

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5290488号
(P5290488)

(45) 発行日 平成25年9月18日(2013.9.18)

(24) 登録日 平成25年6月14日(2013.6.14)

(51) Int.Cl.	F 1
C23C 16/42 (2006.01)	C23C 16/42
C23C 16/40 (2006.01)	C23C 16/40
H01L 21/316 (2006.01)	H01L 21/316 X

請求項の数 28 (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願2002-530823 (P2002-530823)
(86) (22) 出願日	平成13年9月28日 (2001.9.28)
(65) 公表番号	特表2004-527651 (P2004-527651A)
(43) 公表日	平成16年9月9日 (2004.9.9)
(86) 國際出願番号	PCT/US2001/030507
(87) 國際公開番号	W02002/027063
(87) 國際公開日	平成14年4月4日 (2002.4.4)
審査請求日	平成20年9月29日 (2008.9.29)
(31) 優先権主張番号	60/236,283
(32) 優先日	平成12年9月28日 (2000.9.28)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	60/253,917
(32) 優先日	平成12年11月29日 (2000.11.29)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	502072134 プレジデント アンド フェロウズ オブ ハーバード カレッジ President and Fellow s of Harvard Colle ge アメリカ合衆国、マサチューセッツ州 0 2138, ケンブリッジ, 17 クインシ ー ストリート
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100092624 弁理士 鶴田 準一
(74) 代理人	100087871 弁理士 福本 積

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】酸化物、ケイ酸塩及びリン酸塩の気相成長

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケイ素、酸素及び1種以上の金属を含む材料を形成するための方法であって、アルコキシシラノール及びアルコキシシランジオールのうちの一方の蒸気を金属化合物の1種以上のものの蒸気と一緒に反応させること、を含む材料形成方法。

【請求項 2】

ケイ素、酸素及び1種以上の金属を含む材料を形成するための方法であって、アルコキシシラノール及びアルコキシシランジオールのうちの一方の蒸気及び金属化合物の1種以上のものの蒸気に対して交互に基板を露出させて基板上に膜を形成すること、を含む材料形成方法。

