金属膜は、ハロゲン含有前駆体を用いて堆積される。ハロゲン含有前駆体には、限定はされないが、五塩化モリブデン (MoCl_5)、二塩化二酸化モリブデン (MoO_2Cl_2)、六フッ素化モリブデン (MoF_6)、五塩化タングステン (WCl_5)、六塩化タングステン (WCl_6)、二塩化二酸化タングステン (WO_2Cl_2)、六フッ化タングステン (WF_6)、四塩化バナジウム (VCl_4)、三塩化酸化バナジウム (VOCl_3) などが包含される。

10

【0177】

一つの態様では、開示及び特許請求される発明には、次のステップを含む、原子層堆積 (ALD) プロセスまたはALD様プロセスを介して、低抵抗遷移金属含有膜を形成する方法が包含される：

20

- a. 堆積プロセスのための金属源化合物として、開示及び特許請求される前駆体の一種以上を用いて、化学蒸着 (CVD) プロセス及び原子層堆積 (ALD) プロセスから選択される堆積プロセスによって、少なくとも一つの表面上に遷移金属含有膜を形成するステップ、
- b. 少なくとも一種のハロゲン含有前駆体を用いて、化学蒸着 (CVD) プロセス及び原子層堆積 (ALD) プロセスから選択される堆積プロセスによって、ステップ (a) で堆積された表面上に直接、遷移金属含有膜を形成するステップ。

【0178】

一つの態様では、上記の方法によって並びに開示及び特許請求された前駆体を用いて堆積された膜は、およそ $500 \mu\text{Ohm cm}$ 未満の抵抗を有する。他の態様の一つでは、上記の方法並びに開示及び特許請求された前駆体を用いて堆積された膜は、およそ $400 \mu\text{Ohm cm}$ 未満の抵抗を有する。他の態様の一つでは、上記の方法並びに開示及び特許請求された前駆体を用いて堆積された膜は、およそ $300 \mu\text{Ohm cm}$ 未満の抵抗を有する。他の態様の一つでは、上記方法によって並びに開示及び特許請求された前駆体を用いて堆積された膜は、およそ $200 \mu\text{Ohm cm}$ 未満の抵抗を有する。他の態様の一つでは、上記方法によって並びに開示及び特許請求される前駆体を用いて堆積された膜は、およそ $100 \mu\text{Ohm cm}$ 未満の抵抗を有する。

30

【実施例】

【0179】

以下、本開示のより具体的な態様と、このような態様を裏付ける実験結果について説明する。以下には、開示及び特許請求される発明をより完全に説明するために例を記載するが、これらは、開示される発明を如何様にも限定するものと解釈するべきものではない。

40

【0180】

様々な改良及び変更を、開示された発明の趣旨または範囲から逸脱することなく、開示された発明及びここに提供される具体例に対して行うことができることは当業者には明らかである。それ故、以下の例によって提供される記載を含めた開示された発明は、いずれの請求項及びそれらと等価のものの範囲内に入る、開示された発明の改良及び変更を包含することが意図される。

【0181】

50

材料及び方法

例に記載の全ての反応及び操作は、不活性雰囲気グローブボックスまたは標準的なシュレンク技術を用いて、窒素雰囲気下に行った。無水テトラヒドロフラン（THF）及びヘキサン類は、Millipore-Sigma社から受け取ったままの状態で使用した。酢酸モリブデンは、Strem Chemicals社から受け取ったままの状態で使用した。N，N'-ジアルキルホルムアミジニウムスルフェート類は、Hellmut, B. et al., Chemische Berichte, 98 (8), 2754-61 (1965) (非特許文献5) によって報告された手順に従って製造した。ホルムアミジニウムスルフェート類を、二当量のカリウムヘキサメチルジシラジドと反応させて、カリウムホルムアミジネート塩類を製造した。sec-ブチルイミノピロリジンは、Wasilen, Y. et al., Dalton Transaction, 39 (38), 9046-9054 (2010) (非特許文献6) によって報告された手順に従って製造し、そして使用前に、カリウムヘキサメチルジシラジドと反応させた。リチウム-N，N'-ジイソプロピルアセトアミジネートは、Coles, M. P. et al., Organometallics, 16 (24), 5183-5194 (1997) (非特許文献7) によって報告された手順に従って製造した。

10

20

【0182】

単結晶X線回折検証は、Mo K α 放射線 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) を備えたBruker社製D8ベンチャー回折計で行った。データは、 ϕ 及び ω スキャンを用いて100 (2) Kで窒素ガス流中で収集した。

【0183】

装置、サンプル及びサンプル調製の差異の故に、ピーク値は、ピーク値の前に「約」という修飾語を用いて報告する。これは、ピーク値に固有の変動のために、固体化学分野では通常のプラクティスである。粉末パターンにおけるピークの 2θ 軸値の典型的な精度は、プラスマイナス $0.2^\circ 2\theta$ のオーダーである。それ故、「約 $9.2^\circ 2\theta$ 」に現れる粉末回折ピークは、大抵の条件下での殆どのX線回折計で測定した時に、 $9.0^\circ 2\theta$ と $9.4^\circ 2\theta$ との間であり得ることを意味する。

【0184】

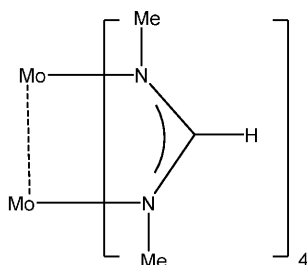
具体例

例1：テトラキス（N，N'-ジメチルホルムアミジネート）ジモリブデンの合成（表7：Mo₂-(3A)₄、M=Mo；別表記ではMo₂(Me-FMD)₄）：

30

【0185】

【化58】



40

酢酸モリブデン（0.50 g、1.17 mmol）を、15 mLのTHF中に懸濁させた。5 mLのTHF中に溶解したカリウムN，N'-ジメチルホルムアミジネート（0.60 g、5.44 mmol）を加え、そして混合物を18時間攪拌した。全ての揮発性成分を、減圧下に除去して固形物を生成した。この固形物をヘキサン（50 mL）で抽出し、その後、濾過して、不溶性固形物を除去した。濾液を減圧下に乾固して、黄色の固形物とした。

