

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2025-510329
(P2025-510329A)

(43)公表日 令和7年4月14日(2025.4.14)

(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 K 0 3 0
H 0 1 L 21/285 (2006.01)	H 0 1 L 21/285	C 4 M 1 0 4
H 0 1 L 21/318 (2006.01)	H 0 1 L 21/318	B 5 F 0 5 8
H 0 1 L 21/316 (2006.01)	H 0 1 L 21/316	B

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全39頁)

(21)出願番号	特願2024-557545(P2024-557545)	(71)出願人	591032596
(86)(22)出願日	令和5年3月24日(2023.3.24)		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6年10月9日(2024.10.9)		ベシュレンクテル ハフツング
(86)国際出願番号	PCT/US2023/016176		Merck Patent Gesell
(87)国際公開番号	WO2023/192111		schaft mit beschräe
(87)国際公開日	令和5年10月5日(2023.10.5)		nkter Haftung
(31)優先権主張番号	63/362,012		ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダ
(32)優先日	令和4年3月28日(2022.3.28)		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,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ		0 , D - 6 4 2 9 3 Darmstad
	,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),		t , Federal Republic
	EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(		of Germany
	AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,	(71)出願人	523186634
	FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV		ヴェルサム・マテリアルズ・ユーエス・
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 C V D及びA L Dに使用するためのリンベース配位子を有する金属カルボニル錯体

(57)【要約】

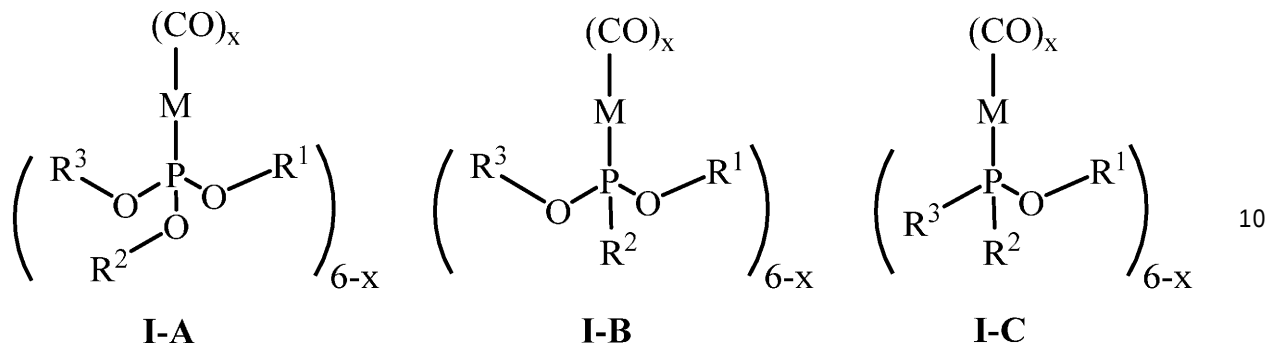
開示及び特許請求される発明は、改善された（すなわち、より高い）熱安定性及び低い融点を持つリンベースの配位子を有する金属（例えば、C r、M o及びW）カルボニル錯体、この化合物を含む組成物、及び金属含有膜の堆積のための前駆体としてこの化合物を使用する方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I - A、式 I - B 及び式 I - C のうちの一つ以上を含む化合物。

【化 1】



式中、

(i) M は、M o、W 及び C r のうちの一つであり、

(i i) R² 及び R³ は、それぞれ独立して、置換されてない線状 C₁ - C₈ アルキル基、置換されていない分岐状 C₃ - C₈ アルキル基、線状もしくは分岐状 C₂ - C₆ アルキレン、C₃ - C₈ 飽和環状アルキル及び C₅ - C₈ アレーンのうちの一つであり、

(i i i) x は、1、2、3、4 または 5 である。

20

【請求項 2】

式 I - A の一種以上の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

式 I - A の一種以上の化合物から本質的になる、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4】

式 I - A の一種以上の化合物からなる、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5】

式 I - B の一種以上の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 6】

式 I - B の一種以上の化合物から本質的になる、請求項 1 に記載の化合物。

30

【請求項 7】

式 I - B の一種以上の化合物からなる、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 8】

式 I - C の一種以上の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 9】

式 I - C の一種以上の化合物から本質的になる、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 10】

式 I - C の一種以上の化合物からなる、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 11】

式 I - A の二種以上の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

40

【請求項 12】

式 I - B の二種以上の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 13】

式 I - C の二種以上の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 14】

式 I - A の化合物、式 I - B の化合物及び式 I - C の化合物のうち二種以上の化合物の混合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 15】

式 I - A の化合物、式 I - B の化合物及び式 I - C の化合物のそれぞれ一種以上の化合物の混合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

50

【請求項 16】

M が M o である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 17】

M が W である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 18】

M が C r である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 19】

R¹、R² 及び R³ のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、置換されていない線状 C₁ - C₈ アルキル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 20】

R¹、R² 及び R³ のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、メチル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 21】

R¹、R² 及び R³ のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、エチル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 22】

R¹、R² 及び R³ のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、プロピル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 23】

R¹、R² 及び R³ のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、ブチル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 24】

R¹、R² 及び R³ のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、ペンチル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 25】

R¹、R² 及び R³ のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、ヘキシル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 26】

R¹、R² 及び R³ のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、ヘプチル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 27】

R¹、R² 及び R³ のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、オクチル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 28】

R¹、R² 及び R³ のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、置換されていない分岐状 C₃ - C₈ アルキル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 29】

R¹、R² 及び R³ のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、イソプロピル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 30】

R¹、R² 及び R³ のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、s e c - ブチル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 31】

R¹、R² 及び R³ のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、イソブチル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 32】

R¹、R² 及び R³ のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、t e r t - ブチル基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 33】

R¹、R² 及び R³ のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、t e r t - ペンチル基で

10

20

30

40

50

ある、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3 4】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、線状または分岐状 $C_2 - C_6$ アルキレンである、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3 5】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、エチレン基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3 6】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、1 - プロピレン基である、請求項 1 に記載の化合物。

10

【請求項 3 7】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、2 - プロピレン基である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3 8】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、 $C_3 - C_8$ 飽和環状アルキルである、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3 9】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、 C_3 飽和環状アルキルである、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4 0】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、 C_4 飽和環状アルキルである、請求項 1 に記載の化合物。

20

【請求項 4 1】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、 C_5 飽和環状アルキルである、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4 2】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、 C_6 飽和環状アルキルである、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4 3】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、 C_7 飽和環状アルキルである、請求項 1 に記載の化合物。

30

【請求項 4 4】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、 C_8 飽和環状アルキルである、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4 5】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、 $C_5 - C_8$ アレーンである、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4 6】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、 C_3 アレーンである、請求項 1 に記載の化合物。

40

【請求項 4 7】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、 C_4 アレーンである、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4 8】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、 C_5 アレーンである、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4 9】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、 C_6 アレーンである、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5 0】

50

R^1 が C_7 アレーンである、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5 1】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上が、それぞれ独立して、 C_8 アレーンである、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5 2】

R^2 が R^1 と同一である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5 3】

R^2 が R^1 と異なる、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5 4】

R^3 が R^1 と同一である、請求項 1 に記載の化合物。

10

【請求項 5 5】

R^3 が R^1 と異なる、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5 6】

R^2 が R^3 と同一である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5 7】

R^2 が R^3 と異なる、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5 8】

R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの二つが同一である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5 9】

R^1 、 R^2 、 R^3 が全て同一である、請求項 1 に記載の化合物。

20

【請求項 6 0】

R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれ互いに異なっている、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 6 1】

x が 1 である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 6 2】

x が 2 である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 6 3】

x が 3 である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 6 4】

x が 4 である、請求項 1 に記載の化合物。

30

【請求項 6 5】

x が 5 である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 6 6】

M がモリブデン (Mo) であり、 x が 5 であり、及び R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれメチル基である、式 I - A の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 6 7】

M がモリブデン (Mo) であり、 x が 5 であり、及び R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれメチル基である、式 I - B の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 6 8】

M がモリブデン (Mo) であり、 x が 5 であり、及び R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれメチル基である、式 I - C の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

40

【請求項 6 9】

M がタングステン (W) であり、 x が 5 であり、及び R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれメチル基である、式 I - A の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 7 0】

M がタングステン (W) であり、 x が 5 であり、及び R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれメチル基である、式 I - B の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 7 1】

M がタングステン (W) であり、 x が 5 であり、及び R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれメチル基である、式 I - C の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

50

【請求項 7 2】

M がクロム (Cr) であり、x が 5 であり、及び R¹、R² 及び R³ がそれぞれメチル基である、式 I - A の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 7 3】

M がクロム (Cr) であり、x が 5 であり、及び R¹、R² 及び R³ がそれぞれメチル基である、式 I - B の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 7 4】

M がクロム (Cr) であり、x が 5 であり、及び R¹、R² 及び R³ がそれぞれメチル基である、式 I - C の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 7 5】

M がモリブデン (Mo) であり、x が 5 であり、及び R¹、R² 及び R³ がそれぞれエチル基である、式 I - A の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

10

【請求項 7 6】

M がモリブデン (Mo) であり、x が 5 であり、及び R¹、R² 及び R³ がそれぞれエチル基である、式 I - B の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 7 7】

M がモリブデン (Mo) であり、x が 5 であり、及び R¹、R² 及び R³ がそれぞれエチル基である、式 I - C の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 7 8】

M がタングステン (W) であり、x が 5 であり、及び R¹、R² 及び R³ がそれぞれエチル基である、式 I - A の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

20

【請求項 7 9】

M がタングステン (W) であり、x が 5 であり、及び R¹、R² 及び R³ がそれぞれエチル基である、式 I - B の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 8 0】

M がタングステン (W) であり、x が 5 であり、及び R¹、R² 及び R³ がそれぞれエチル基である、式 I - C の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 8 1】

M がクロム (Cr) であり、x が 5 であり、及び R¹、R² 及び R³ がそれぞれエチル基である、式 I - A の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

30

【請求項 8 2】

M がクロム (Cr) であり、x が 5 であり、及び R¹、R² 及び R³ がそれぞれエチル基である、式 I - B の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 8 3】

M がクロム (Cr) であり、x が 5 であり、及び R¹、R² 及び R³ がそれぞれエチル基である、式 I - C の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 8 4】

M がモリブデン (Mo) であり、x が 5 であり、及び R¹、R² 及び R³ がそれぞれプロピル基である、式 I - A の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 8 5】

M がモリブデン (Mo) であり、x が 5 であり、及び R¹、R² 及び R³ がそれぞれプロピル基である、式 I - B の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

40

【請求項 8 6】

M がモリブデン (Mo) であり、x が 5 であり、及び R¹、R² 及び R³ がそれぞれプロピル基である、式 I - C の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 8 7】

M がタングステン (W) であり、x が 5 であり、及び R¹、R² 及び R³ がそれぞれプロピル基である、式 I - A の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 8 8】

M がタングステン (W) であり、x が 5 であり、及び R¹、R² 及び R³ がそれぞれプロ

50

ロピル基である、式 I - B の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 89】

M がタングステン (W) であり、x が 5 であり、及び R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれプロピル基である、式 I - C の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 90】

M がクロム (Cr) であり、x が 5 であり、及び R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれプロピル基である、式 I - A の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 91】

M がクロム (Cr) であり、x が 5 であり、及び R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれプロピル基である、式 I - B の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

10

【請求項 92】

M がクロム (Cr) であり、x が 5 であり、及び R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれプロピル基である、式 I - C の化合物を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 93】