10

【請求項 3】

化合物を基板上に膜として被着させる、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

シラノールが、下式

【化 1】

金属化合物が金属-窒素結合を含有する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項9】

金属化合物が次の化合物、すなわち、Al(N(SiMe₃)₂)₃、Al₂(NEt₂)₆、Al₂(NEtMe)₆、Al(NⁱPr₂)₃、Al₂(NMe₂)₆、Al(N(Et)CH₂CH₂NMe₂)(NMe₂)₂、As(NMe₂)₃、As(N(Me)(SiMe₃))₃、B(NMe₂)₃、B(NEt₂)₃、Ba(N(SiMe₃)₂)₂、Be(NMe₂)₂、Be(N(SiMe₃)₂)₂、Be(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₂、Bi(N(SiMe₃)₂)₃、Bi(N(Me)(SiMe₃))₃、Ca(N(SiMe₃)₂)₂、Cd(N(SiMe₃)₂)₂、Cd(NⁱBuSiMe₃)₂、Cd(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₂、Ce(N(SiMe₃)₂)₃、Ce(NⁱPr₂)₃、Co(N(SiBuMe₂)₂)₂、Co(N(SiEtMe₂)₂)₂、Co(N(SiMe₃)₂)₂、Co(N(SiMe₃)₂)₃、Co(N(SiPrMe₂)₂)₂、Cr(N(SiMe₃)₂)₃、Cr(NEt₂)₄、Cr(NⁱPr₂)₃、Cr(NMe₂)₄、Cu₄(N(SiMe₃)₂)₄、Er(N(SiMe₃)₂)₃、Eu(N(SiMe₃)₂)₃、Fe(N(SiBuMe₂)₂)₂、Fe(N(SiMe₃)₂)₂、Fe(N(SiMe₃)₂)₃、Ga(NMe₂)₃、Ga(NEt₂)₃、Ga(N(SiMe₃)₂)₃、Ga(NⁱBuSiMe₃)₃、Ga(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₃、Ga(N(Me)CH₂CH₂NMe₂)(NMe₂)₂、Gd(N(SiMe₃)₂)₃、Ge(N(SiMe₃)₂)₂、Ge(NEt₂)₄、Ge(NMe₂)₄、Ge(NⁱBu₂)₂、Ge(NⁱBuSiMe₃)₂、Ge(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₂、Hf(NEt₂)₄、Hf(NEtMe)₄、Hf(NMe₂)₄、Hg(N(SiMe₃)₂)₂、Ho(N(SiMe₃)₂)₃、In(N(SiMe₃)₂)₃、In(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₃、KN(SiHexMe₂)₂、KN(SiMe₃)₂、La(N(SiMe₃)₂)₃、La(NⁱBuSiMe₃)₃、La(NⁱPr₂)₃、La(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₃、LiN(SiEtMe₂)₂、LiN(SiMe₃)₂、Li(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)、Lu(N(SiMe₃)₂)₃、Mg(N(SiMe₃)₂)₂、Mg(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₂、Mn(N(SiBuMe₂)₂)₂、Mn(N(SiMe₃)₂)₂、Mn(N(SiMe₃)₂)₃、Mo(NⁱBuSiMe₃)₃、Mo₂(NEt₂)₆、Mo₂(NMe₂)₆、Mo(NEt₂)₄、Mo(NMe₂)₄、NaN(SiⁿBuMe₂)₂、NaN(SiMe₃)₂、Nb(N(SiMe₃)₂)₃、Nb(NEt₂)₄、Nb(NEt₂)₅、Nb(NMe₂)₅、Nd(N(SiMe₃)₂)₃、Nd(NⁱPr₂)₃、Ni(N(SiMe₃)₂)₂、Pb(N(SiMe₃)₂)₂、Pb(NⁱBuSiMe₃)₂、Pr(N(SiMe₃)₂)₃、Sb(NMe₂)₃、Sb(N(Me)(SiMe₃))₃、Sc(N(SiMe₃)₂)₃、SiH₂(NMe₂)₂、SiH(NMe₂)₃、Si(NMe₂)₄、Si(NHMe)₄、Si(NHn-Pr)₄、Si(NEt₂)₄、Si(NCO)₄、Sm(N(SiMe₃)₂)₃、Sn(N(SiMe₃)₂)₂、Sn(NEt₂)₄、Sn(NMe₂)₄、Sn(NⁱBu₂)₂、Sn(NⁱBu₂)₃、Sn(NⁱBuSiMe₃)₂、Sn(NⁱBuSiMe₃)₃、Sn(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₂、Sr(N(SiMe₃)₂)₂、Ta(NEt₂)₄、Ta(NMe₂)₅、Ta(NⁱBu)(NEt₂)₃、Ta(NEt)(NEt₂)₃、Tb(N(SiMe₃)₂)₃、Th(NEt₂)₄、Th(NPr₂)₄、Ti(N(SiMe₃)₂)₃、Ti(NEt₂)₄、Ti(NⁱPr₂)₃、Ti(NⁱPr₂)₄、Ti(NMe₂)₄、T1(N(SiMe₃)₂)₃、U(N(SiMe₃)₂)₃、U(NEt₂)₄、U(NPr₂)₄、V(N(SiMe₃)₂)₃、V(NEt₂)₄、V(NMe₂)₄、V(O)(NMe₂)₃、W₂(NEt₂)₆、W₂(NMeEt)₆、W₂(NMe₂)₆、W(NⁱBu)₂(NHⁱBu)₂、W(NⁱBu)₂(NEtMe)₂、W(NⁱBu)₂(NMe₂)₂、Y(N(SiMe₃)₂)₃、Y(NⁱPr₂)₃、Y(NⁱBuSiMe₃)₃、Y(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₃、Yb(N(SiMe₃)₂)₃、Yb(NⁱPr₂)₃、Zn(N(SiMe₃)₂)₂、Zn(NⁱBu₂)₂、Zn(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₂、Zr(NEt₂)₄、Zr(NEtMe)₄、Zr(NⁱPr₂)₄、及びZr(NMe₂)₄、から選択される、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