【0186】

分析：昇華：100 mTorrで130°C；¹H NMR（C₆D₆，25°C）：3.37（s，24H）、7.61（s，4H）。図2参照。

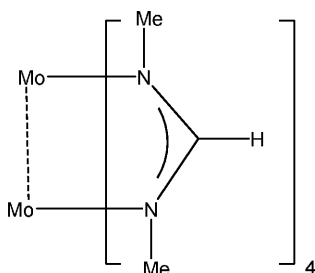
50

【0187】

例2：テトラキス（N，N′-ジメチルホルムアミジネート）ジモリブデンの合成（表7：Mo₂-(3A)₄、M=Mo；別表記ではMo₂(Me-FMD)₄）：

【0188】

【化59】



10

N，N′-ジメチルホルムアミジン（7.2 g、100 mmol）を150 mLのTHF中に溶解した。水素化ナトリウム（5 g、210 mmol）を、激しく攪拌しながらゆっくりと添加した。生じた懸濁液を、室温で三日間攪拌した。この懸濁液を濾過し、そして濾液を真空下に蒸発乾固した。生じたオフホワイトの固形ナトリウムN，N′-ジメチルホルムアミジネートを、追加の精製無しに使用した。ナトリウムN，N′-ジメチルホルムアミジネート（9.4 g、100 mmol）及びMo₂OAc₄（10.7 g、25 mmol）を400 mLのTHF中で一緒にし、そして室温で三日間攪拌して、固形物が懸濁した橙色の溶液を形成した。THFを真空下に除去し、そして生じた固形物をヘキサン類（3×250 mL）で抽出しそして濾過した。生じたヘキサン類溶液と一緒にし、そしてゆっくりと蒸発して、黄橙色の結晶を生成した。

20

【0189】

分析：¹H NMR（C₆D₆、25℃）：3.37（s，24H）、7.61（s，4H）。

【0190】

例3：テトラキス（N，N′-ジメチルホルムアミジネート）ジモリブデンの結晶構造（表7：Mo₂-(3A)₄、M=Mo；別表記では、Mo₂(Me-FMD)₄）：

30

例2で製造した結晶を、Mo₂-(3A)₄の結晶構造を決定するために使用した。単結晶X線回折検証は、MoK α 放射線（ $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ）を備えたBruker社製D8ベンチャー回折計で行った。黄色のブロックの0.20×0.20×0.25 mm片を、パラトンオイル（Paratone oil）を用いてクリオールブ上にマウントした。データは、 ϕ 及び ω スキャンを用いて100（2）Kで窒素ガス流中で収集した。結晶と検出器との間の間隔は50 mmであり、そして暴露時間は、0.7°のスキャン幅を用いて1フレームあたり1秒間であった。データ収集は、 θ が25.242°まで99.9%コンプリートした。全部で14961回の反射を収集し、そして1879回の反射が、0.0266のR_{int}で対称独立であることがわかった。

【0191】

40

指数付け及び単位胞精密化は、単純単斜格子を示した。空間群は、P2₁/nであることが確認された。データは、Bruker社製SAINTソフトウェアプログラムを用いて積分し、そしてSADABSソフトウェアプログラムを用いてスケールリングした。直接法（SHELXT）による解析は、提唱された構造と一致する完全位相モデルを生成した。全ての非水素原子は、完全行列二乗法（SHELXL-2014）によって異方性的に精密化した。炭素に結合した全ての水素原子は、騎乗モデル（riding model）を用いて配置した。それらの位置は、SHELXL-2014における適切なHFIXコマンドを用いてそれらの親原子に対して拘束した。図8参照。

【0192】

50

【表 8】

結晶系	単斜晶系
空間群	P 1 21/n 1
単位胞寸法	a = 7.6761(3) Å α= 90°. b = 7.5322(3) Å β= 101.3520(10)°. c = 16.1584(6) Å γ= 90°.
体積	915.97(6) Å ³
Z	2
密度 (計算値)	1.727 Mg/m ³

10

【0 1 9 3】

Mo₂ (Me-FMD)₄ の実験的単位胞パラメータ及びCu K α 1 放射線源を用いたシミュレートされた粉末 X 線回折 (P X R D) スペクトルからの選択されたピークは次の通りであり、図 1 4 に示す。

【0 1 9 4】

【表 9】

ピーク番号	2 θ (度±0. 2)
1	1 1. 1 6
2	1 1. 9 8
3	1 3. 0 0
4	1 3. 9 8
5	1 6. 6 4
6	1 8. 5 2
7	1 8. 7 2
8	2 0. 5 4
9	2 1. 3 4
1 0	2 6. 0 6
1 1	2 6. 4 4
1 2	2 6. 8 8
1 3	2 7. 5 4
1 4	2 8. 8 2
1 5	3 3. 6 4
1 6	3 3. 9 8
1 7	3 7. 3 4
1 8	3 7. 7 8

20

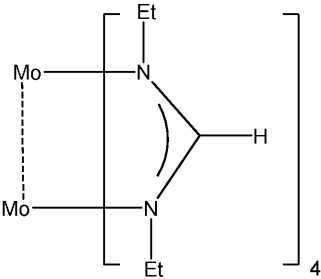
30

【0 1 9 5】

例 4：テトラキス (N, N' -ジエチルホルムアミジネート) ジモリブデンの合成 (表 7：Mo₂ - (3 B)₄、M = Mo；別表記では、Mo₂ (E t - F M D)₄)：

【0 1 9 6】

【化 6 0】



50

N, N'-ジエチルホルムアミジニウムスルフェート (16.67 g、73.7 mmol) を 250 mL の THF 中に溶解した。125 mL の THF 中のカリウムヘキサメチルジシラジド (29.40 g、147.4 mmol) の溶液を激しく攪拌しながら滴下した。淡黄色のスラリーを一晚攪拌した。Mo₂OAc₄ (7.50 g、17.5 mmol) を、固形物として加え、そして攪拌を四日間わたって続けた。全ての揮発性成分を減圧下に除去して固形物を生成した。この固形物をヘキサン (3×50 mL) で抽出した。各々の抽出液を濾過して不溶性固形物を除去した。一緒にした濾液を減圧下に乾固して、7.50 g の黄色の固形物を与えた。

【0197】

分析：昇華：110～130℃、100 mTorr、6.4 g (60%) ; ¹H NMR (C₆D₆, 25℃) : 1.00 (t, 24H), 3.62 (q, 16H) 8.00 (s, 4H)。図3参照。

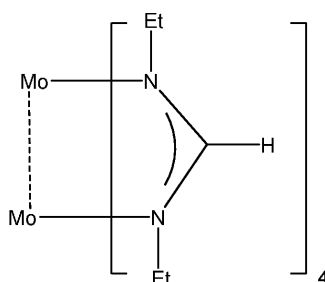
10

【0198】

例5：テトラキス (N, N'-ジエチルホルムアミジネート) ジモリブデンの合成 (表7: Mo₂-(3B)₄、M=Mo; 別称では Mo₂(Et-FMD)₄) :

【0199】

【化61】



20

N, N'-ジエチルホルムアミジン (10 g、100 mmol) を 150 mL の THF 中に溶解した。水素化ナトリウム (5 g、210 mmol) を、激しく攪拌しながらゆっくりと添加した。生じた懸濁液を、室温で三日間攪拌した。この懸濁液を濾過し、そして濾液を真空下に蒸発乾固した。生じたオフホワイトの固形ナトリウム N, N'-ジエチルホルムアミジネートを、追加の精製無しに使用した。ナトリウム N, N'-ジエチルホルムアミジネート (12.2 g、100 mmol) 及び Mo₂OAc₄ (10.7 g、25 mmol) を 400 mL の THF 中で組み合わせ、そして室温で三日間攪拌して、固形物が懸濁した橙色の溶液を形成した。THF を真空下に除去し、そして生じた固形物をヘキサン類 (3×150 mL) で抽出しそして濾過した。生じたヘキサン類溶液と一緒にし、そしてゆっくりと蒸発させて、橙色の結晶を生成した。