以下の化合物のうちの一つ以上を含む、請求項 1 に記載の化合物。

20

30

40

50

【表 1】

$\begin{array}{c} (\text{CO})_5 \\ \\ \text{Mo} \\ \\ \text{P} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CO})_5 \\ \\ \text{Mo} \\ \\ \text{P} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$
$\begin{array}{c} (\text{CO})_5 \\ \\ \text{Mo} \\ \\ \text{P} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{OCH}_3 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CO})_5 \\ \\ \text{Mo} \\ \\ \text{P} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{OCH}_3 \end{array} \end{array}$
$\begin{array}{c} (\text{CO})_5 \\ \\ \text{Mo} \\ \\ \text{P} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{OCH}_3 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CO})_5 \\ \\ \text{Mo} \\ \\ \text{P} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$
$\left(\begin{array}{c} (\text{CO})_4 \\ \\ \text{Mo} \\ \\ \text{P} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{CH}_3 \end{array} \end{array} \right)_2$	$\left(\begin{array}{c} (\text{CO})_4 \\ \\ \text{Mo} \\ \\ \text{P} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3 \end{array} \end{array} \right)_2$
$\left(\begin{array}{c} (\text{CO})_4 \\ \\ \text{Mo} \\ \\ \text{P} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{OCH}_3 \end{array} \end{array} \right)_2$	$\left(\begin{array}{c} (\text{CO})_4 \\ \\ \text{Mo} \\ \\ \text{P} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{OCH}_3 \end{array} \end{array} \right)_2$
$\left(\begin{array}{c} (\text{CO})_4 \\ \\ \text{Mo} \\ \\ \text{P} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{OCH}_3 \end{array} \end{array} \right)_2$	$\left(\begin{array}{c} (\text{CO})_4 \\ \\ \text{Mo} \\ \\ \text{P} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3 \end{array} \end{array} \right)_2$

10

20

30

40

【請求項 9 4】

以下の化合物のうちの一つ以上を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【表 2】

$\begin{array}{c} (\text{CO})_5 \\ \\ \text{W} \\ \\ \text{P} \begin{array}{cc} \text{O}-\text{CH}_3 \\ / \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CO})_5 \\ \\ \text{W} \\ \\ \text{P} \begin{array}{cc} \text{O}-\text{CH}_3 \\ / \backslash \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \end{array}$
$\begin{array}{c} (\text{CO})_5 \\ \\ \text{W} \\ \\ \text{P} \begin{array}{cc} \text{O}-\text{CH}_3 \\ / \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{OCH}_3 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CO})_5 \\ \\ \text{W} \\ \\ \text{P} \begin{array}{cc} \text{O}-\text{CH}_3 \\ / \backslash \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \end{array}$
$\begin{array}{c} (\text{CO})_5 \\ \\ \text{W} \\ \\ \text{P} \begin{array}{cc} \text{O}-\text{CH}_3 \\ / \backslash \\ \text{H}_3\text{CO} \quad \text{OCH}_3 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CO})_5 \\ \\ \text{W} \\ \\ \text{P} \begin{array}{cc} \text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ / \backslash \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$
$\left(\begin{array}{c} (\text{CO})_4 \\ \\ \text{W} \\ \\ \text{P} \begin{array}{cc} \text{O}-\text{CH}_3 \\ / \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} \end{array} \right)_2$	$\left(\begin{array}{c} (\text{CO})_4 \\ \\ \text{W} \\ \\ \text{P} \begin{array}{cc} \text{O}-\text{CH}_3 \\ / \backslash \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \end{array} \right)_2$
$\left(\begin{array}{c} (\text{CO})_4 \\ \\ \text{W} \\ \\ \text{P} \begin{array}{cc} \text{O}-\text{CH}_3 \\ / \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{OCH}_3 \end{array} \end{array} \right)_2$	$\left(\begin{array}{c} (\text{CO})_4 \\ \\ \text{W} \\ \\ \text{P} \begin{array}{cc} \text{O}-\text{CH}_3 \\ / \backslash \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \end{array} \right)_2$
$\left(\begin{array}{c} (\text{CO})_4 \\ \\ \text{W} \\ \\ \text{P} \begin{array}{cc} \text{O}-\text{CH}_3 \\ / \backslash \\ \text{H}_3\text{CO} \quad \text{OCH}_3 \end{array} \end{array} \right)_2$	$\left(\begin{array}{c} (\text{CO})_4 \\ \\ \text{W} \\ \\ \text{P} \begin{array}{cc} \text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ / \backslash \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array} \right)_2$

10

20

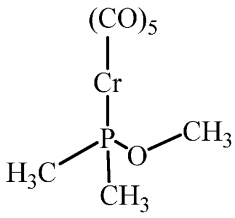
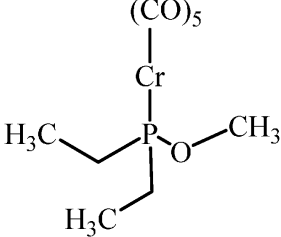
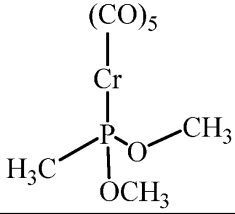
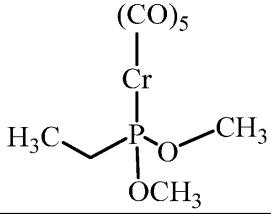
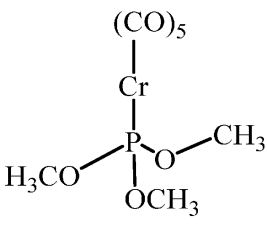
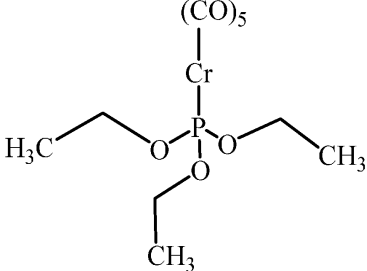
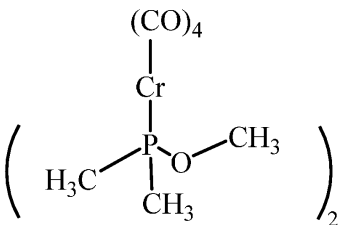
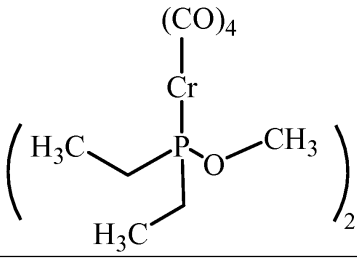
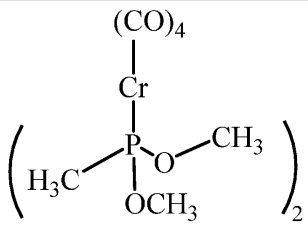
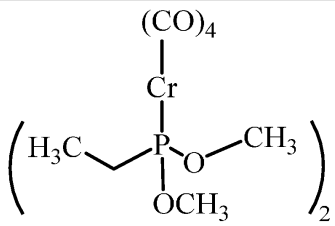
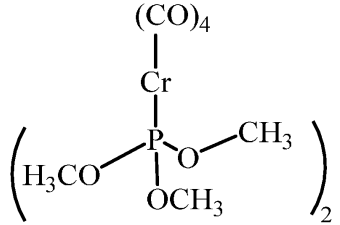
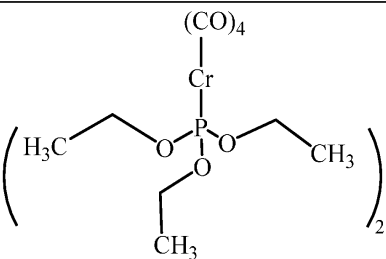
30

40

【請求項 95】

以下の化合物のうちの一つ以上を含む、請求項 1 に記載の化合物。

【表 3】

10

20

30

40

【請求項 9 6】

請求項 1 ～ 9 5 のいずれか一つの種類以上の化合物を含む、組成物。

【請求項 9 7】

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 . 前記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堆積プロセスによって、該堆積プロセスのための金属源化合物として請求項 1 ～ 9 5 のいずれか一つに記載の化合物を用いて、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；

50

を含む、方法。

【請求項 9 8】

少なくとも一種の反応体を前記反応容器中に導入することを更に含む、請求項 9 7 に記載の方法。

【請求項 9 9】

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種の反応体を、前記反応容器中に導入することを更に含む、請求項 9 7 に記載の方法。

【請求項 1 0 0】

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種の反応体を、前記反応容器中に導入することを更に含む、請求項 9 7 に記載の方法。 10

【請求項 1 0 1】

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種の反応体を、前記反応容器中に導入することを更に含む、請求項 9 7 に記載の方法。

【請求項 1 0 2】

原子層堆積 (ALD) プロセスまたは 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： 20

- a . 反応容器中に基材を用意するステップ；
- b . 請求項 1 ~ 9 5 のいずれか一つに記載の化合物を前記反応容器中に導入するステップ；
- c . 前記反応容器を第一のパージガスでパージするステップ；
- d . 前記反応容器中にソースガスを導入するステップ；
- e . 前記反応容器を第二のパージガスでパージするステップ；
- f . 所望の厚さの遷移金属含有膜が得られるまで、ステップ b から e を連続して反復するステップ；

を含む、方法。 30

【請求項 1 0 3】

ソースガスが、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ソースガスの一つ以上である、請求項 1 0 2 に記載の方法。

【請求項 1 0 4】

ソースガスが、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、及びこれらの混合物から選択される窒素含有ソースガスの一つ以上である、請求項 1 0 2 に記載の方法。

【請求項 1 0 5】 40

前記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うちの一つ以上から選択される、請求項 1 0 2 に記載の方法。

【請求項 1 0 6】

前記化合物、ソースガス、基材及びこれらの組み合わせのうちの一つにエネルギーを加えることを更に含み、前記エネルギーが、熱、プラズマ、パルス化プラズマ、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、請求項 1 0 2 に記載の方法。

【請求項 1 0 7】 50

前記ステップbが、前記化合物の蒸気を前記反応容器中に送達するために、キャリアガスの流れを用いて前記化合物を前記反応容器中に導入することを更に含む、請求項102に記載の方法。

【請求項108】

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うちの一つ以上を含む溶媒の使用を更に含む、請求項102に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

開示及び特許請求される発明は、改善された（すなわち、より高い）熱安定性及び低い融点を持つリンベースの配位子を有するモリブデンカルボニル錯体、この化合物を含む組成物、並びに金属含有膜の堆積のための前駆体としてこの化合物を使用する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

遷移金属含有膜は、半導体及びエレクトロニクスの用途において使用されている。化学蒸着（CVD）及び原子層堆積（ALD）は、半導体デバイス用の薄膜を製造するための主要な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、酸化金属、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、金属、酸化金属、窒化金属、ケイ化金属及び他の表面を含み得る表面上で起こる。CVD及びALDでは、前駆体分子は、高い共形性及び少ない不純物を有する高品質の膜を達成する時に重要な役割をはたす。CVD及びALDプロセスにおける基材の温度は、前駆体分子の選択の時に考慮される重要な点の一つである。150から500までの範囲で基材温度が高いほど、膜成長速度が速くなる。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、液相で反応容器に送達することが可能である。前駆体の液相送達は、一般的には、固相前駆体よりも、反応容器への前駆体のより均一な送達をもたらす。

20

【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）を提供する。CVD及びALDは、ケイ素、酸化ケイ素、窒化金属、酸化金属及び他の金属含有層などの基材上に、これらの金属含有前駆体を用いて、共形金属含有膜を作製するのに特に魅力的である。これらの技術では、揮発性金属錯体の蒸気をプロセスチャンバ中に導入し、そこで、これはケイ素ウェハの表面と接触して、それから化学反応が起こって、純金属または金属化合物の薄膜が堆積する。

30

【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。それ故、CVDは、熱的にまたはプロセスチャンバ中に同時に加えられた試薬により前駆体がウェハ表面で反応する時に起こり、そして膜成長は定常状態堆積で起こる。CVDは、所望の膜厚を達成するために、

40

50

連続モードまたはパルスモードで適用することができる。

【0005】

A L D は、薄膜の堆積のための化学方法の一つである。これは、正確な厚さ制御を供することができ、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制限的で連続的でユニークな膜成長技術である。A L D では、各前駆体は反応の間は分けられる。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。A L D は、インターコネクタビア及びトレンチなどの深くエッチングされかつ高度に入り組んだ構造を平らにコーティングするための、膜厚の精密な制御、膜厚の優れた均一性及び際だって共形の膜成長を伴う、超薄でありながらも、なおも連続した金属含有膜の堆積を提供する。それ故、A L D は、典型的には、高アスペクト比を有する図形上に薄膜を堆積するために好ましい。