金属化合物が次の化合物、すなわち、AlMe₃、Ba(n-PrMe₄Cp)₂、Ba(ⁱPr₄Cp)₂、Ba(Me₅Cp)₂、BeEt₂、BiMe₃、Ca(ⁱPr₄Cp)₂、Ca(Me₅Cp)₂、CdMe₂、CeCp₃、Ce(ⁱPrCp)₃、Ce(Me₄Cp)₃、CoCp₂、CoCp(CO)₂、Co(CO)₃NO、CrCp₂、Cr(Me₅Cp)₂、Cr(ⁱPrCp)₂、Cr(EtBz)₂、CuCpEt₃、Er(Cp)₃、Er(ⁱPrCp)₃、Er(BuCp)₃、Eu(Me₄Cp)₃、FeCp(Me₂NCH₂Cp)、FeCp(ⁱBuCp)、GaMe₃、GdCp₃、Gd(ⁱPrCp)₃、InCp₃、In(Me₅Cp)₃、InMe₃、Ir(MeCp)(1,5-COD)、La(ⁱPrCp)₃、LaCp₃、LaCp₃(NCCH₃)₂、La(Me₂NC₂H₄Cp)₃、Mg(PrCp)₂、Mg(EtCp)₂、MgCp₂、MnCp₂、Mn(EtCp)₂、Mn(Me₅Cp)₂、Mo(EtBz)₂、NdCp₃、Nd(ⁱPrCp)₃、Ni(PF₃)₄、PrCp₃、Pr(ⁱPrCp)₃、SbEt₃、ScCp₃、SmCp₃、Sm(ⁱPrCp)₃、Sr(ⁱPr₄Cp)₂、Sr(Me₅Cp)₂、TmCp₃、Tm(ⁱPrCp)₃、TlCp、VCp₂、V(EtCp)₂、W(ⁱPrCp)₂H₂、YCp₃、Y(MeCp)₃、Y(ⁿPrCp)₃、Y(BuCp)₃、YbCp₃、Yb(ⁱPrCp)₃、ZnEt₂、ZnMe₂、ZrCp₂Me₂、及びZr(ⁱBuCp)₂Me₂（これらの式中、Cpはシクロペンタジエニドの略号であり、Me₅Cpはペンタメチルシクロペンタジエニドを表わし、ⁱPrCpはイソプロピルシクロペンタジエニドを表わし、ⁱPrMe₄Cpはイソプロピルテトラメチルシクロペンタジエニドの略であり、ⁱPr₄Cpはテトライソプロピルシクロペンタジエニドの略であり、EtCpはエチルシクロペンタジエニドの略であり、PrCpはプロピルシクロペンタジエニドの略であり、BuCpはブチルシクロペンタジエニドの略であり、Bzはベンゼニド）

10

20

30

40

50

、E t B z はエチルベンゼニドの異性体の混合物、1, 5 - C O D は1, 5 - シクロオクタジエニドの略である)、から選択される、請求項1または2に記載の方法。

【請求項11】

金属化合物が次の化合物、すなわち、Al₂Et₃(O-sec-Bu)₃、B(OMe)₃、Hf(O^tBu)₄、Nb(OT₂)₅、Ta(OEt)₅、Ti(O^tPr)₄、Y(OCMe₂CH₂NMe₂)₃、及びZr(O^tBu)₄、から選択される、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項12】

リン、酸素及び1種以上の金属を含む材料を形成するための方法であって、
ビス(アルキル)ホスフェートの蒸気を金属化合物の1種以上のものの蒸気と反応させること、
を含む材料形成方法。
10

【請求項13】

リン、酸素及び1種以上の金属を含む材料を形成するための方法であって、
ビス(アルキル)ホスフェートの蒸気と金属化合物の1種以上のものの蒸気とに対して
交互に基板を露出させて基板上に膜を形成すること、
を含む材料形成方法。