30

【0200】

分析：¹H NMR (C₆D₆, 25℃) : 1.00 (t, 24H), 3.62 (q, 16H) 8.00 (s, 4H)。

【0201】

例6：テトラキス (N, N'-ジエチルホルムアミジネート) ジモリブデンの結晶構造 (表7: Mo₂-(3B)₄、M=Mo; 別表記では Mo₂(Et-FMD)₄)

40

単結晶 X 線回折検証を、MoK α 放射線 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) を備えた Bruker 社製 D8 ベンチャー回折計で行った。黄色のブロックの 0.22×0.20×0.16 mm 片を、パラトンオイルを用いてクリオールブ上にマウントした。データは、 ϕ 及び ω スキャンを用いて 100 (2) K で窒素ガス流中で収集した。結晶と検出器との間の間隔は 60 mm であり、そして暴露時間は、0.6° のスキャン幅を用いて 1 フレームあたり 3 秒間であった。データ収集は、 θ が 25.242° までで 99.9% コンプリートであった。全部で 48790 回の反射を収集し、そして 5259 回の反射が、0.0539 の R_{int} で対称独立であることがわかった。

【0202】

50

指数付け及び単位胞精密化は、単純単斜格子を示した。空間群は、 $P2_1/n$ であることが確認された。データは、Bruker社製SAINTソフトウェアプログラムを用いて積分し、そしてSADABSソフトウェアプログラムを用いてスケールリングした。直接法(SHELXT)による解析は、提唱された構造と一致する完全位相モデルを生成した。全ての非水素原子は、完全行列二乗法(SHELXL-2014)によって異方性的に精密化した。炭素に結合した全ての水素原子は、騎乗モデル(riding model)を用いて配置した。それらの位置は、SHELXL-2014における適切なHFIXコマンドを用いてそれらの親原子に対して拘束した。図9参照。

【0203】

【表10】

10

結晶系	単斜晶系
空間群	$P2_1/n$
単位胞寸法	$a = 8.6456(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 19.4740(9) \text{ \AA}$ $\beta = 100.465(2)^\circ$. $c = 15.4714(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
体積	$2561.5(2) \text{ \AA}^3$
Z	4
密度 (計算値)	1.526 Mg/m^3

20

【0204】

$\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ の実験的単位胞パラメータ及びCuK α 1放射線源を用いたシミュレートされた粉末X線回折(PXRD)スペクトルからの選択されたピークは次の通りであり、図15に示す。

【0205】

【表11】

ピーク番号	2θ (度 ± 0.2)
1	7.36
2	10.78
3	11.36
4	11.62
5	11.86
6	13.6
7	14.84
8	17.18
9	17.56
10	20.78
11	22
12	23.14
13	25.14
14	26.2
15	31.9
16	32.86
17	33.4

30

40

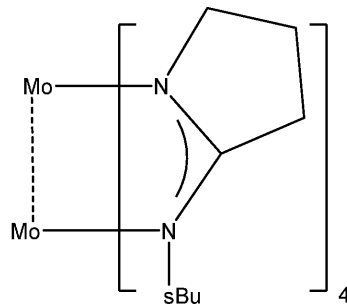
【0206】

例7：テトラキス(N-sec-ブチルイミノピロリジネート)ジモリブデンの合成(表7： $\text{Mo}_2-(3TT)_4$ 、 $M = \text{Mo}$ ；別表記では $\text{Mo}_2(\text{sBu-IP})_4$)：

【0207】

50

【化 6 2】



例 1（すなわち $[\text{Mo}_2(\text{Me-FMD})_4]$ ）について上述したものに類似するが、但し、カリウム N, N' -ジメチルホルムアミジネートの代わりにカリウム N-s-sec -ブチル-イミノピロリジネートを用いた手順に従い、黄色の固形物（90%）が得られた。

【0208】

分析：昇華：140℃、70mTorr； ^1H NMR (C_6D_6 , 25℃)：0.60–1.70 (br, 24H), 2.00–2.20 (br, 8H), 2.60–3.00 (br, 8H), 3.50–4.10 (br, 12H)。図 4 参照。

【0209】

堆積法の例

例 8：Mo 含有膜の熱化学蒸着

堆積実験を、200mmCN-1シャワーヘッドタイプ堆積反応器中で行った。例 4 で製造した $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ を、堆積反応器配送システムに接続し及び 153℃ に加熱した 200sccmSS316 容器中に装入した。 $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ の十分な蒸気を、 $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ を含む容器への 20sccm のアルゴンの流れによって、堆積チャンバに配送した。熱サイクリック CVD (CCVD) を、 $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ 5 秒間 / Ar パージ 20 秒間の 100 サイクルによって、250℃、350℃及び 450℃に加熱された Si 基材上で行った。モリブデン含有膜の厚さは、蛍光 X 線分析 (XRF) によって測定した。250℃では堆積は殆ど堆積されず、これは、前駆体が、少なくともこの温度までは熱的に安定しており、原子層堆積に使用できることを示唆している。350℃では約 40 Å、及び 450℃では約 110 Å のモリブデン含有膜が、熱 CVD によって堆積された。膜シート抵抗は、四探針電極法によって測定された。膜厚及び膜抵抗を表 8 にまとめる。この実験は、開示及び特許請求される前駆体は、250℃を超える温度で、モリブデン含有膜の CVD または CCVD に使用できることを示唆している。低い抵抗 (<200 $\mu\text{mOhm cm}$) を有する Mo 含有膜は、450℃での熱 CVD によっても実証された。かなりより小さい抵抗を有する膜を、より高い堆積温度でこのプロセスによって堆積できることも期待される。

【0210】

【表 12】

ウェハ温度 (℃)	膜厚 (Å)	シート抵抗	膜抵抗 ($\mu\text{Ohm cm}$)
250	6.4	電気接触なし	—
350	39.3	電気接触なし	—
450	109.8	161.6	177.5

表 8 モリブデン含有膜の熱 CVD

【0211】

例 9：Mo 含有膜のアンモニアサイクリック化学蒸着

堆積実験を、200mmCN-1シャワーヘッドタイプ堆積反応器中で行った。例 4 で製造された $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ を、堆積反応器配送システムに接続しそして 153℃ に加熱した 200sccmSS316 容器に装入した。 $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ の十