10

【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。しかし、半導体デバイスなどの微細電子部品のサイズは絶えず縮小されていることから、幾つかの技術的課題があり、改善された薄膜技術への要望は大きくなっている。特に、微細電子部品は、基材上または基材中の図形を含み得、これは、例えば導電性経路を形成するためまたはインターコネクタを形成するために、充填を必要とする。特により一層小さな微細電子部品におけるこのような図形の充填は、これらの図形がますます薄くまたは細くなり得るので困難となる可能性がある。その結果、例えばA L D による、図形の完全な充填は、図形の厚さがゼロに近づくほど無限に長いサイクル時間を必要とするであろう。更に、図形の厚さが、前駆体の分子サイズよりも薄くなった場合には、図形は完全には充填することができない。その結果、A L D を行った時には、図形の中央部分に中空のシームが残る場合がある。図形内のこのような中空シームの存在は、デバイスの故障を招く場合があるので望ましくない。それ故、一つ超の基材上で膜を選択的に成長させることができ、及びボイドを生じることなく図形が実質的に充填されるように金属含有膜を堆積するなどの、基材上もしくは基材中の図形の改善された充填を達成できる薄膜堆積方法、特にA L D 法の開発に大きな関心が持たれている。

20

30

【0007】

以上から理解されるように、慣用の半導体デバイス製造では、パターン化は、主としてフォトリソグラフィ及びエッチングに基づいた「トップダウン」プロセスであり、これが、デバイスのサイズ縮小にとっての主なボトルネックとなっている。これとは対照的に、エリア選択的堆積（例えばC V D 及びA L D ）は、先進の半導体製造のためのパターン化の代替的な「ボトムアップ」法を提供し、このような方法では、金属層（例えばR u ）は、誘電性（例えばS i O₂）側壁上では成長しないが、不動態化された誘電性基材に近接する底面金属表面（例えば、R u 及びT i N ）上では成長する。例えば図1を参照されたい。これらのプロセスが酸素フリーであり及び/または抵抗が比較的低いことも望ましい。

40

【0008】

他の用途では、誘電性膜を、他の誘電性膜のみに堆積し、金属表面には堆積しないことが望ましい。例えば図2を参照されたい。このようなプロセスの一つの潜在的な用途は、自己整列ファブリケーションである。選択的成長を達成するため最も通常の方策は、非成長表面の選択的不動態化をベースとする。小さな揮発性分子が不動態化のために非常に望ましい、なぜならば、これらは、気相を介して供給できるからである。ヒドロキシル基

50

を高濃度で含む非金属表面の選択的不働態化が広く使用されつつあり、これは、様々なシリル化剤、例えば R_xSiCl_y 、 $R_xSi(NR_2)_y$ などとの反応を含む。他方で、金属表面の選択的不働態化は、かなりより困難であり、そしてこの方策による選択性は、金属膜の表面上の残留不純物などを原因とした、不働態化剤の脱着及び不完全な不働態化によって簡単に失われ得る。典型的には、非成長表面を不働態化するためには、単一成分試薬が使用される。しかし、単一成分試薬は、金属表面上の様々な部位、例えば「裸の」金属、水素原子で停止された金属、酸素原子もしくはヒドロキシル基で停止された金属などの存在が原因で、金属表面の完全な表面被覆をもたらさない場合がある。

【0009】

先に示したように、ALDプロセスでは、薄膜は、不活性ガスパーズによって隔てられた、有機金属前駆体と共反応体との反応によって堆積することができる。その独特な機序の故に、ALDのみが、原子レベルの精度で、三次元(3D)表面をコーティングすることが可能であり、そのため、この方法は半導体工業にとって不可欠である。

【0010】

Mo含有材料の堆積のためのベンチマーク前駆体の一つは、モリブデンヘキサカルボニル(すなわち、 $Mo(CO)_6$)である。気相堆積法にとってのその優れた揮発性にもかかわらず、 $Mo(CO)_6$ の主な問題は、その物理的固相状態及び狭いALDウインドウ(前駆体が、ALD様の表面限定プロセスを受ける温度エリア)である。可能な最低堆積温度は、その弱い反応性によって限定される一方で、その熱安定性の欠如は、比較的高い温度での温度ウインドウを限定する。 $Mo(CO)_6$ の好ましくない熱的性質は、 $Mo(0)$ センターへの中性CO配位子の結合モチーフが原因であり得る。先ず、 $Mo(CO)_6$ は、強い σ -結合及び π -逆結合を持つ18電子錯体であり、それ故、室温では低反応性で安定している。第二に、COはそれ自体安定な分子であるため、良好な脱離基であり、それ故、高められた温度では熱安定性は低くなる結果となる。その結果、 $Mo(CO)_6$ は、非常に狭いプロセス条件を示し、それにより、多くの実際の用途にとって不適切になる。更に、 $Mo(CO)_6$ の分解温度に近い堆積温度が要求され、そのため、膜中の不純物の量が増えるという結果になる場合がある。

【0011】

以上を考慮して、当技術分野では、 $Mo(CO)_6$ の欠点を対処するため、CVD及びALDなどの堆積プロセスのための代替的な前駆体を提供する必要性が認識されてきた。例えば、 $Mo(PCl_2Me)(CO)_5$ が、その高められた熱安定性の故に魅力的な代替品として記載された。 $Mo(PCl_2Me)(CO)_5$ の熱安定性は、塩素-リンの存在の故であり、これは、電子供与体であり、応じて、(i)Moセンターでの電子密度を高めそして(ii)その結果として、CO配位子への π 逆供与を高める。しかし、 $Mo(PCl_2Me)(CO)_5$ 及び類似の材料の問題は、これらはクロライドを含むことであり、これは、堆積された時の状態の膜の塩素汚染を避けるために、蒸着プロセスでは一般的に避けるべきものである。

【0012】

そのため、 $Mo(CO)_6$ の欠点を除去しつつ、 $Mo(PCl_2Me)(CO)_5$ 及び類似材料に伴う汚染の問題も回避し、更にCVD及びALC前駆体としてなおも適した前駆体への要望がある。好ましくは、このような代替的な前駆体は、好ましくは液相で送達でき、更に不純物量が少なくかつ高い共形性を有する高品質な膜を生成できるものである。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】Smith, Donald, Thin-Film Deposition: Principles and Practice, McGraw-Hill (1995)

【非特許文献2】George et al., J. Phys. Chem., 100: 1312 50

1 - 31 (1996)

【非特許文献3】Potter et al., Chem. Vap. Deposition 11 (3) : 159 - 69 (2005)

【非特許文献4】Brown and Darensbourg, Inorg. Chem., Vol. 7, No. 5 (1968)

【発明の概要】

【0014】

開示及び特許請求される発明は、改善された（すなわち、より高い）熱安定性及び低い融点を持つリンベースの配位子を有するハロゲンフリーのモリブデンカルボニル化合物、この化合物を含む組成物、並びに金属含有膜の堆積のための前駆体としてこの化合物を使用する方法に関する。

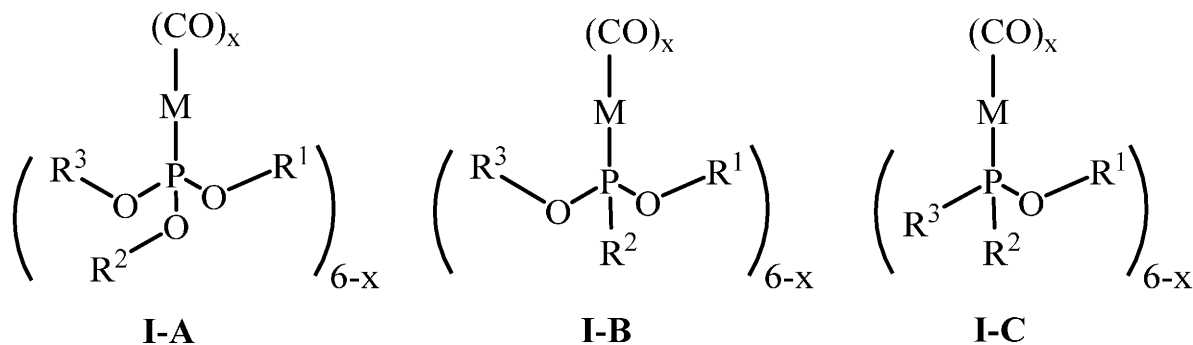
10

【0015】

一つの態様では、開示及び特許請求される発明は、式 I - A、式 I - B 及び I - C の化合物（及びこれらの混合物）（まとめて、「式 I の化合物」）に関する。

【0016】

【化1】



20

式中、(i) Mは、Mo、W及びCrのうちの一つであり、(ii) R¹、R²及びR³は、各々独立して、置換されていない線状C₁～C₈アルキル、置換されていない分岐状C₃～C₈アルキル基、線状もしくは分岐状C₂～C₆アルキレン、C₃～C₈飽和環状アルキル、及びC₅～C₈アレーンのうちの一つであり、そして(iii) Xは、1、2、3、4または5である。重要な点は、開示及び特許請求される化合物は、ハロゲンを実質的に含まないかまたは含まず（すなわち、R¹、R²及びR³のいずれもハロゲンを含まない）、及びCVD及びALD用途における該前駆体の使用の妨げとなる他の材料を実質的に含まないかまたは含まない。式 I の化合物のより具体的な観点及び態様を以下に詳細に記載する。

30

【0017】

開示及び特許請求される発明は、更に、(i) 式 I の化合物を含む組成物及び調合物、(ii) 開示及び特許請求される式 I の化合物を、堆積プロセスに使用する方法、及び(iii) 堆積プロセスにおいて製造される、開示及び特許請求される式 I の化合物から誘導される金属含有膜を含む。

40

【0018】

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られ、その一部を構成することを意図したものであるが、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】

【0019】

【図1】図1は、金属膜が、導電性膜上に選択的に堆積され、他方で、誘電性膜は不働態化されている選択的堆積プロセスの例示的ターゲットを示す。

【図2】図2は、誘電性膜上に誘電性膜が選択的に堆積され、他方で金属表面は不働態化

50

されている選択的堆積プロセスの例示的ターゲットを示す。

【図 3】図 3 は、例 1 からの開示及び特許請求される発明の例示的前駆体（トリメチルホスファイトペンタカルボニルモリブデン）の熱重量分析（TGA）を示す。

【図 4】図 4 は、例 1 からの開示及び特許請求される発明の例示的前駆体（トリメチルホスファイトペンタカルボニルモリブデン）の示差走査熱量（DSC）を示す。

【図 5】図 5 は、例 1 からの開示及び特許請求される発明の例示的前駆体（トリメチルホスファイトペンタカルボニルモリブデン）の ^1H NMR スペクトルを示す。

【図 6】図 6 は、例 1 からの開示及び特許請求される発明の例示的前駆体（トリメチルホスファイトペンタカルボニルモリブデン）の ^{13}C NMR スペクトルを示す。

【図 7】図 7 は、例 1 からの開示及び特許請求される発明の例示的前駆体（トリメチルホスファイトペンタカルボニルモリブデン）の ^{31}P NMR スペクトルを示す。 10

【発明を実施するための形態】

【0020】

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、他に断りがなければ、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替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、他に指示がない場合または他に文脈上明らかに矛盾しない場合には、任意の適切な順序で行うことができる。ここに記載のいずれの及び全ての例、または例示的表現（例えば「等」）の使用は、他に記載がなければ、単に、開示及び特許請求される発明の理解をより容易にすることを意図したものであり、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。本明細書中の記載は、特許請求の範囲に記載のない技術事項が開示及び特許請求される発明の実施にとって本質であることを表すものとは解釈するべきではない。本明細書及び特許請求の範囲における「含む」といった記載の使用は、「から本質的になる」及び「からなる」というより狭い表現を包含する。 20

【0021】

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の実施のための本発明者らに既知のベストモードも含めて、ここに記載されたものである。これらの態様のバリエーションは、先の記載に接した時に当業者には明らかとなるであろう。本発明者らは、当業者がこのようなバリエーションを適宜使用し得るものと予期し、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したものとは異なる様に実施されることも意図している。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、特許請求の範囲に記載の発明の全ての改良及び均等物/法を包含するものである。更に、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。 30

【0022】

「アルキレン」という用語は、(i) シクロペンタジエニル (“Cp”) 基中の一つの炭素原子と (ii) O または N 原子との間のアルキレン連結、好ましくはエチレンブリッジなどの C_{1-4} アルキレン連結を指す。アルキレン連結の具体的な例は、メチレン ($-\text{CH}_2-$)、エチレン ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、置換されたエチレン（例えば、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ； $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ； $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$)、プロピレン ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 及び置換されたプロピレンなどを包含する。 40