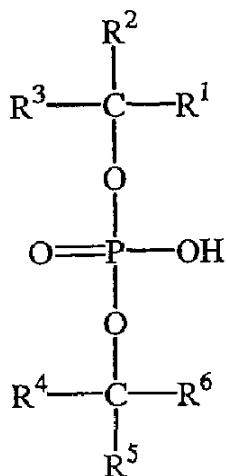
【請求項14】

リン、酸素及び1種以上の金属を含む材料を基板上に膜として被着させる、請求項12
に記載の方法。

【請求項15】

ビス(アルキル)ホスフェートが、下式

【化3】



20

30

40

を有し、式中Rⁿが水素、アルキル基、フルオロアルキル基又はその他の原子もしくは基
により置換されたアルキル基であり、RⁿがR¹からR⁶基のうちのいずれか1つであり、
Rⁿが同一の又は異なるものである、請求項12又は13に記載の方法。

【請求項16】

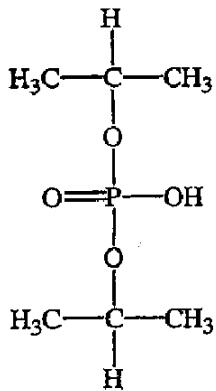
Rⁿ基が1~4個の炭素を含有し、同一の又は異なるものであることができる、請求項
15に記載の方法。