分な蒸気を、 $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ を含む容器中への20 s c c mのアルゴンの流れによって、堆積チャンバに配送した。アンモニアサイクリックCVD (CCVD)を、モリブデン前駆体及びアンモニア共試薬のパルスと、前駆体及び共試薬パルスとの間のアルゴンパージとを用いた100サイクルのパルスプロセスによって行った：10または20秒間の $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ / 30秒間のArパージ / 5秒間の NH_3 / 30秒間のArパージ。膜を、300℃及び350℃でSi基材上に堆積した。モリブデン含有膜の厚さは、蛍光X線分析(XRF)によって測定した。膜シート抵抗は、四探針電極法によって測定された。膜厚及び膜抵抗を表9にまとめる。この実験は、 NH_3 パルスの追加は、Mo含有膜の堆積速度を高めることを示している。小さい抵抗($< 200 \mu\text{Ohm cm}$)を有するモリブデン含有膜の堆積を、プラズマ支援は用いずに、アンモニアサイクリック熱CVDによって行った。ハロゲンフリー熱堆積プロセスによって、低抵抗モリブデン含有膜を堆積できる点は、開示及び特許請求される前駆体の利点の一つである。

10

【0212】

【表13】

ウェハ温度 (℃)	パルス順序： $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ / Ar / NH_3 / Ar (秒)	膜厚 (Å)	シート抵抗	膜抵抗 ($\mu\text{Ohm cm}$)
300	10 / 30 / 5 / 30	18.0	電気接触なし	—
300	20 / 30 / 5 / 30	30.2	電気接触なし	—
350	10 / 30 / 5 / 30	229.0	151.41	346.7
350	20 / 30 / 5 / 30	123.9	153.10	189.7

20

表9 モリブデン含有膜のアンモニアサイクリックCVD

【0213】

図5及び図6は、アンモニアサイクリックCVDプロセスによって堆積されたMo含有膜のSEMを示す。

図7は、アンモニアサイクリックCVDプロセスによって堆積されたMo含有膜のオージェ深さプロファイルを示し、アンモニアサイクリックCVDによる膜への窒素の導入を実証している。

例10：Mo含有膜の水素プラズマサイクリック化学蒸着

30

堆積実験を、200 mm CN-1シャワーヘッドタイプ堆積反応器中で行った。例4で製造された $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ を、堆積反応器配送システムに接続しそして153℃に加熱した200 s c c m SS316容器に装入した。 $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ の十分な蒸気を、 $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ を含む容器中への20 s c c mのアルゴンの流れによって、堆積チャンバに配送した。水素プラズマサイクリックCVD (CCVD)を、モリブデン前駆体及び水素プラズマ共試薬のパルスと、前駆体及び共試薬パルスとの間のアルゴンパージとを用いた100サイクルのパルスプロセスによって行った： $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ 10秒間 / Arパージ 30秒間 / 175ワットの高周波電力を用いた水素プラズマ 5秒間 / Arパージ 30秒間。膜を、350℃でSi及びTiN基材上に堆積した。モリブデン含有膜の厚さは、蛍光X線分析(XRF)によって測定した。膜シート抵抗は、四探針電極法によって測定された。膜厚及び膜抵抗を表10にまとめる。この実験は、水素プラズマステップの追加は、膜抵抗を137 $\mu\text{Ohm cm}$ まで更に減少させることを示す。

40

【0214】

50

【表 1 4】

基材	膜厚 (Å)	シート抵抗	膜抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$)
TiN	118.9	測定せず	—
TiN	126.8	測定せず	—
Si	98.9	153.64	151.9
Si	89.5	152.94	136.8

表 1 0 モリブデン含有膜の水素サイクリック CVD

【0215】

低抵抗モリブデン含有薄膜を、熱原子層堆積に典型的な方法で堆積した。該方法は、共試薬としてはアンモニアを、そしてパージガスとしてはアルゴンを用いた。モリブデン前駆体及びアンモニアのそれぞれのパルスは、パージパルスによって隔離した。該方法は、共試薬として水素プラズマを用いた方法と比較した。熱アンモニア法は、 $<300\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗値を有するモリブデン含有膜を与えた。水素プラズマ法は、 $<200\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗値を有するモリブデン含有膜を与えた。

例 1 1：酸化ケイ素パターン化ウェハ上での Mo 含有膜の ALD

堆積実験を、200mmCN-1シャワーヘッドタイプ堆積反応器中で行った。例 4 で製造された $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ を、堆積反応器配送システムに接続しそして 160°C に加熱した $200\text{sc cm S } 316$ 容器に装入した。 $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ の十分な蒸気を、 $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ を含む容器への 20sc cm のアルゴンの流れによって、堆積チャンバに配送した。Mo 含有膜の ALD を、モリブデン前駆体及びアンモニア共試薬のパルスと、前駆体と共試薬パルスとの間のアルゴンパージとを用いた 100 サイクルのパルスプロセスによって行った： $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ 10 秒間 / Ar パージ 30 秒間 / NH_3 5 秒間 / Ar パージ 30 秒間。チャンバ圧は 20torr であった。パターン化された基材の上部、中部及び底部での膜厚を TEM によって測定した。構造のアスペクト比 (A/R) を、全構造厚さ (26000Å) を、図 10 に示す構造の中部における構造幅 (1818Å) で割ることによって、計算した。中部 A/R は、中部における深さ (13000Å) を、構造の中部での幅 (1818Å) で割ることによって計算した。底部 A/R は、底部における深さ (24725Å) を、構造の底部における幅 (1090Å) で割ることによって計算した。

【0216】

【表 1 5】

ウェハ T、 $^\circ\text{C}$	サイクル数	膜厚, Å			段差被覆率, %		堆積速度、 上部： Å/サイクル
		上部	中部	底部	中部, A/R = 7.2	底部, A/R = 22.7	
360	100	61	60	50	98	82	0.61
375	150	115	100	90	87	78	0.77

表 1 1 $\text{Mo}_2(\text{Et-FMD})_4$ により堆積された MoCN 膜の段差被覆率

【0217】

この例は、本発明の前駆体は、高アスペクト比構造上での低抵抗 MoCN 膜の共形堆積を可能にすることを示す。

【0218】

例 1 2：酸化ケイ素上での薄く連続的な MoCN 膜の堆積

堆積実験を、200mmCN-1シャワーヘッドタイプ堆積反応器中で行った。例 2 で製造された $\text{Mo}_2(\text{Me-FMD})_4$ を、堆積反応器配送システムに接続しそして 160°C に加熱した $200\text{sc cm S } 316$ 容器中に装入した。 $\text{Mo}_2(\text{Me-FMD})_4$ の十分な蒸気を、 $\text{Mo}_2(\text{Me-FMD})_4$ を含む容器への 20sc cm のアルゴンの流れによって、堆積チャンバに配送した。連続した 2.6nm の MoCN 膜を、 $\text{Mo}_2(\text{Me-FMD})_4$ 及びアンモニア共試薬のパルスと、前駆体及び共試薬パルスの間のアルゴン

ページとを用いた30サイクルのパルスプロセスによるアンモニアサイクリックCVD（CCVD）によって堆積した：Mo₂（Me-FMD）₄ 10秒間／Arページ 30秒間／NH₃ 10秒間／Arページ 10秒間。400℃で熱酸化ケイ素上に膜を堆積した。モリブデン含有膜の厚さはTEMで測定した。これを図11に示す。この膜のシート抵抗は、四探針電極法によって78500hm sqと測定され、これは、2041μOhm cmの薄膜抵抗に相当する。この例は、本発明の前駆体が、酸化ケイ素基材上に薄い連続的な導電性MoCN膜の堆積を可能にすることを示す。