【0023】

「アレーン」という用語は、炭素原子及び水素原子のみを含む芳香族有機化合物を指す。

【 0 0 2 4 】

微細電子デバイス上に材料として堆積される「ケイ素」（シリコン）という用語は、ポリシリコンも包含されると理解される。

【 0 0 2 5 】

参照し易いように、「微細電子デバイス」または「半導体デバイス」は、集積回路、メモリ及びそれらの上に形成された他の電子構造物を備えた半導体ウェハ、及び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、及び太陽電池用基板を含む他の製品、太陽光発電装置、並びに微細電子、集積回路またはコンピュータチップの用途に使用するために製造される微細電気機械システム（MEMS）に相当する。太陽電池用基板としては、限定はされないが、シリコン、アモルファスシリコン、多結晶性シリコン、単結晶性シリコン、CdTe、セレン化銅インジウム、硫化銅インジウム、及びガリウム上のヒ化ガリウムなどが挙げられる。太陽電池用基板は、ドーピングされていても、ドーピングされていなくともよい。「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。

10

【 0 0 2 6 】

ここに定義するように、「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封止して、前記金属、例えば銅が誘電材料中に拡散することを最小化するために当技術分野で使用される任意の材料に相当する。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挙げられる。

20

【 0 0 2 7 】

「実質的に含まない」とは、ここでは、0.001重量%未満と定義される。「実質的に含まない」とは、0.000重量%も含む。「含まない」という記載は0.000重量%を意味する。ここで使用する場合、「約」または「おおよそ」とは、記載の値の±5%内に相当することを意図している。

【 0 0 2 8 】

該組成物の具体的な成分を、ゼロ下限も含めて重量百分率（または「重量%」）範囲に言及して記載する場合のこのような組成物の全てにおいて、このような成分は、該組成物の様々な具体的な態様において存在してもまたは存在しなくともよいこと、及びこのような成分が存在する事例では、これらは、このような成分が使用される組成物の全重量を基準にして0.001重量%までの低濃度で存在し得ることが理解される。なお、これらの成分の百分率の全ては重量パーセントであり、該組成物の全重量、すなわち100%をベースとするものである。「一つ以上（一種以上）」あるいは「少なくとも一つ（少なくとも一種）」との記載は、「二つ以上（二種以上）」、「三つ以上（三種以上）」等々を包含する。

30

【 0 0 2 9 】

該当する場合は、他に指示がなければ、全ての重量パーセントは、「正味」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」とは、未希釈の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の希釈剤から構成される）。

40

【 0 0 3 0 】

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

50

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%、最も好ましくは少なくとも99.9重量%を構成し得、そして湿式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。

【0031】

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、文書構成の目的のためだけに記載されたものである。

10

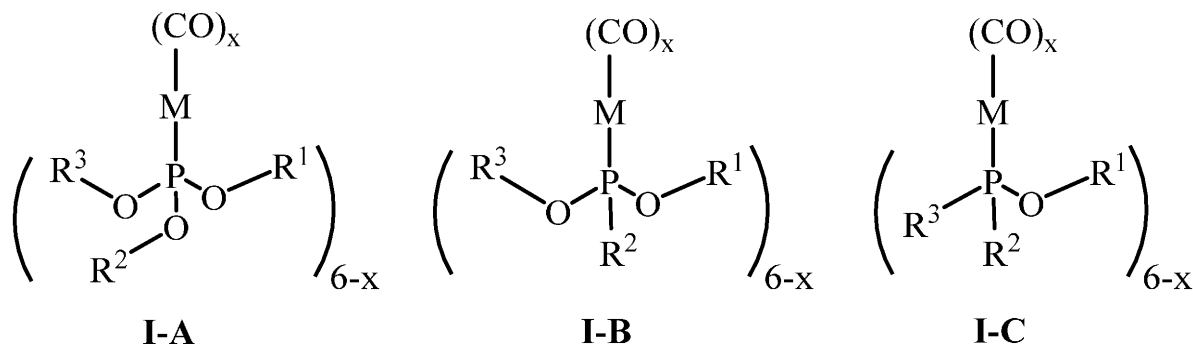
【0032】

例示的態様

一つの態様では、開示及び特許請求される発明は、式I-A、式I-B及びI-Cの化合物（及びこれらの混合物）（まとめて、「式Iの化合物」）に関する。

【0033】

【化2】



20

式中、(i) Mは、Mo、W及びCrのうちの一つであり、(ii) R¹、R²及びR³は、各々独立して、置換されていない線状C₁~C₈アルキル、置換されていない分岐状C₃~C₈アルキル基、線状もしくは分岐状C₂~C₆アルキレン、C₃~C₈飽和環状アルキル、及びC₅~C₈アレーンのうちの一つであり、そして(iii) Xは、1、2、3、4または5である。

30

【0034】

この態様の一つの観点では、Mはモリブデン(Mo)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(W)である。この態様の他の観点の一つでは、Mはクロム(Cr)である。

【0035】

この態様の一つの観点では、該化合物は、式I-Aの一種以上の化合物を含むか、から本質的になるかまたはからなる。この態様の一つの観点では、該化合物は、式I-Bの一種以上の化合物を含むか、から本質的になるかまたはからなる。この態様の一つの観点では、該化合物は、式I-Cの一種以上の化合物を含むか、から本質的になるかまたはからなる。この態様の一つの観点では、該化合物は、式I-Aの化合物、式I-Bの化合物及び式I-Cの化合物のうちの二種以上の混合物を含むか、から本質的になるかまたはからなる。この態様の一つの態様では、該化合物は、式I-Aの化合物、式I-Bの化合物及び式I-Cの化合物の各化合物のそれぞれ的一种以上の化合物の混合物を含むか、から本質的になるかまたはからなる。

40

【0036】

この態様の一つの観点では、R¹、R²及びR³のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、置換されていない線状C₁~C₈アルキル基である。この態様の他の観点の一つでは、R¹、R²及びR³のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、メチル基である。この態様の他の観点の一つでは、R¹、R²及びR³のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、

50

エチル基である。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、プロピル基である。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、ブチル基である。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、ペンチル基である。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、ヘキシル基である。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、ヘプチル基である。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、オクチル基である。

【0037】

この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、置換されていない分岐状 $C_3 \sim C_8$ アルキル基である。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、イソプロピル基である。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、sec-ブチル基である。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、イソブチル基である。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、tert-ブチル基である。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、tert-ペンチル基である。

10

【0038】

この態様の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、線状または分岐状 $C_2 \sim C_6$ アルキレンである。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、エチレン基である。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、1-プロピレン基である。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、2-プロピレン基である。

20

【0039】

この態様の一つの観点では、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、 $C_3 \sim C_8$ 飽和環状アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、 C_3 飽和環状アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、 C_4 飽和環状アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、 C_5 飽和環状アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、 C_6 飽和環状アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、 C_7 飽和環状アルキルである。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、 C_8 飽和環状アルキルである。

30

【0040】

この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、 $C_5 \sim C_8$ アレーンである。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、 C_3 アレーンである。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、 C_4 アレーンである。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、 C_5 アレーンである。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、 C_6 アレーンである。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 は C_7 アレーンである。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの一つ以上は、それぞれ独立して、 C_8 アレーンである。

40

【0041】

この態様の観点の一つでは、 R^2 は R^1 と同じである。この態様の他の観点の一つでは、 R^2 は R^1 と異なっている。

50

【 0 0 4 2 】

この態様の観点の一つでは、 R^3 は R^1 と同じである。この態様の他の観点の一つでは、 R^3 は R^1 と異なっている。

【 0 0 4 3 】

この態様の観点の一つでは、 R^2 は R^3 と同じである。この態様の他の観点の一つでは、 R^2 は R^3 と異なっている。

【 0 0 4 4 】

この態様の一つの観点では、 R^1 と R^2 と R^3 は同じである。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちの二つは同じである。この態様の他の観点の一つでは、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ互いに異なっている。

10

【 0 0 4 5 】

この態様の一つの観点では、 x は1である。この態様の一つの観点では、 x は2である。この態様の一つの観点では、 x は3である。この態様の一つの観点では、 x は4である。この態様の一つの観点では、 x は5である。

【 0 0 4 6 】

この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - A の化合物を含み、ここで M はモリブデン (Mo) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれメチル基である。この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - B の化合物を含み、ここで M はモリブデン (Mo) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれメチル基である。この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - C の化合物を含み、ここで M はモリブデン (Mo) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれメチル基である。前記のそれぞれの他の観点の一つでは、 x は 5 である。

20

【 0 0 4 7 】

この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - A の化合物を含み、ここで M はタングステン (M) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれメチル基である。この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - B の化合物を含み、ここで M はタングステン (M) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれメチル基である。この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - C の化合物を含み、ここで M はタングステン (M) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれメチル基である。前記のそれぞれの他の観点の一つでは、 x は 5 である。

30

【 0 0 4 8 】

この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - A の化合物を含み、ここで M はクロム (Cr) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれメチル基である。この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - B の化合物を含み、ここで M はクロム (Cr) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれメチル基である。この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - C の化合物を含み、ここで M はクロム (Cr) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれメチル基である。前記のそれぞれの他の観点の一つでは、 x は 5 である。

【 0 0 4 9 】

この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - A の化合物を含み、ここで M はモリブデン (Mo) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれエチル基である。この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - B の化合物を含み、ここで M はモリブデン (Mo) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれエチル基である。この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - C の化合物を含み、ここで M はモリブデン (Mo) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれエチル基である。前記のそれぞれの他の観点の一つでは、 x は 5 である。

40

【 0 0 5 0 】

この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - A の化合物を含み、ここで M はタングステン (W) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれエチル基である。この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - B の化合物を含み、ここで M はタングステン (W) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれエチル基である。この態様の一つの観点では、

50

該化合物は式 I - C の化合物を含み、ここで M はタングステン (W) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれエチル基である。前記のそれぞれの他の観点の一つでは、 x は 5 である。

【 0 0 5 1 】

この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - A の化合物を含み、ここで M はクロム (Cr) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれエチル基である。この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - B の化合物を含み、ここで M はクロム (Cr) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれエチル基である。この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - C の化合物を含み、ここで M はクロム (Cr) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれエチル基である。前記のそれぞれの他の観点の一つでは、 x は 5 である。

10

【 0 0 5 2 】

この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - A の化合物を含み、ここで M はモリブデン (Mo) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれプロピル基である。この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - B の化合物を含み、ここで M はモリブデン (Mo) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれプロピル基である。この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - C の化合物を含み、ここで M はモリブデン (Mo) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれプロピル基である。前記のそれぞれの他の観点の一つでは、 x は 5 である。

【 0 0 5 3 】

この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - A の化合物を含み、ここで M はタングステン (W) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれプロピル基である。この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - B の化合物を含み、ここで M はタングステン (W) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれプロピル基である。この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - C の化合物を含み、ここで M はタングステン (W) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれプロピル基である。前記のそれぞれの他の観点の一つでは、 x は 5 である。

20

【 0 0 5 4 】

この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - A の化合物を含み、ここで M はクロム (Cr) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれプロピル基である。この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - B の化合物を含み、ここで M はクロム (Cr) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれプロピル基である。この態様の一つの観点では、該化合物は式 I - C の化合物を含み、ここで M はクロム (Cr) であり、そして R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれプロピル基である。

30

【 0 0 5 5 】

式 I の好ましい化合物 (すなわち、式 I - A、式 I - B 及び式 I - C の化合物) は、表 1 ~ 3 に例示したものである。しかし、開示及び特許請求される発明に含まれる式 I の化合物は、表 1 ~ 3 に例示される式 I の化合物に限定されないと理解されるべきである。