【請求項17】

R¹、R³、R⁴及びR⁶基がメチル基であり、R²及びR⁵基が水素であり、化合物が下式

【化4】

50



10

を有する、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

金属化合物が金属 - 窒素結合を含有する、請求項 1 2 又は 1 3 に記載の方法。

20

【請求項 1 9】

金属化合物が次の化合物、すなわち、Al(N(SiMe₃)₂)₃、Al₂(NEt₂)₆、Al₂(NEtMe)₆、Al(NⁱPr₂)₃、Al₂(NMe₂)₆、Al(N(Et)CH₂CH₂NMe₂)(NMe₂)₂、As(NMe₂)₃、As(N(Me)(SiMe₃))₃、B(NMe₂)₃、B(NEt₂)₃、Ba(N(SiMe₃)₂)₂、Be(NMe₂)₂、Be(N(SiMe₃)₂)₂、Be(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₂、Bi(N(SiMe₃)₂)₃、Bi(N(Me)(SiMe₃))₃、Ca(N(SiMe₃)₂)₂、Cd(N(SiMe₃)₂)₂、Cd(NⁱBuSiMe₃)₂、Cd(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₂、Ce(N(SiMe₃)₂)₃、Ce(NⁱPr₂)₃、Co(N(SiBuMe₂)₂)₂、Co(N(SiMe₃)₂)₂、Co(N(SiMe₃)₂)₃、Co(N(SiPrMe₂)₂)₂、Cr(N(SiMe₃)₂)₃、Cr(NEt₂)₄、Cr(NⁱPr₂)₃、Cr(NMe₂)₄、Cu₄(N(SiMe₃)₂)₄、Er(N(SiMe₃)₂)₃、Eu(N(SiMe₃)₂)₃、Fe(N(SiBuMe₂)₂)₂、Fe(N(SiMe₃)₂)₂、Fe(N(SiMe₃)₂)₃、Ga(NMe₂)₃、Ga(NEt₂)₃、Ga(N(SiMe₃)₂)₃、Ga(NⁱBuSiMe₃)₃、Ga(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₃、Ga(N(Me)CH₂CH₂NMe₂)(NMe₂)₂、Gd(N(SiMe₃)₂)₃、Ge(N(SiMe₃)₂)₂、Ge(NEt₂)₄、Ge(NMe₂)₄、Ge(NⁱBu₂)₂、Ge(NⁱBuSiMe₃)₂、Ge(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₂、Hf(NEt₂)₄、Hf(NEtMe)₄、Hf(NMe₂)₄、Hg(N(SiMe₃)₂)₂、Ho(N(SiMe₃)₂)₃、In(N(SiMe₃)₂)₃、In(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₃、KN(SiHexMe₂)₂、KN(SiMe₃)₂、La(N(SiMe₃)₂)₃、La(NⁱBuSiMe₃)₃、La(NⁱPr₂)₃、La(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₃、LiN(SiEtMe₂)₂、LiN(SiMe₃)₂、Li(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)、Lu(N(SiMe₃)₂)₃、Mg(N(SiMe₃)₂)₂、Mg(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₂、Mn(N(SiBuMe₂)₂)₂、Mn(N(SiMe₃)₂)₂、Mn(N(SiMe₃)₂)₃、Mo(NⁱBuSiMe₃)₃、Mo₂(NEt₂)₆、Mo₂(NMe₂)₆、Mo(NEt₂)₄、Mo(NMe₂)₄、NaN(SiⁱBuMe₂)₂、NaN(SiMe₃)₂、Nb(N(SiMe₃)₂)₃、Nb(NEt₂)₄、Nb(NEt₂)₅、Nb(NMe₂)₅、Nd(N(SiMe₃)₂)₃、Nd(NⁱPr₂)₃、Ni(N(SiMe₃)₂)₂、Pb(N(SiMe₃)₂)₂、Pb(NⁱBuSiMe₃)₂、Pr(N(SiMe₃)₂)₃、Sb(NMe₂)₃、Sb(N(Me)(SiMe₃))₃、Sc(N(SiMe₃)₂)₃、SiH₂(NMe₂)₂、SiH(NMe₂)₃、Si(NMe₂)₄、Si(NHMe)₄、Si(NHn-Pr)₄、Si(NEt₂)₄、Si(NCO)₄、Sm(N(SiMe₃)₂)₃、Sn(N(SiMe₃)₂)₂、Sn(NEt₂)₄、Sn(NMe₂)₄、Sn(NⁱBu₂)₂、Sn(NⁱBu₂)₃、Sn(NⁱBuSiMe₃)₂、Sn(NⁱBuSiMe₃)₃、Sn(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₂、Sr(N(SiMe₃)₂)₂、Ta(NEt₂)₄、Ta(NMe₂)₅、Ta(NⁱBu)(NEt₂)₃、Ta(NEt)(NEt₂)₃、Tb(N(SiMe₃)₂)₃、Th(NEt₂)₄、Th(NPr₂)₄、Ti(N(SiMe₃)₂)₃、Ti(NEt₂)₄、Ti(NⁱPr₂)₃、Ti(NⁱPr₂)₄、Ti(NMe₂)₄、Tl(N(SiMe₃)₂)₃、U(N(SiMe₃)₂)₃、U(NEt₂)₄、U(NPr₂)₄、V(N(SiMe₃)₂)₃、V(NEt₂)₄、V(NMe₂)₄、V(O)(NMe₂)₃、W₂(NEt₂)₆、W₂(NMeEt)₆、W₂(NMe₂)₆、W(NⁱBu)₂(NHⁱBu)₂、W(NⁱBu)₂(NEtMe)₂、W(NⁱBu)₂(NMe₂)₂、Y(N(SiMe₃)₂)₃、Y(NⁱPr₂)₃、Y(NⁱBuSiMe₃)₃、Y(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₃、Yb(N(SiMe₃)₂)₃、Yb(NⁱPr₂)₃、Zn(N(SiMe₃)₂)₂、Zn(NⁱBu₂)₂、Zn(2,2,6,6-テトラメチルピペリ

40

50

ジド)₂、Zr(NEt₂)₄、Zr(NEtMe)₄、Zr(NⁱPr₂)₄、及びZr(NMe₂)₄、から選択される、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