【0219】

例13：Mo含有膜の特性付け

堆積実験を、200mmCN-1シャワーヘッドタイプ堆積反応器中で行った。例2で製造したMo₂（Me-FMD）₄を、堆積反応器配送システムに接続しそして160℃に加熱した200scmSS316容器に装入した。Mo₂（Me-FMD）₄の十分な蒸気を、Mo₂（Me-FMD）₄を含む容器への20scmのアルゴンの流れによって、堆積チャンバに配送した。MoCN膜を、Mo₂（Me-FMD）₄及びアンモニア共試薬のパルスと、前駆体及び共試薬パルスの間のアルゴンページとを用いるアンモニアサイクリックCVD（CCVD）によって堆積した：Mo₂（Me-FMD）₄ 10秒間／Arページ 30秒間／NH₃ 10秒間／Arページ 10秒間。膜は、350℃及び400℃で熱酸化ケイ素上に堆積した。モリブデン含有膜の厚さを、XRRによって測定し、そして膜組成を、XPSによって測定した（表12）。この例は、本発明の前駆体を用いて、酸化ケイ素基材上でのMoC_xN_y膜の低抵抗の堆積を実証している。なお、xはおおよそ0.5から1までの範囲であり、そしてNは0.5未満である。

【0220】

【表16】

ウェハT、 ℃	サイクル 数	厚さ、 Å	シートR、 μOhm sq	抵抗、 μOhm cm	Mo原子 %	C原子 %	N原子 %	膜組成
350	210	90	688	619	40.7	33.9	16.0	MoC _{0.83} N _{0.39}
400	170	86	332	286	43.7	25.2	17.0	MoC _{0.58} N _{0.40}

表12 Mo₂（Me-FMD）₄で堆積された抵抗及び膜組成

【0221】

例14：酸化ケイ素上のMo含有膜のプラズマ支援堆積

堆積実験を、200mmCN-1シャワーヘッドタイプ堆積反応器中で行った。例2で製造されたMo₂（Me-FMD）₄を、堆積反応器配送システムに接続しそして160℃に加熱した200scmSS316容器中に装入した。Mo₂（Et-FMD）₄の十分な蒸気を、Mo₂（Me-FMD）₄を含む容器への20scmのアルゴンの流れによって堆積チャンバに配送した。MoCN膜は、Mo₂（Me-FMD）₄及び水素、窒素またはアンモニア共試薬のパルスと、前駆体及び共試薬パルスとの間のアルゴンページとを用いるサイクリックCVD（CCVD）によって堆積した：Mo₂（Et-FMD）₄ 10秒間／Arページ 30秒間／NH₃ 10秒間／Arページ 10秒間。共試薬パルスの間に、高周波プラズマを適用した。膜は、250℃及び350℃で熱酸化ケイ素上に堆積した。モリブデン含有膜の厚さは、XRFによって測定し、そして膜シート抵抗は、四探針電極法によって測定した（表13）。この例は、本発明の前駆体を用いた酸化ケイ素基材上での低抵抗MoCN膜の堆積を実証し、ここで、MoCN膜の厚さは<30Åであり、そして抵抗はおおよそ300μOhm cmと低い。

【0222】

【表 17】

ウェハT, °C	プラズマ	プラズマ電力, W	SiO ₂ 上での膜厚, Å	膜抵抗 μ Ohm cm
250	H ₂	125	26.0	417
250	N ₂	125	18.1	6390
250	NH ₃	200	18.3	9272
350	H ₂	125	26.7	316
350	N ₂	125	20.4	6609
350	NH ₃	200	24.9	3037

表 13 MoO₂ (Me-FMD)₄を用いたPEALDによって堆積された膜の膜厚及び抵抗

10

【0223】

例15: MoO₂ (Me-FMD)₄により堆積されたシード層を用いたまたは用いない、酸化ケイ素基材上でのMoO₂Cl₂/H₂プロセスによるMo金属膜の堆積

この実験では、Mo金属膜を、150サイクルの以下のプロセスによって、500°Cウェハ温度で酸化ケイ素基材上に直接堆積するために試した: MoO₂Cl₂ 2秒間/Arパージ 6秒間/H₂ 10秒間/Arパージ 5秒間 (チャンバ圧は30torrであった)。MoO₂Cl₂は、Sigma Aldrich社から購入し、そして60°Cに加熱した316SS容器から配送した。図12に示されるように、酸化ケイ素ウェハ上にMo堆積は観察されなかった。他の実験では、150サイクルの同じMoO₂Cl₂/H₂プロセスを用いて、但し、30サイクルの以下のプロセスによって堆積されたシード層上で、Mo金属膜を堆積した: MoO₂ (Me-FMD)₄ 10秒間/Arパージ 30秒間/NH₃ 10秒間/Arパージ 10秒間 (チャンバ圧は1torrであり、ウェハ温度は400°Cであった)。図12に示すように、MoO₂ (Me-FMD)₄を使用した場合に連続的なMo膜が堆積された。

20

【0224】

例16: MoO₂ (Me-FMD)₄によって堆積されたシード層を用いたパターン化酸化ケイ素基材上でのMoO₂Cl₂/H₂プロセスによるMo金属膜の堆積

この実験では、パターン化酸化ケイ素基材上でMo金属膜が堆積された。このプロセスの第一ステップでは、30サイクルの以下のシーケンスによって、400°Cのウェハ温度でシード層を堆積した: MoO₂ (Me-FMD)₄ 10秒間/Arパージ 30秒間/NH₃ 10秒間/Arパージ 10秒間 (チャンバ厚は1torrであった)。このステップの後に、バルクMo金属膜を、1100サイクルの以下のシーケンスによって500°Cで堆積した: MoO₂Cl₂ 2秒間/Arパージ 6秒間/H₂ 10秒間/Arパージ 5秒間 (チャンバ圧は30torrであった)。MoO₂Cl₂は、Sigma Aldrich社から購入し、そして60°Cに加熱した316SS容器から配送した。図13は、本発明のプロセスによるパターン化酸化ケイ素基材の共形充填を示す。

30

【0225】

発明された該方法は、論理用途及び他の潜在的に可能な用途のためのモリブデン含有層を製造するために、半導体製造サイトで通常見られる堆積ツールを用いて使用することができることが期待される。

40

【0226】

例の概要

この部類の化合物は、ハロゲンや酸素などの汚染物が有害である用途のための、ハロゲンフリー及び酸素フリーの前駆体を提供する。熱安定性、揮発性及び組成などの前駆体の特性は、アミジネート配位子がホルムアミジネートである場合に最適である。具体的には、窒素アルキル置換基が小さく (C1~C5) 及びアミジン配位子の環状炭素の環外置換基が水素である場合である。他の適当なアミジン配位子の一つは、イミノピロリジネートである。このアミジンは、単環式及び非対称である。金属及び金属含有薄膜は、熱もしくはプラズマ原子層堆積及び化学蒸着によって製造できる。該方法は、該パドルホイール型