【 0 0 5 6 】

40

【 表 1 】

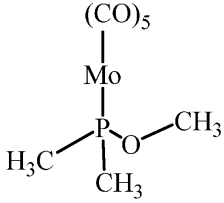
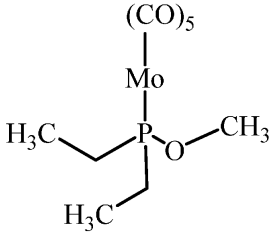
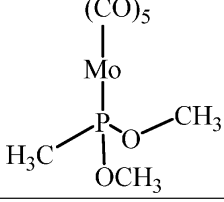
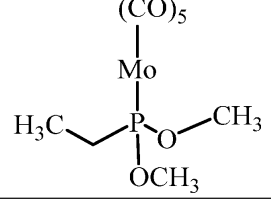
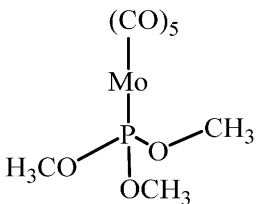
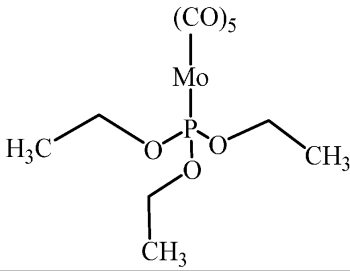
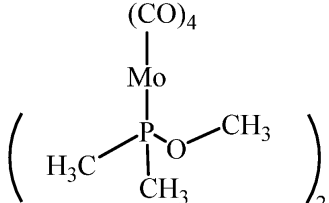
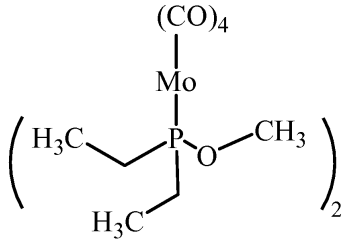
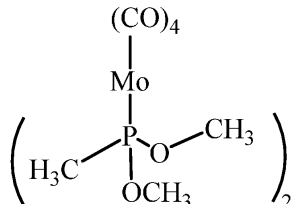
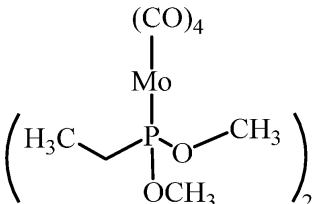
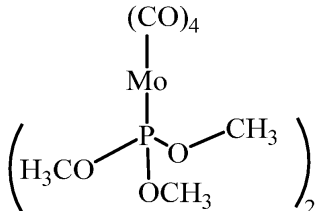
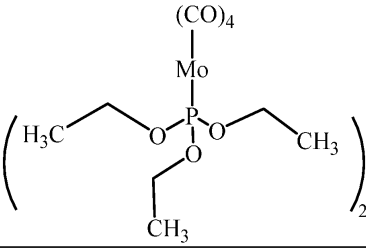
式 I の化合物	式 I の化合物
	
	
	
	
	
	

表 1 : M=モリブデン (Mo)

【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

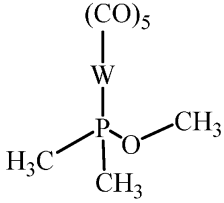
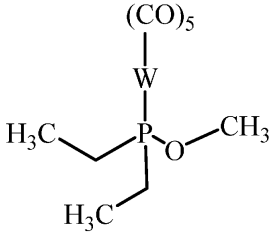
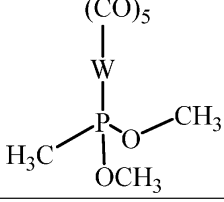
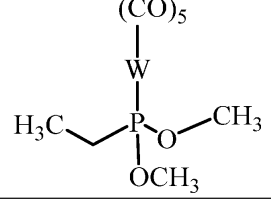
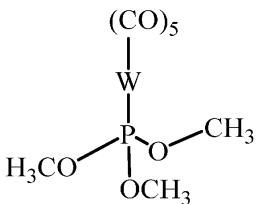
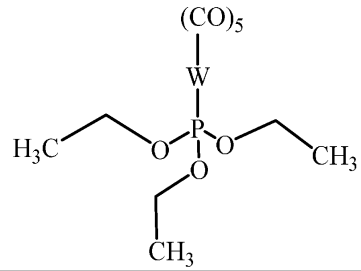
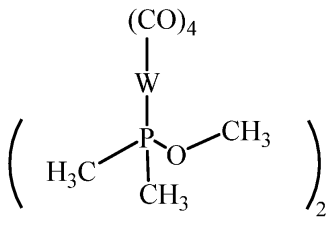
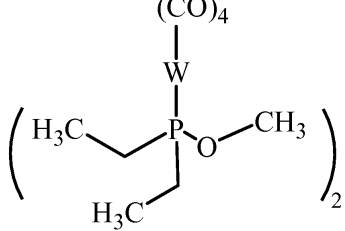
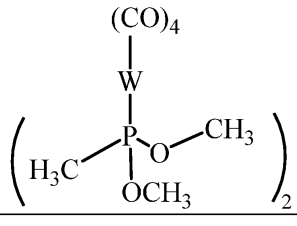
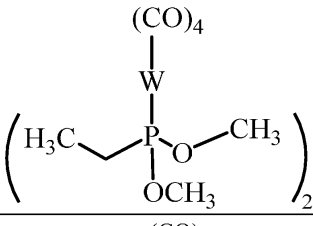
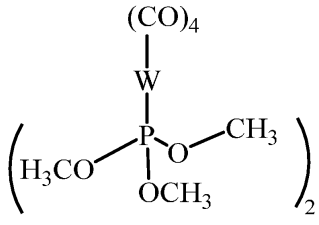
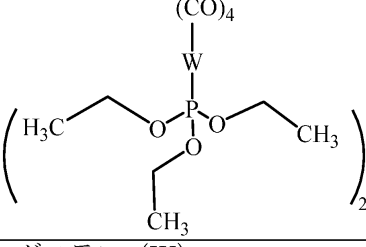
式 I の化合物	式 I の化合物
	
	
	
	
	
	

表 2 : M=タングステン (W)

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

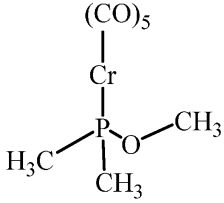
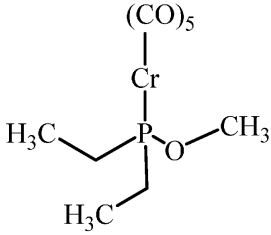
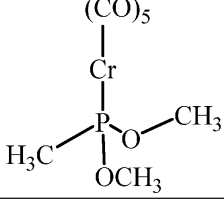
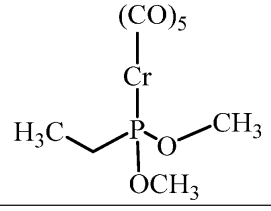
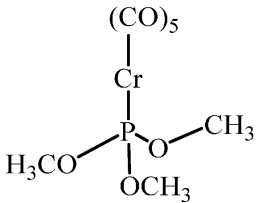
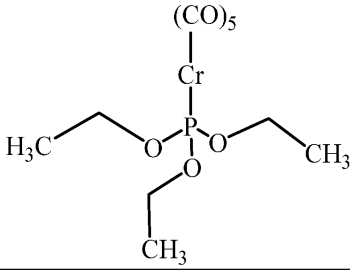
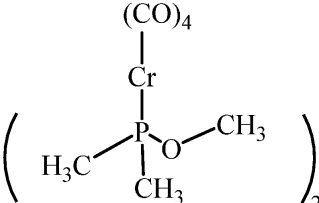
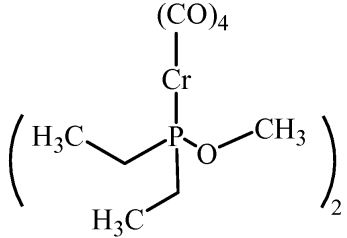
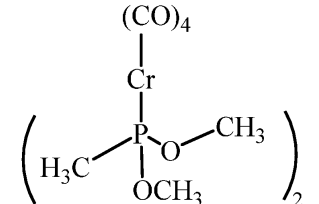
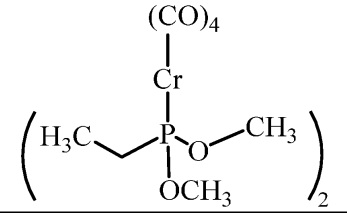
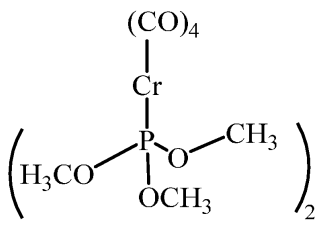
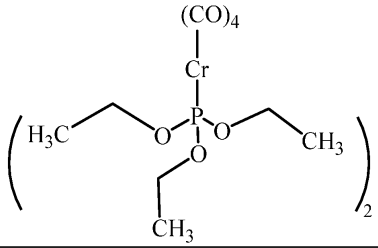
式 I の化合物	式 I の化合物
	
	
	
	
	
	

表 3 : M=クロム (C r)

【 0 0 5 9 】

使用方法

開示される前駆体は、当業者には既知の化学蒸着プロセスを用いて、金属含有膜（特に、モリブデン含有膜）を形成するために堆積し得る。ここで使用する場合、「化学蒸着プロセス」という用語は、基材を一種以上の揮発性前駆体に曝し、これが、基材表面上で反応及び／または分解して所望の堆積をもたら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、試薬及びソースは時折「ガ

10

20

30

40

50

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、直接的な気化、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、気化した前駆体は、プラズマ発生器に通すことができる。ここで使用する「反応器」という用語には、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などが含まれる。

【0060】

開示及び特許請求される化学蒸着プロセスは、構造がここに開示される式 I に相当する少なくとも一種の有機金属錯体を気化することを含む。例えば、これは、前記少なくとも一種の錯体を気化し、そしてこの少なくとも一種の錯体を基材表面に送達するかまたはこの少なくとも一種の錯体を基材上に流通させ及び / またはこの少なくとも一種の錯体を前記基材表面上で分解することを含んでよい。

10

【0061】

一つの態様では、前記有機金属錯体は、適当な炭化水素系またはアミン系溶剤中に溶解してよい。適当な炭化水素系溶剤には、限定はされないが、ヘキサン、ヘプタン及びノナンなどの脂肪族炭化水素；トルエン及びキシレンなどの芳香族炭化水素；ジグリム、トリグリム及びテトラグリムなどの脂肪族及び環状エーテルなどが挙げられる。適当なアミン系溶剤の例には、限定はされないが、オクチルアミン及び N, N - ジメチルドデシルアミンなどが挙げられる。例えば、前記有機金属錯体は、トルエン中に溶解して、約 50 mM から約 1 M までの濃度を有する溶液としてよい。

【0062】

式 I の化合物は、これらの方法で利用される時は、液体、固体または気体であってよい。典型的には、該化合物は、周囲温度において、プロセスチャンバへの蒸気の一定の輸送を可能にするのに十分な蒸気圧を持つ液体または低融点固形物である。他の態様の一つでは、構造が式 I に相当する少なくとも一種の錯体は、「正味の状態で」（キャリアガスによって未希釈で）基材に送達してよい。一つの態様では、式 I の化合物は、約 50 以下、約 45 以下、約 40 以下、約 35 以下、または約 30 以下の融点を有する固形物である。

20

【0063】

開示及び特許請求される ALD 及び CVD 法は、様々なタイプの ALD 及び CVD プロセスを包含し、これは、限定はされないが、連続またはパルス化注入プロセス、液体注入プロセス、光アシストプロセス、及びプラズマアシストプロセスなどである。それ故、開示及び特許請求される化合物を利用でき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プロセス、例えば ALD、CVD、パルス化 CVD、プラズマ増強 ALD (PEALD) 及び / またはプラズマ増強 CVD (PECVD) などが挙げられる。ここに開示される方法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 (金属有機 CVD)、熱化学蒸着、プラズマ増強化学蒸着 (「PECVD」)、高密度 PECVD、光子アシスト CVD、プラズマ - 光子アシスト (「PPECVD」)、深冷化学蒸着、化学アシスト蒸着、ホット - フィラメント化学蒸着、液状ポリマー前駆体の CVD、超臨界流体からの堆積、及び低エネルギー CVD (LECD) などが挙げられる。或る態様においては、金属含有膜は、原子層堆積 (ALD)、プラズマ増強 ALD (PEALD) またはプラズマ増強サイクリック CVD (PECCVD) プロセスを介して堆積される。明確さのために、本発明の方法は、具体的には、直接液体注入プロセスを含む。例えば、直接液体注入 CVD (「DLI - CVD」) では、固形または液状の錯体を適当な溶剤中に溶解し、そしてそれから形成された溶液を、錯体を気化するための手段としての気化チャンバ中に注入することができる。気化された錯体は、次いで、基材へと輸送 / 送達される。一般的に、DLI - CVD は、錯体が、比較的低い揮発性を示すかまたは他の場合には気化するのが困難である時に特に有用な場合がある。