金属化合物が次の化合物、すなわち、AlMe₃、Ba(n-PrMe₄Cp)₂、Ba(ⁱPr₄Cp)₂、Ba(Me₅Cp)₂、BeEt₂、BiMe₃、Ca(ⁱPr₄Cp)₂、Ca(Me₅Cp)₂、CdMe₂、CeCp₃、Ce(ⁱPrCp)₃、Ce(Me₄Cp)₃、CoCp₂、CoCp(CO)₂、Co(CO)₃NO、CrCp₂、Cr(Me₅Cp)₂、Cr(ⁱPrCp)₂、Cr(EtBz)₂、CuCpPEt₃、Er(Cp)₃、Er(ⁱPrCp)₃、Er(BuCp)₃、Eu(Me₄Cp)₃、FeCp(Me₂NCH₂Cp)、FeCp(ⁱBuCp)、GaMe₃、GdCp₃、Gd(ⁱPrCp)₃、InCp₃、In(Me₅Cp)₃、InMe₃、Ir(MeCp)(1,5-COD)、La(ⁱPrCp)₃、LaCp₃、LaCp₃(NCCH₃)₂、La(Me₂NC₂H₄Cp)₃、Mg(PrCp)₂、Mg(EtCp)₂、MgCp₂、MnCp₂、Mn(EtCp)₂、Mn(Me₅Cp)₂、Mo(EtBz)₂、NdCp₃、Nd(ⁱPrCp)₃、Ni(PF₃)₄、PrCp₃、Pr(ⁱPrCp)₃、SbEt₃、ScCp₃、SmCp₃、Sm(ⁱPrCp)₃、Sr(ⁱPr₄Cp)₂、Sr(Me₅Cp)₂、TmCp₃、Tm(ⁱPrCp)₃、TlCp、VCp₂、V(EtCp)₂、W(ⁱPrCp)₂H₂、YCp₃、Y(MeCp)₃、Y(ⁿPrCp)₃、Y(BuCp)₃、YbCp₃、Yb(ⁱPrCp)₃、ZnEt₂、ZnMe₂、ZrCp₂Me₂、及びZr(ⁱBuCp)₂Me₂（これらの式中、Cpはシクロペンタジエニドの略号であり、Me₅Cpはペンタメチルシクロペンタジエニドを表わし、ⁱPrCpはイソプロピルシクロペンタジエニドを表わし、ⁱPrMe₄Cpはイソプロピルテトラメチルシクロペンタジエニドの略であり、ⁱPr₄Cpはテトライソプロピルシクロペンタジエニドの略であり、EtCpはエチルシクロペンタジエニドの略であり、PrCpはプロピルシクロペンタジエニドの略であり、ⁱPrCpはイソプロピルシクロペンタジエニドの略であり、BuCpはブチルシクロペンタジエニドの略であり、Bzはベンゼニド、EtBzはエチルベンゼニドの異性体の混合物、1,5-CODは1,5-シクロオクタジエニドの略である）、から選択される、請求項12または13に記載の方法。

【請求項21】

金属化合物が次の化合物、すなわち、Al₂Et₃(O-sec-Bu)₃、B(OMe)₃、Hf(O^tBu)₄、Nb(OT)₅、Ta(OT)₅、Ti(OⁱPr)₄、Y(OCMe₂CH₂NMe₂)₃、及びZr(O^tBu)₄、から選択される、請求項13又は14に記載の方法。

【請求項22】

酸素を含む材料を形成するための方法であって、
1種以上のアレーン水和物の蒸気及び1種以上の金属化合物の蒸気に対して基板を露出させて金属酸化物を形成すること、
を含む材料形成方法。

【請求項23】

アレーン水和物が、ベンゼン水和物、ナフタレン水和物、置換されたベンゼン水和物又は置換されたナフタレン水和物である、請求項22に記載の方法。

【請求項24】

金属酸化物を形成するための方法であって、
ジアルキルアミド、ジシリルアミド及び（アルキル）（シリル）アミド部分からなる群から選ばれるアミド基を有する1種以上の金属アミドの蒸気に対し、そして次に水又はアルコールの蒸気に対して交互に加熱表面を露出させること、
を含む金属酸化物形成方法。