50

前駆体の低酸化状態に起因し得る、既知の方法と比べて改善された特性を有する薄膜を製造する。

【0227】

ホモレプティックなモリブデン（II）アミジネートまたはグアニジネートパドルホイール型化合物は、配位子の適切な選択によって得られる。小さなアミジン類（例えばホルムアミジン類）、小さなグアニジン類、または立体的な障害のない単環式もしくは二環式アミジン類及びグアニジン類（例えば、イミノピロリジン類）は、ホモレプティックなモリブデン（II）パドルホイール型化合物を形成する。これに対して、より大きなアミジンであるN，N-ジ-イソプロピル-アセトアミジンは、ヘテロレプティックなモリブデン（II）アミジネートパドルホイール型化合物を形成する。配位子組成中及び金属配位圏中に酸素を避けることで、薄膜堆積プロセス中の酸素汚染の可能性が排除される。

【0228】

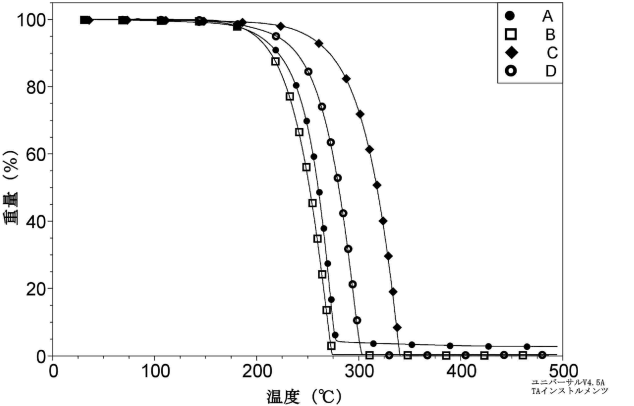
記載の方法は、低温の熱原子層堆積によりモリブデン膜を提供する。低温熱プロセスは、既存の半導体製造方法へのより良好な統合、より高温のプロセスと比べてより良好な材料適合性を提供し、そしてより少ない熱履歴を可能にする。ALDを用いてモリブデン膜を製造できることは、厚さの高い均一性、高アスペクト図形のコート可能性、及び非常に薄い層の場合の膜厚の正確な制御を始めとした、膜成長プロセスに固有の利点を提供する。加えて、該前駆体の設計の故に、酸素及びハライドなどの薄膜汚染物が避けられる。剛性の当該パドルホイール型構造は、必要な容器温度において該前駆体の貯蔵寿命を改善する。モリブデン原子の低い酸化状態は、望ましい電気的特性を持つ電子リッチな薄膜を堆積する。加えて、堆積速度は、MoBureと比べて二倍超速い。

【0229】

以上の記載は、主として説明の目的のために意図される。開示及び特許請求される発明を、その例示的態様に関して説明及び記載したが、その形態及び細部における先のような他の変更、省略及び付加を、開示及び特許請求される発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく為し得る点は当業者によって理解される。

【図面】

【図1】



例1～4のMoパドルホイール型前駆体の熱重量分析 [A=Mo₂-(3A)₄; B=Mo₂-(3B)₄; C=Mo₂-(3TT)₄; D=Mo₂-(3J)₃(Ac)]