30

40

【0064】

開示及び特許請求される化合物を堆積できる適当な基材は特に制限されず、意図された

50

最終の用途に依存して様々である。例を挙げれば、基材は、酸化物、例えば HfO_2 ベースの材料、 TiO_2 ベースの材料、 ZrO_2 ベースの材料、希土類金属酸化物ベースの材料、三元酸化物ベースの材料などから、または窒化物ベースの膜から選択することができる。他の基材としては、固形の基材、例えば金属基材（例えば、 Au 、 Pd 、 Rh 、 Ru 、 W 、 Al 、 Ni 、 Ti 、 Co 、 Pt ）及びケイ化金属（例えば、 TiSi_2 、 CoSi_2 、及び NiSi_2 ）；窒化金属含有基材（例えば、 TaN 、 TiN 、 WN 、 TaCN 、 TiCN 、 TaSiN 、及び TiSiN ）；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が挙げられ得る。好ましい基材には、 TiN 、 Ru 及び Si タイプの基材などが挙げられる。

10

【0065】

このような堆積方法及びプロセスでは、酸化剤を利用することができる。この酸化剤は、典型的には、ガスの形で導入される。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などが挙げられる。

【0066】

該堆積方法及びプロセスは、一つ以上のパージガスが使用される場合もある。未消費の反応体及び／または反応副生成物をパージするために使用されるパージガスは、前駆体と反応しない不活性ガスである。例示的なパージガスとしては、限定はされないが、アルゴン（ Ar ）、窒素（ N_2 ）、ヘリウム（ He ）、ネオン、及びこれらの混合物などが挙げられる。例えば、 Ar などのパージガスを、約 10 から約 2000 sccm の範囲の流量で、約 0.1 から 10000 秒間、反応器中に供給して、反応器中に残る場合がある未反応材料及び副生成物をパージする。

20

【0067】

該堆積方法及びプロセスは、反応を誘発し及び基材上に金属含有膜またはコーティングを形成するために、前駆体、酸化剤、他の前駆体または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、パルス化プラズマ、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提供し得る。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、プラズマを反応器中で直接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を挙げることができる。

30

【0068】

このような堆積方法及びプロセスにおいて利用する際は、適当な化合物、例えば本願で開示及び特許請求される化合物は、様々な方法で CVD または ALD 反応器などの反応チャンバに送達し得る。幾つかの場合には、液体送達システムを利用できる。他の場合には、低揮発性材料を体積基準で送達できるようにするために、複合型の液体送達及びフラッシュ気化プロセスユニット、例えばミネソタ州、シヨワビュー在の MSP コーポレーション製のターボボライザーを使用でき、それより、前駆体の熱分解を伴わずに再現可能な輸送及び堆積が可能となる。ここに記載の前駆体組成物は、これらの金属前駆体の蒸気流を ALD または CVD 反応器中に供するために、直接液体注入（DLI）を介してソース試薬として効果的に使用することができる。

40

【0069】

これらの堆積方法及びプロセスに使用する場合、開示及び特許請求される化合物は、炭化水素系溶剤を含み、このような溶剤は、サブ ppm レベルの含水率まで乾燥することが可能なため特に望ましい。該前駆体に使用できる例示的な炭化水素系溶剤としては、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、

50

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）などが挙げられる。開示及び特許請求される化合物は、ステンレススチール製容器中で貯蔵、使用することもできる。或る態様では、炭化水素系溶剤は、高沸点溶剤であるまたは100以上の沸点を有する。開示及び特許請求される化合物は、他の適当な金属前駆体と混合してもよく、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送達するために使用することができる。

【0070】

開示及び特許請求される化合物の少なくとも一種を含む蒸気を、前駆体パルス供給の間に反応チャンバ中に送達することを助けるために、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よい。前駆体を送達する場合は、反応チャンバプロセス圧は1 torrと50 torrとの間、好ましくは5 torrと20 torrとの間である。

10

【0071】

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変数の一つであり得る。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、より速い膜成長速度が促進され得る。

【0072】

一つの態様では、例えば、Mo、窒化モリブデン（例えば、MoN、Mo₂N、またはMoN/Mo₂N）、及び/または酸化モリブデン（例えば、MoO₂、MoO₃、またはMoO₂/MoO₃）膜を、Mがモリブデンである式Iに従う少なくとも一種の化合物を、独立してまたは一種以上の共反応体と組み合わせて、堆積のために送達することによって形成することができる。前記の一種以上の共反応体は、独立してまたは該少なくとも一種の錯体と組み合わせて、基材上に堆積または送達または流通させてよい。このような共反応体の例には、限定はされないが、水素、水素プラズマ、酸素、空気、水、H₂O₂、アンモニア、ヒドラジン類、ボラン類、シラン類、例えばトリシラン類、オゾンまたはこれらの任意の組み合わせなどが挙げられる。適当なボラン類の例には、限定はされないが、水素化性（すなわち、還元性）ボラン類、例えばボラン、ジボラン、トリボラン、等々が挙げられる。適当なシラン類の例には、限定はされないが、水素化性シラン類、例えばシラン、ジシラン、トリシラン、等々が挙げられる。適当なヒドラジン類の例には、限定はされないが、ヒドラジン（N₂H₄）及び/または任意の一つ以上のアルキル基で置換されたヒドラジン類（すなわち、アルキル置換ヒドラジン類）、例えばメチルヒドラジン、tert - ブチルヒドラジン、N, N - もしくはN, N' - ジメチルヒドラジン、等々が挙げられる。当業者は、モリブデンが使用される方法の上記の詳細な説明は、他の金属、例えばMがクロムまたはタングステンである場合に、必要に応じて適宜調整できることを理解するであろう。

20

30

【0073】

特定の態様の一つでは、一種以上の共反応体が、Mがモリブデンである式Iに従う一種以上の化合物を、独立してまたは該一種以上の共反応体、例えば限定はされないが空気、H₂O、O₂及び/またはオゾンと組み合わせて、堆積のために反応チャンバに送達することによりMoO₂、MoO₃、またはMoO₂/MoO₃膜を形成するために使用される。複数種のこのような共反応体を使用し得る。当業者は、モリブデンを使用する方法の上記の詳細な説明は、他の金属、例えばMがクロムまたはタングステンである場合に、必要に応じて適宜調整できることを理解するであろう。

40

【0074】

他の特定の態様の一つでは、一種以上の共反応体が、Mがモリブデンである式Iによる一種以上の化合物を、独立してまたは該一種以上の共反応体、例えば、限定はされないが、アンモニア、ヒドラジン類、または他の窒素含有化合物、例えば、限定はされないが、アミン類と組み合わせて、堆積のために反応チャンバに送達することによって、MoN、Mo₂NまたはMoN/Mo₂N膜を形成するために使用される。複数種のこのような共反応体を使用し得る。当業者は、モリブデンが使用される方法の上記の詳細な説明は、他

50

の金属、例えばMがクロムまたはタングステンである場合に、必要に応じて適宜調整できることを理解するであろう。

【0075】

他の特定の態様の一つでは、共反応体が、Mがモリブデンである式Iによる少なくとも一種の錯体を、独立してまたは共反応体、例えば、限定はされないが、 H_2 、ヒドラジン類、シラン類、例えばトリシラン及び/またはアンモニアと組み合わせて、堆積のために反応チャンバに送達することによって、モリブデン含有金属膜を形成するために使用される。当業者は、モリブデンが使用される方法の上記の詳細な説明は、他の金属、例えばMがクロムまたはタングステンである場合に、必要に応じて適宜調整できることを理解するであろう。

10

【0076】

具体的態様

以上の記載に基づいて、当業者は、開示及び特許請求される発明は、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化合物の使用も含むことを認識するであろう。

【0077】

一つの態様では、開示及び特許請求される発明は、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を含み、該方法は、次のステップを含む：

(i) 基材の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；

(ii) 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、該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一種以上の化合物を用いて、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。

20

【0078】

この態様の更に別の観点の一つでは、該方法は、少なくとも一種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、少なくとも一種の反応体を反応容器中に導入することを含み、この少なくとも一種の反応体は、水、二原子酸素、酸素プラズマ、オゾン、NO、 N_2O 、 NO_2 、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、少なくとも一種の反応体を反応容器中に導入することを含み、この少なくとも一種の反応体は、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は、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。

30

【0079】

CVD

一つの態様では、ここに記載の式Iに従う少なくとも一種の錯体を基材上に気化及び/または流通させることによって金属含有薄膜を形成するために、慣用のまたはパルス化注入CVDが使用される。慣用の及びパルス化CVDプロセスに関しては、例えば、Smith, Donald, Thin-Film Deposition: Principles and Practice, McGraw-Hill (1995) (非特許文献1)を参照されたい。

40

【0080】

以上の記載に基づいて、当業者は、開示及び特許請求される発明は、以下のステップを含む、CVDプロセスを介して基材上に遷移金属含有膜を形成するための方法における、開示及び特許請求される調合物の使用を更に含むことを認識するであろう：

(i) 式Iの一種以上の化合物を、単独でまたは任意に一種以上の共反応体と組み合わせて

50

、前記基材の少なくとも一つの表面と接触させることによって、前記少なくとも一つの表面上に金属含有膜を形成するステップ；及び

(i i) 任意に、不活性ガスでパージするステップ。

【 0 0 8 1 】

この態様の更に別の観点の一つでは、該方法は、任意に、ステップ (i) の前に、前記少なくとも一つの表面を不働態化することを含む。この態様の更に別の観点の一つでは、該方法は、一種以上の共反応体が利用され、これが、水、二原子酸素、酸素プラズマ、オゾン、 NO 、 N_2O 、 NO_2 、一酸化炭素、二酸化炭素及びこれらの組み合わせのうちの一つ以上であることを含む。この態様の更に別の観点の一つでは、該方法は、一種以上の共反応体が利用され、そしてこれが、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うちの一つ以上であることを含む。この態様の更に別の観点の一つでは、該方法は、一種以上の共反応体が利用され、そしてこれが、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うちの一つ以上であることを含む。更に別の観点の一つでは、式 I の化合物は、一種以上のキャリアガスを含む蒸気の一成分として導入される。

10

【 0 0 8 2 】

一つの観点では、上記の C V D プロセスは、限定はされないが、以下の成長条件のうちの一つ以上を利用する：

20

(1) 基材温度：50 ~ 600 (例えば、250 ~ 450 、または 300 ~ 350 でも可) ；

(2) 蒸発器温度：0 ~ 200 ；

(3) 反応器圧力：0 ~ 100 Torr (例えば、0.5 ~ 10 Torr、または 0.7 ~ 2 Torr でも可) ；

(4) パージガス流量：0 ~ 500 s c c m ；

(5) O ガス流量：0 ~ 500 s c c m ；

(6) H ガス流量：0 ~ 500 s c c m ；

(7) 実行時間：所望の膜厚による；及び / または

(8) H ガス：Mo 前駆体：比率 = 約 2 : 1 ~ 10000 : 1 (例えば、500 : 1 ~ 1000 : 1、または 5000 : 1 ~ 10000 : 1) 。

30

【 0 0 8 3 】

他の態様の一つでは、ここに開示される式 I の少なくとも一種のモリブデン錯体を基材上に気化及び / または流通させることによってモリブデン含有薄膜を形成するために、光アシスト C V D が使用される。

【 0 0 8 4 】

A L D

一つの態様では、ここに開示される式 I による少なくとも一種の錯体を基材上に気化及び / または流通させることによって金属含有薄膜を形成するために、A L D が使用される。一つの観点では、ここに開示される式 I による少なくとも一種の錯体を基材上に気化及び / または流通させることによって金属含有薄膜を形成するために、慣用の (すなわち、パルス化注入) A L D が使用される。慣用の A L D プロセスについては、例えば、George et al., J. Phys. Chem., 100 : 13121 - 31 (1996) (非特許文献 2) を参照されたい。他の観点の一つでは、ここに開示される式 I に従う少なくとも一種の錯体を基材上に気化及び / または流通させることによって、金属含有薄膜、例えばモリブデン膜を形成するために、液体注入 A L D が使用され、この場合、少なくとも一種の液状錯体が、パプラーによるペーパードローとは異なり、直接液体注入により反応チャンバ中に送達される。液体注入 A L D プロセスについては、例えば、Potter et al., Chem. Vap. Deposition 11 (3) : 159 - 69 (2005) (非特許文献 3) を参照されたい。