【請求項25】

アルコールがアレーン水和物である、請求項24に記載の方法。

【請求項26】

単数又は複数種の金属アミドが次の化合物、すなわち、Al(N(SiMe₃)₂)₃、Al₂(NEt₂)₆、Al₂(NEtMe)₆、Al(NⁱPr₂)₃、Al₂(NMe₂)₆、Al(N(Et)CH₂CH₂NMe₂)(NMe₂)₂、As(NMe₂)(SiMe₃)₃、B(NMe₂)₃、B(NEt₂)₃、Ba(N(SiMe₃)₂)₂、Be(NMe₂)₂、Be(N(SiMe₃)₂)₂、Be(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₂、Bi(N(SiMe₃)₂)₃、Bi(N(Me)(SiMe₃)₂)₃、Ca(N(SiMe₃)₂)₂、Cd(N(SiMe₃)₂)₂、Cd(N^tBuSiMe₃)₂、Cd(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₂、Ce(N(SiMe₃)₂)₃、Ce(NⁱPr₂)₃、Co(N(SiBuMe₂)₂)₂、Co(N(SiEtMe₂)₂)₂、Co(N(SiMe₃)₂)₂、Co(N(SiMe₃)₂)₃、Co(N(SiPrMe₂)₂)₂、Cr(N(SiMe₃)₂)₃、Cr(NEt₂)₄、Cr(NⁱPr₂)₃、Cr(NMe₂)₄、Cu₄(N(SiMe₃)₂)₄、Er(N(SiMe₃)₂)₃、Eu(N(SiMe₃)₂)₃、Fe(N(SiBuMe₂)₂)₂、Fe(N(SiMe₃)₂)₂

10

20

30

40

50

、Fe(N(SiMe₃)₂)₃、Ga(NMe₂)₃、Ga(NEt₂)₃、Ga(N(SiMe₃)₂)₃、Ga(N^tBuSiMe₃)₃、Ga(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₃、Ga(N(Me)CH₂CH₂NMe₂)(NMe₂)₂、Gd(N(SiMe₃)₂)₃、Ge(N(SiMe₃)₂)₂、Ge(NEt₂)₄、Ge(NMe₂)₄、Ge(N^tBu₂)₂、Ge(N^tBuSiMe₃)₂、Ge(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₂、Hf(NEt₂)₄、Hf(NEtMe)₄、Hf(NMe₂)₄、Hg(N(SiMe₃)₂)₂、Ho(N(SiMe₃)₂)₃、In(N(SiMe₃)₂)₃、In(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₃、KN(SiHexMe₂)₂、KN(SiMe₃)₂、La(N(SiMe₃)₂)₃、La(N^tBuSiMe₃)₃、La(N^tPr₂)₃、La(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₃、LiN(SiEtMe₂)₂、LiN(SiMe₃)₂、Li(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)、Lu(N(SiMe₃)₂)₃、Mg(N(SiMe₃)₂)₂、Mg(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₂、Mn(N(SiBuMe₂)₂)₂、Mn(N(SiMe₃)₂)₂、Mn(N(SiMe₃)₂)₃、Mo(N^tBuSiMe₃)₃、Mo₂(NEt₂)₆、Mo₂(NMe₂)₆、Mo(NEt₂)₄、Mo(NMe₂)₄、NaN(SiⁿBuMe₂)₂、NaN(SiMe₃)₂、Nb(N(SiMe₃)₂)₃、Nb(NEt₂)₄、Nb(NEt₂)₅、Nb(NMe₂)₅、Nd(N(SiMe₃)₂)₃、Nd(N^tPr₂)₃、Ni(N(SiMe₃)₂)₂、Pb(N(SiMe₃)₂)₂、Pb(N^tBuSiMe₃)₂、Pr(N(SiMe₃)₂)₃、Sb(NMe₂)₃、Sb(N(Me)(SiMe₃))₃、Sc(N(SiMe₃)₂)₃、SiH₂(NMe₂)₂、SiH(NMe₂)₃、Si(NMe₂)₄、Si(NHMe)₄、Si(NHn-Pr)₄、Si(NEt₂)₄、Si(NCO)₄、Sm(N(SiMe₃)₂)₃、Sn(N(SiMe₃)₂)₂、Sn(NEt₂)₄、Sn(NMe₂)₄、Sn(N^tBu₂)₂、Sn(N^tBu₂)₃、Sn(N^tBuSiMe₃)₂、Sn(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₂、Sr(N(SiMe₃)₂)₂、Ta(NEt₂)₄、Ta(NMe₂)₅、Ta(N^tBu)(NEt₂)₃、Ta(NEt)(NEt₂)₃、Tb(N(SiMe₃)₂)₃、Th(NEt₂)₄、Th(NPr₂)₄、Ti(N(SiMe₃)₂)₃、Ti(NEt₂)₄、Ti(N^tPr₂)₃、Ti(N^tPr₂)₄、Ti(NMe₂)₄、T1(N(SiMe₃)₂)₃、U(N(SiMe₃)₂)₃、U(NEt₂)₄、U(NPr₂)₄、V(N(SiMe₃)₂)₃、V(NEt₂)₄、V(NMe₂)₄、V(O)(NMe₂)₃、W₂(NEt₂)₆、W₂(NMeEt)₆、W₂(NMe₂)₆、W(N^tBu)₂(NH^tBu)₂、W(N^tBu)₂(NEtMe)₂、W(N^tBu₂)(NMe₂)₂、Y(N(SiMe₃)₂)₃、Y(N^tPr₂)₃、Y(N^tBuSiMe₃)₃、Y(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₃、Yb(N(SiMe₃)₂)₃、Yb(N^tPr₂)₃、Zn(N(SiMe₃)₂)₂、Zn(N^tBu₂)₂、Zn(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)₂、Zr(NEt₂)₄、Zr(NEtMe)₄、Zr(N^tPr₂)₄、及びZr(NMe₂)₄、から選ばれる、請求項24に記載の方法。