【図2】

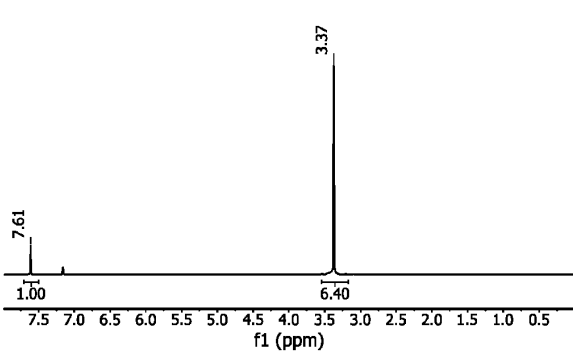


FIG. 2

【 図 3 】

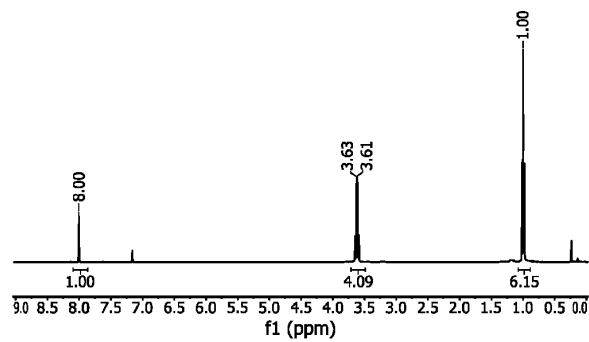


FIG. 3

【 図 4 】

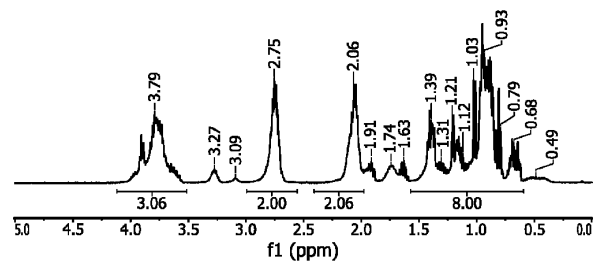


FIG. 4

10

【 図 5 】

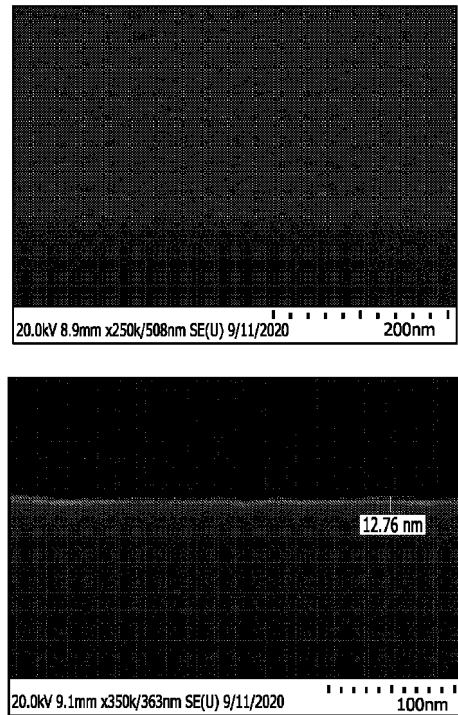


FIG. 5

【 図 6 】

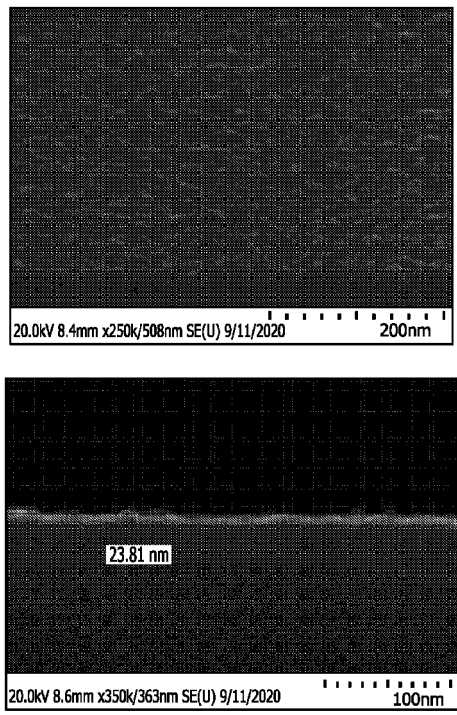


FIG. 6

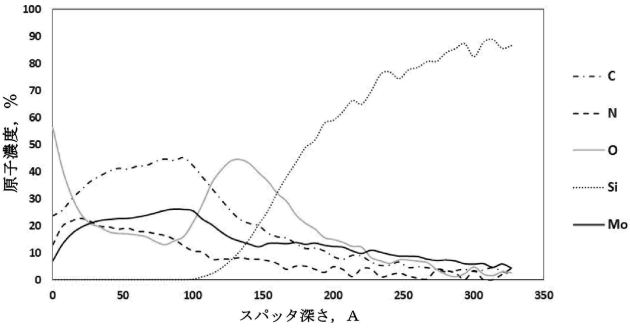
20

30

40

50

【図 7】



【図 8】

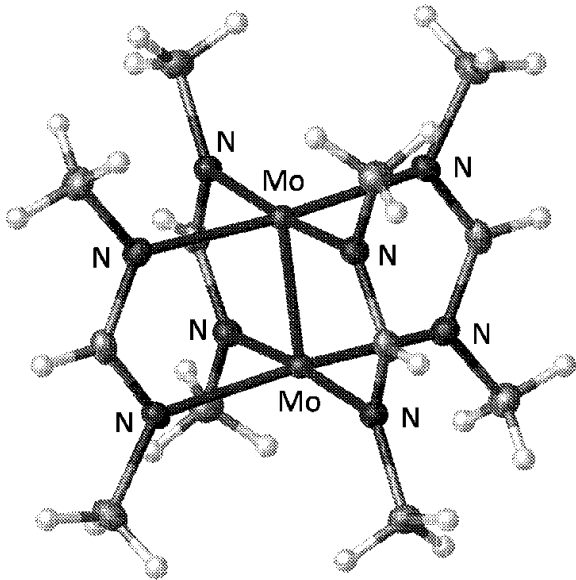


FIG. 8

【図 9】

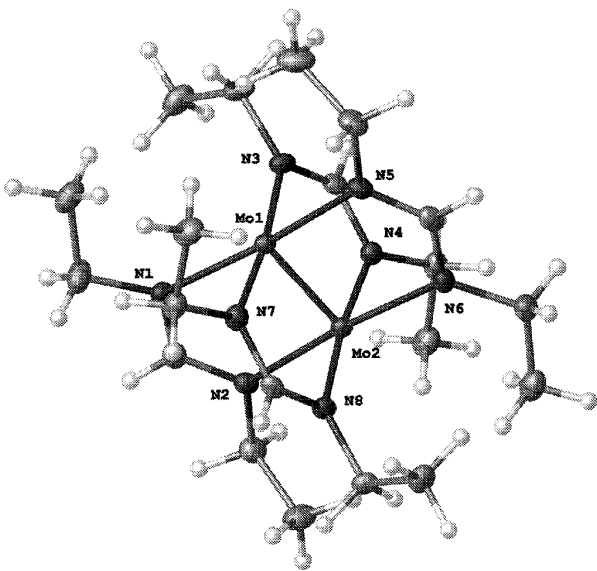
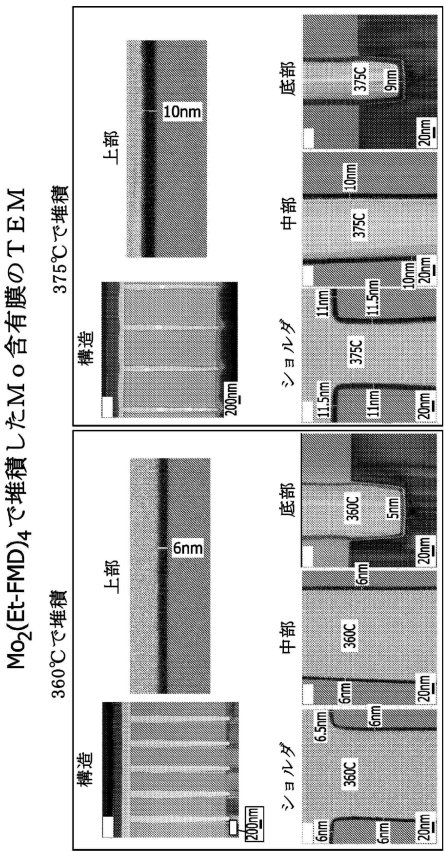


FIG. 9

【図 10】



10

20

30

40

50

【図 1 1】

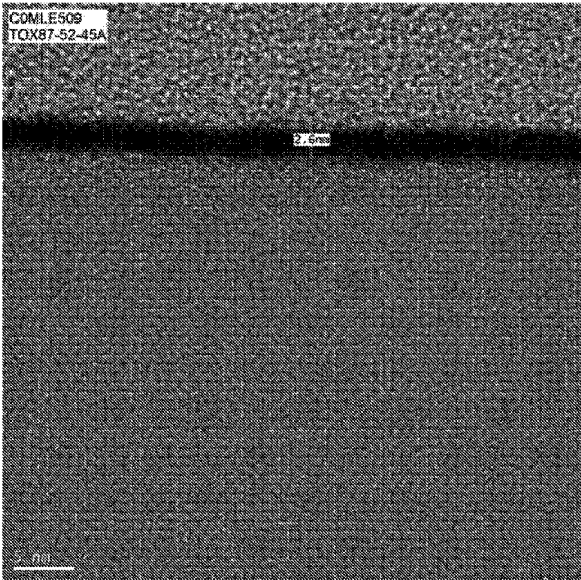
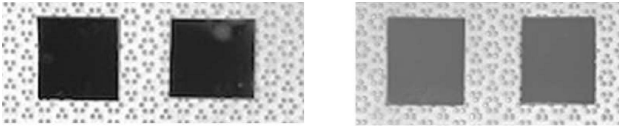