40

50

【0085】

一つの態様では、開示及び特許請求される発明は、ALDプロセスまたはALD様プロセスを介して、基材上に遷移金属含有膜を形成する方法を含み、該方法は次のステップを含む：

- (i) 基材を、開示及び特許請求される式Iの一種以上の化合物と接触させるステップ；
- (ii) 未反応の式Iの化合物を不活性ガスでパージするステップ；
- (iii) 前記基材を、堆積反応器中で、少なくとも一種の共反応体（例えば、窒化金属を形成するためには窒素源、または酸化金属を形成するためには酸素源）と接触させるステップ；及び
- (iv) 任意に、未反応共反応体を含む反応体を不活性ガスでパージするステップ。

10

【0086】

この態様の更に別の観点の一つでは、該方法は、ステップ(i)、(ii)、(iii)及び(iv)から本質的になる。この態様の更に別の観点の一つでは、該方法は、ステップ(i)、(ii)、(iii)及び(iv)からなる。該プロセスは、任意に、(v) 基材をプラズマ（例えば、窒素プラズマ、水素プラズマ）で処理して残留不純物を除去するステップを更に含むことができる。そのため、この態様の更に別の観点の一つでは、該方法は、ステップ(i)、(ii)、(iii)、(iv)及び(v)から本質的になる。この態様の更に別の観点の一つでは、該方法は、ステップ(i)、(ii)、(iii)、(iv)及び(v)からなる。当業者ならば認識するように、上記のステップは、所望の厚さの金属含有膜が得られるまで反復することができる。この態様の更に別の観点の一つでは、前記共反応体ソースガスは、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ソースガスのうちの一つ以上である。この態様の他の観点の一つでは、前記共反応体ソースガスは、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ソースガスの一つ以上である。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、前駆体、ソースガス、基材及びこれらの組み合わせのうちの一つ以上に加えてエネルギーを加えることを更に含み、ここで、このエネルギーは、熱、プラズマ、パルス化プラズマ、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、電子ビーム、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中に送達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うちの一つ以上を含む溶媒の使用を含む。

20

30

【0087】

一つの観点では、上記のALDプロセスは、限定はされないが、以下の成長条件のうちの一つ以上を利用する：

- (1) 基材温度：0～400；
- (2) 蒸発器（金属源）温度：0～200；
- (3) 反応器圧力：0～100 Torr；
- (4) パージガス流量：0～500 sccm；
- (5) 反応性ガス流量：0～500 sccm；
- (6) パルスシーケンス（秒）：錯体/パージ/反応性ガス/パージサイクルの各ステップの時間は、チャンバサイズに応じて変わる；及び/または
- (7) サイクル数：所望の膜厚に応じて変わる。

40

50

【 0 0 8 8 】

式 I の化合物（複数種可）の送達

先に記載した通り、開示及び特許請求される方法のステップ（i）は、基材を、開示及び特許請求される式 I の一種以上の化合物と接触させることを含む。

【 0 0 8 9 】

他の態様の一つでは、開示及び特許請求される式 I の一種以上の化合物は、蒸気の形で一定期間供給される（すなわち、パルス時間）。他の態様の一つでは、開示及び特許請求される式 I の一種以上の化合物のパルス時間は約 0 . 1 秒間から約 3 秒間までである。他の態様の一つでは、開示及び特許請求される式 I の一種以上の化合物の蒸気パルス時間は、約 0 . 3 秒間から約 3 秒間までである。他の態様の一つでは、開示及び特許請求される式 I の一種以上の化合物の蒸気パルス時間は約 0 . 1 秒間である。他の態様の一つでは、開示及び特許請求される式 I の一種以上の化合物の蒸気パルス時間は約 0 . 2 5 秒間である。他の態様の一つでは、開示及び特許請求される式 I の一種以上の化合物の蒸気パルス時間は約 0 . 5 秒間である。他の態様の一つでは、開示及び特許請求される式 I の一種以上の化合物の蒸気パルス時間は約 1 秒間である。他の態様の一つでは、開示及び特許請求される式 I の一種以上の化合物の蒸気パルス時間は約 1 . 5 秒間である。他の態様の一つでは、開示及び特許請求される式 I の一種以上の化合物の蒸気パルス時間は約 2 秒間である。

【 0 0 9 0 】

一つの態様では、開示及び特許請求される式 I の一種以上の化合物の蒸気は、反応器中に導入する前及び / またはその間は、他の前駆体材料からは分離される。このプロセスは、該金属前駆体と他の材料との前反応を回避する。

【 0 0 9 1 】

他の態様の一つでは、開示及び特許請求される式 I の一種以上の化合物の蒸気は、代替的に、他の反応体（例えば、アンモニア蒸気、及び / または他の前駆体もしくは共反応体）と共に基材に曝される。このプロセスは、表面反応、各前駆体または試薬のパルス長及び堆積温度の自己制限的制御により膜成長を進行させることを可能にする。しかし、基材の表面が、三塩化酸化バナジウム開示及び特許請求される式 I の一種以上の化合物の蒸気で一旦飽和されると、膜成長は終了する点には留意されたい。

【 0 0 9 2 】

他の態様の一つでは、開示及び特許請求される式 I の一種以上の化合物の蒸気を、前駆体パルス供給の間に反応反応器に送達することを助けるために、アルゴン及び / または他のガスの流れがキャリアガスとして使用される。

【 0 0 9 3 】

パージステップ

先に記載した通り、開示及び特許請求される方法のステップ（ii）は、式 I の未反応化合物を不活性ガスでパージすることを含む。不活性ガスでのパージは、未吸収の過剰の錯体をプロセス反応器から除去する。

【 0 0 9 4 】

一つの態様では、例えば、パージ時間は、約 1 秒間から約 9 0 秒間までの間である。一つの態様では、例えば、パージ時間は、約 1 5 秒間から約 9 0 秒間までの間である。一つの態様では、例えば、パージ時間は、約 1 5 秒間から約 6 0 秒間までの間である。他の態様の一つでは、パージ時間は約 3 0 秒間である。他の態様の一つでは、パージ時間は約 6 0 秒間である。他の態様の一つでは、パージ時間は約 9 0 秒間である。

【 0 0 9 5 】

一つの態様では、パージガスはアルゴンを含む。他の態様の一つでは、パージガスは窒素を含む。

【 0 0 9 6 】

共反応体処理

先に記載した通り、開示及び特許請求される方法のステップ（iii）は、堆積反応器

中で、基材を、少なくとも一種の共反応体（例えば、窒化金属を形成するためには窒素源、または酸化金属を形成するためには酸素源）と接触させることを含む。

【0097】

一つの態様では、前記共反応体は窒素源を含み、これは、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/水素プラズマから選択される一つ以上の窒素含有ソースガスを含む。他の態様の一つでは、前記窒素源はアンモニアガスを含む。一つの態様では、例えば、窒素源のパルス時間は、約0.5秒間から約5秒間までの間である。一つの態様では、例えば、窒素源のパルス時間は約2.5秒間である。一つの態様では、例えば、窒素源のパルス時間は約5秒間である。

10

【0098】

一つの態様では、前記共反応体は酸素源を含み、これは、水、二原子酸素、酸素プラズマ、オゾン、 NO 、 N_2O 、 NO_2 、一酸化炭素、二酸化炭素及びこれらの組み合わせのうちの一つ以上を含む。一つの態様では、例えば、酸素源のパルス時間は、約0.5秒間から約5秒間までの間である。一つの態様では、例えば、酸素源のパルス時間は、約2.5秒間である。一つの態様では、例えば、酸素源のパルス時間は、約5秒間である。

【0099】

任意の共反応体パージステップ

先に記載した通り、開示及び特許請求される方法のステップ(i v)は、任意に、不活性ガスでの未反応共反応体のパージを含む。不活性ガスでのパージは、残りの共反応体をプロセス反応器から除去する。一つの態様では、パージガスはアルゴンを含む。他の態様の一つでは、パージガスは窒素を含む。当業者ならば認識するように、殆どの場合とは言えなくとも、多くの場合には、開示及び特許請求されるプロセスは、未反応共反応体をパージするステップを含む。一つの例外としては、窒素系共反応体が使用される時に、それはパージされずに、その代わりに、（以下に記載する）次のプラズマ処理のための窒素源として利用される場合などが挙げられ得る。

20

【0100】

一つの態様では、例えば、任意選択の共反応体パージ時間は、約15秒間から約90秒間までの間である。一つの態様では、例えば、任意選択の共反応体パージ時間は、約15秒間から約60秒間までの間である。他の態様の一つでは、任意選択の共反応体パージ時間は約30秒間である。他の態様の一つでは、任意選択の共反応体パージ時間は約60秒間である。他の態様の一つでは、任意選択の共反応体パージ時間は約90秒間である。

30

【0101】

任意のプラズマ処理

先に記載した通り、開示及び特許請求される方法のステップ(v)は、先行するステップの間に生じた残留不純物を除去するための、窒素プラズマまたは水素プラズマでの基材処理を含む。

【0102】

一つの態様では、プラズマの使用は、直接プラズマ発生プロセスを構成し、この場合は、プラズマを、反応器中で直接発生させる。他の態様の一つでは、プラズマの使用は、リモートプラズマ発生プロセスを構成し、この場合は、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。これに関連して、及び先に記載した通り、プラズマ源として、共反応体としても使用された材料（例えば、窒素源としてのアンモニア）を利用する場合には、任意選択の共反応体パージステップ(i v)は省略することができる。窒素プラズマを利用する場合は、窒素源は、窒素(N_2)、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を含み得る。

40

【0103】

作業条件

先に記載した通り、開示及び特許請求されるバナジウム堆積プロセスは、窒化バナジウムの共形性の高い膜を供するために非常に好ましいALD条件下に効果的に行うことがで

50

きる。

【0104】

一つの態様では、基材（例えば、酸化ケイ素類、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、窒化チタン（ TiN ）、酸化ケイ素（ SiO_2 ）及び酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ））を、反応反応器中でヒータステージ上で加熱し、これを、先ず、三塩化酸化バナジウム前駆体に曝して、該錯体を、基材表面上に化学的に吸着させる。一つの態様では、基材温度は約300 から約600 までである。この態様の更に別の観点の一つでは、基材温度は約350 から約550 までである。この態様の更に別の観点の一つでは、基材温度は約400 から約500 までである。

【0105】

他の態様の一つでは、開示及び特許請求されるプロセスに従う堆積のための反応器圧は、約50 torr 以下である。他の態様の一つでは、開示及び特許請求されるプロセスに従う堆積のための反応器圧は、約40 torr 以下である。他の態様の一つでは、開示及び特許請求されるプロセスに従う堆積のための反応器圧は、約30 torr 以下である。この態様の更に別の観点の一つでは、反応器圧は、約20 torr 以下である。この態様の更に別の観点の一つでは、反応器圧は、約10 torr 以下である。この態様の更に別の観点の一つでは、反応器圧は、約5 torr 以下である。

【0106】

サイクル、及びステップの順番

先に記載の態様において、並びにここに記載の他の態様においては、記載のステップ（例えば、（i）から（iv）、または（i）から（v））は、該方法の一つのサイクルを画定する。サイクルは、膜の所望の厚さが得られるまで反復できると理解できる。

【0107】

ここに記載の態様においては、該方法の各ステップは、様々な順序で行うことができ、連続してまたは（例えば、他のステップの少なくとも一部の間に）同時に行うことができ、及びこれらの組み合わせで行うことができる。加えて、開示及び特許請求される式Iの一種以上の化合物及び共反応体源を供給する各々のステップは、膜組成を変化させるために、それらの供給のための期間を変えることによって行ってもよい。

【0108】

一つの態様では、開示及び特許請求される発明は、前記方法によって及び開示及び特許請求される式Iの化合物を用いて堆積された膜を含む。この態様の一つの観点では、前記方法によって及び開示及び特許請求される式Iの化合物を用いて堆積された膜は、おおよそ500 $\mu Ohm \cdot cm$ 未満の抵抗率を有する。この態様の他の一つの観点では、前記方法によって及び開示及び特許請求される式Iの化合物を用いて堆積された膜は、おおよそ400 $\mu Ohm \cdot cm$ 未満の抵抗率を有する。この態様の他の一つの観点では、前記方法によって及び開示及び特許請求される式Iの化合物を用いて堆積された膜は、おおよそ300 $\mu Ohm \cdot cm$ 未満の抵抗率を有する。この態様の他の一つの観点では、前記方法によって及び開示及び特許請求される式Iの化合物を用いて堆積された膜は、おおよそ200 $\mu Ohm \cdot cm$ 未満の抵抗率を有する。この態様の他の一つの観点では、前記方法によって及び開示及び特許請求される式Iの化合物を用いて堆積された膜は、おおよそ100 $\mu Ohm \cdot cm$ 未満の抵抗率を有する。

【実施例】

【0109】

以下、本開示のより具体的な態様及びこのような態様を裏付ける実験結果を記載する。これらの例は、開示された発明をより十分に説明するために以下に記載したものであり、どのような形でも開示された発明を限定するものと解釈するべきではない。

【0110】

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

10

20

30

40

50

請求項及びそれらと均等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。

【0111】

材料及び方法：

全ての操作は、標準的なシュレンク及びドライボックス技術を用いて、乾燥アルゴンの不活性雰囲気下に行った。無水及び酸素不含溶剤は、アルコス社から購入し、使用前に脱気し、そして分子篩（3及び4）上で保管した。全てのガラス器具は、使用前に120℃で炉乾燥した。試薬及び取り扱い：[Mo(CO)₆]及びトリメチルホスファイトは、シグマアルドリッチ社から購入し、そして納品されたままの状態で使用した。

【0112】

10

例1

トリメチルホスファイトペンタカルボニルモリブデンは、周知方法、例えばBrown and Darensbourg, Inorg. Chem., Vol. 7, No. 5 (1968)（非特許文献4）に記載の方法によって合成し得る。

【0113】

前記トリメチルホスファイト（1.41g、11.36mmol）及び[Mo(CO)₆]（3.0g、11.36mmol）を、トルエン（50mL）中で24時間還流した。この間に、反応混合物は、褐色のスラリーに変化した。24時間後、前記反応混合物の溶剤を真空中で蒸発させた。所望の錯体が、蒸留（110℃、 1.0×10^{-2} mbar）後に無色の液体として得られた。収率：72%。純度：>99%（図5に示す）。

20

【0114】

特性付け：¹H NMR（500MHz, C₆D₆）δ = 3.13（d, ³J_{HP} = 11.7Hz, 9H）ppm, 図5；¹³C NMR（125MHz, C₆D₆）δ = 208.7（d, ²J_{CP} = 40.2Hz, トランス-CO）, 205.1（d, ²J_{CP} = 14.2Hz, シス-CO）, 51.2（d, ²J_{CP} = 3.1Hz, CH₃）ppm, 図6；³¹P NMR（202MHz, C₆D₆）δ = 162.1ppm, 図7；沸点：57℃（ 1.0×10^{-2} mbar）；TGA：図1参照。融点：17℃（すなわち、Mo(CO)₆よりも低沸点または室温で液状錯体）。

【0115】

例2

30

示差走査熱量（DSC）測定を行って、Mo(CO)₆と比較して、例1からのMo(CO)₅P(OMe)₃のより高い熱安定性を実証した。図4に示すように、DSC測定は、Mo(CO)₅P(OMe)₃では分解が300℃で始まることを示している。比較すると、Mo(CO)₆は150℃で分解する。そのため、リンベースの配位子を有する化合物は、Mo(CO)₆よりも高い熱安定性を有する。

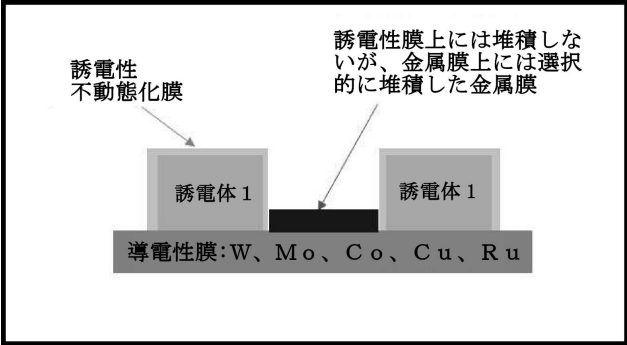
【0116】

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様々な他の変更、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べきである。

40

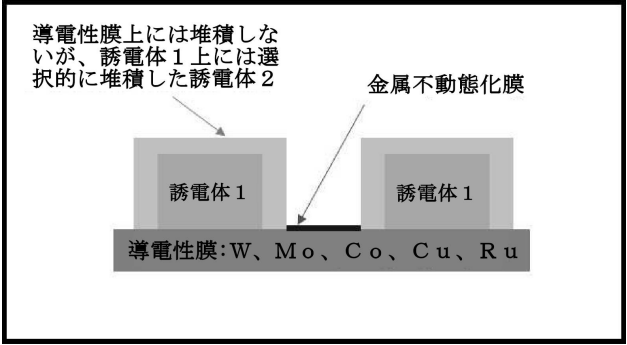
【 図 面 】

【 図 1 】



慣用技術

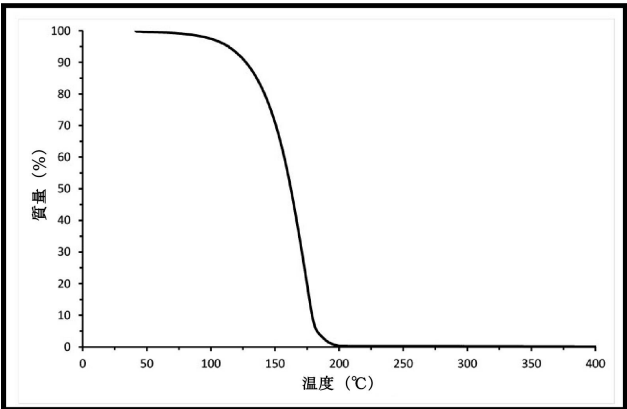
【 図 2 】



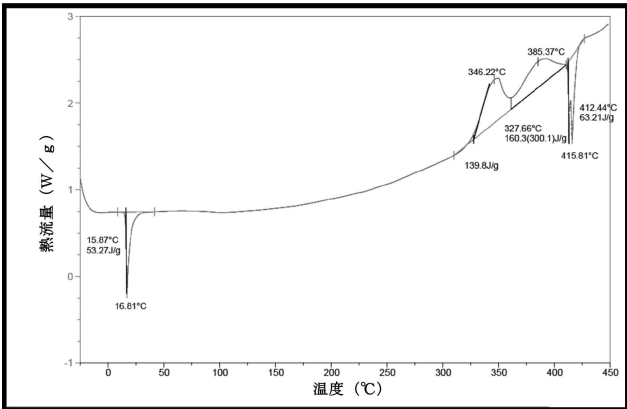
慣用技術

10

【 図 3 】



【 図 4 】



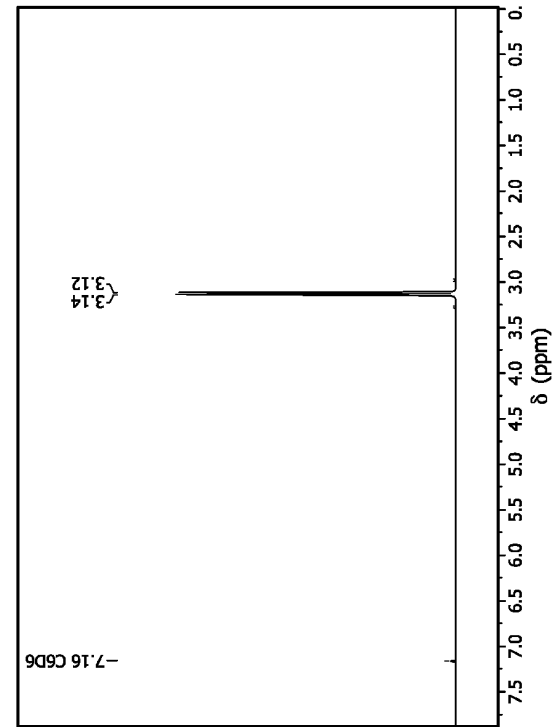
20

30

40

50

【 5 】



【 6 】

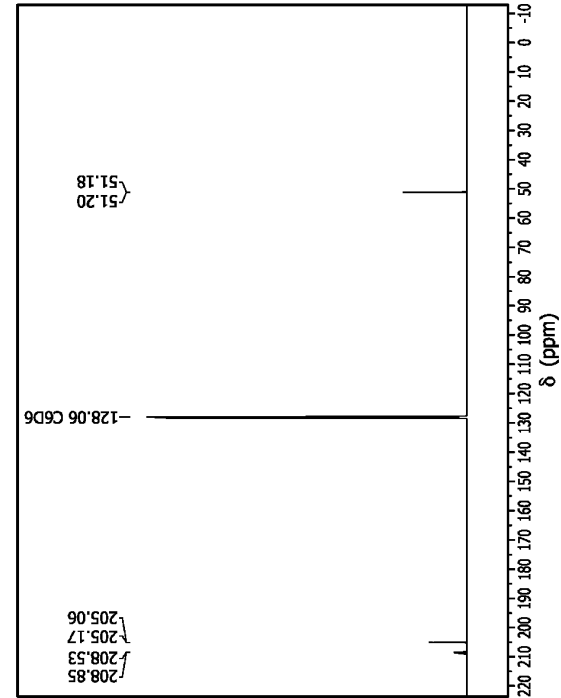


FIG. 6

【 7 】

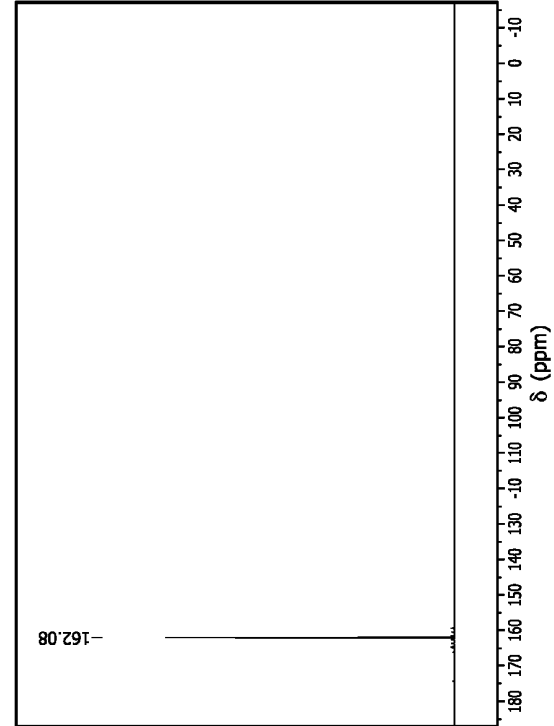


FIG. 7

10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2023/016176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F11/00 C23C16/00 H01L21/02
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)
C07F C23C H01L

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, CHEM ABS Data, 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	WO 01/66816 A1 (HARVARD COLLEGE [US]; GORDON ROY G [US] ET AL.) 13 September 2001 (2001-09-13) page 31, line 8 - line 9; claim 12 abstract claims 24,36 page 8, line 9 - line 12 page 7, line 14 - line 19 -----	1-108

☐ 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

31 May 2023

Date of mailing of the international search report

09/06/2023

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

Eberhard, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			
Information on patent family members			International application No PCT/US2023/016176
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0166816	A1	13-09-2001	NONE

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,MC,ME,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,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,C
O,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,I
R,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW
,MX,MY,MZ,NA,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 メールマン・パウル

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 マーイ・ルーカス

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 リーツァウ・ラルス

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 ハイル・ホルガー

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

F ターム (参考) 4K030 AA11 AA13 AA14 AA16 AA17 AA18 AA24 BA06 BA12 BA20

CA04 CA12 FA01 FA10 HA01 JA05 JA06 JA09 JA10 JA11 LA15

4M104 BB04 BB13 BB16 BB18 DD43 DD45 DD47 HH13 HH16

5F058 BA09 BC03 BC09 BD02 BD05 BD10 BF04 BF29 BF30 BF37

BJ06