FIG. 11

【図 1 2】



シードなし

Mo₂(Me-FAMD)₄ シード

10

20

【図 1 3】

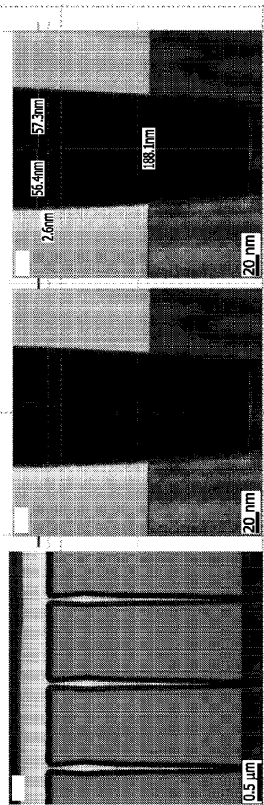
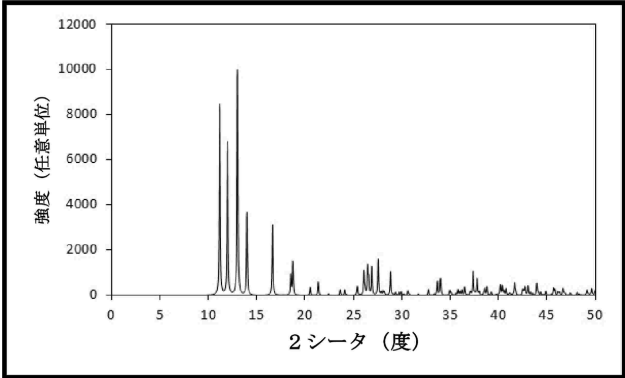


FIG. 13

【図 1 4】

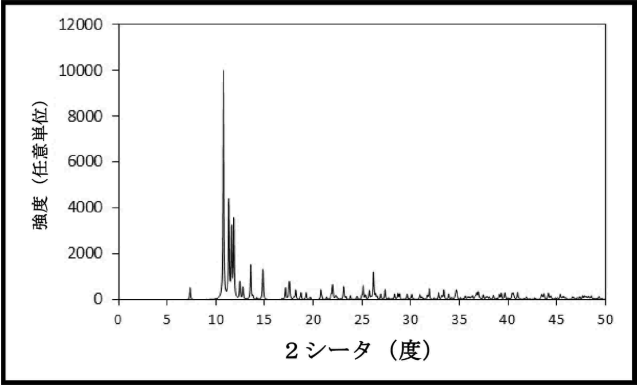


30

40

50

【図 15】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2022/016044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. **C23C16/18 C23C16/455 C07F11/00**
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BINO AVI ET AL: "A tetrakis(amidinato)dichromium complex with a "supershort" chromium-chromium quadruple bond", INORGANIC CHEMISTRY, vol. 18, no. 12, 1 December 1979 (1979-12-01), pages 3566-3568, XP055923520, Easton , US ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/ic50202a054 page 3566, right-hand column ----- -/--	1, 2, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May 2022

Date of mailing of the international search report

28/07/2022

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kudelka, Stephan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2022/016044**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

10

20

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims;; it is covered by claims Nos.:
1-9, 19-40, 44-52 (completely); 53-81 (partially)

30

40

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2022/016044

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE ROODE W H ET AL: "Reactions of M(CO)" ₆ (M = Cr, Mo) with formamidines", JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 135, no. 2, 2 August 1977 (1977-08-02), pages 183-193, XP022678029, ISSN: 0022-328X, DOI: 10.1016/S0022-328X(00)80859-1 [retrieved on 1977-08-02] table 1	1-7
X	KUROKAWA YUSAKU I. ET AL: "Bonding Nature of Open-Lantern-type Dinuclear Cr(II) Complexes. Theoretical Study with the MRMP2 Method", THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A, vol. 113, no. 13, 2 April 2009 (2009-04-02), pages 3202-3209, XP055923707, US ISSN: 1089-5639, DOI: 10.1021/jp809597m	1, 2, 5, 8, 9, 19-31, 38-40
A	paragraph [0002] paragraph [0003]	32-37, 44-52
X	COTTON F. ALBERT ET AL: "Reaction Products of W(CO) ₆ with Formamidines; Electronic Structure of a W ₂ ([μ]-CO) ₂ Core with Unsymmetric Bridging Carbonyls", INORGANIC CHEMISTRY, vol. 43, no. 22, 1 November 2004 (2004-11-01), pages 6954-6964, XP055923627, Easton, US ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/ic049116c page 6958, left-hand column	1, 4-6
X	LICHTENBERGER DENNIS L. ET AL: "Quadruple Metal-Metal Bonds with Strong Donor Ligands. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of M ₂ (form) ₄ (M = Cr, Mo, W; form = N, N'-diphenylformamidinate)", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 121, no. 51, 1 December 1999 (1999-12-01), pages 12167-12176, XP055923631, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja993065e table 1	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2022/016044

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BARRY SEÁN T ED - VAN LEEUWEN ET AL: "Amidines, guanidines and iminopyrrolidines: Understanding precursor thermolysis to design a better ligand", COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 257, no. 23, 1 April 2013 (2013-04-01), pages 3192-3201, XP028756379, ISSN: 0010-8545, DOI: 10.1016/J.CCR.2013.03.015 paragraph [0002] -----	53-80
A	YAMAGUCHI, Y ET AL.: INORGANICA CHIM. ACTA., vol. 358, 2005, pages 2363-2370, XP002806617, cited in the application -----	1-9, 53-80

1

10

20

30

40

50

International Application No. PCT/US2022 /016044

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-9, 19-40, 44-52 (completely); 53-81 (partially)

Subject matter of claim 1-9, 19-40, 44-52

2. claims: 10-18, 41-43 (completely); 53-81 (partially)

subject matter of claims 10-18, 42, 43

3. claims: 82-85

subject matter of claims 82-85

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JM,JO,J
P,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,N
A,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,
TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

リミテッド・ライアビリティ・カンパニー

アメリカ合衆国、 8 5 2 8 4 アリゾナ州、テンピ、サウス・リヴァー・パークウェイ、 8 5 5 5

(74)代理人 100069556

弁理士 江崎 光史

(74)代理人 100111486

弁理士 鍛冶澤 實

(74)代理人 100139527

弁理士 上西 克礼

(74)代理人 100164781

弁理士 虎山 一郎

(74)代理人 100221981

弁理士 石田 大成

(72)発明者 コイル・ジェイソン・ピー

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 7 6、ブランチバーグ、マイスター・アベニュー、
7 0、ケア・オブ、イーエムディー・パフォーマンス・マテリアルズ・コーポレーション

(72)発明者 サヴォ・マイケル・ティー

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 7 6、ブランチバーグ、マイスター・アベニュー、
7 0、ケア・オブ、イーエムディー・パフォーマンス・マテリアルズ・コーポレーション

(72)発明者 イワノフ・セルゲイ・ヴェー

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 7 6、ブランチバーグ、マイスター・アベニュー、
7 0、ケア・オブ、イーエムディー・パフォーマンス・マテリアルズ・コーポレーション

(72)発明者 クーパー・アラン・シー

アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 7 6、ブランチバーグ、マイスター・アベニュー、
7 0、ケア・オブ、イーエムディー・パフォーマンス・マテリアルズ・コーポレーション

F ターム (参考) 4H006 AA01 AB80

4H050 AA01 AB80 BB25 WA13 WA27

4K030 AA13 AA14 AA17 AA18 BA06 BA12 BA20 CA02 CA04 CA05

FA01 FA10 HA01 LA15

5F058 BC03 BC09 BF02 BF07 BF22 BF29 BF30 BF37