【請求項27】

酸素及び1種以上の金属を含む材料を形成するための方法であって、

1種以上の有機金属化合物の蒸気に対し、そして次にアレン水和物の蒸気に対して交互に表面を露出させること、
を含む材料形成方法。

【請求項28】

有機金属化合物が次の化合物、すなわち、AlMe₃、Ba(n-PrMe₄Cp)₂、Ba(^tPr₄Cp)₂、Ba(Me₅Cp)₂、BeEt₂、BiMe₃、Ca(^tPr₄Cp)₂、Ca(Me₅Cp)₂、CdMe₂、CeCp₃、Ce(^tPrCp)₃、Ce(Me₄Cp)₃、CoCp₂、CoCp(CO)₂、Co(CO)₃NO、CrCp₂、Cr(Me₅Cp)₂、Cr(^tPrCp)₂、Cr(EtBz)₂、CuCp、PEt₃、Er(Cp)₃、Er(^tPrCp)₃、Er(BuCp)₃、Eu(Me₄Cp)₃、FeCp(Me₂NCH₂Cp)、FeCp(^tBuCp)、GaMe₃、GdCp₃、Gd(^tPrCp)₃、InCp₃、In(Me₅Cp)₃、InMe₃、Ir(MeCp)(1,5-COD)、La(^tPrCp)₃、LaCp₃、LaCp₃(NCCH₃)₂、La(Me₂NC₂H₄Cp)₃、Mg(PrCp)₂、Mg(EtCp)₂、MgCp₂、MnCp₂、Mn(EtCp)₂、Mn(Me₅Cp)₂、Mo(EtBz)₂、NdCp₃、Nd(^tPrCp)₃、Ni(PF₃)₄、PrCp₃、Pr(^tPrCp)₃、SbEt₃、ScCp₃、Sm(^tPrCp)₃、Sr(^tPr₄Cp)₂、Sr(Me₅Cp)₂、TmCp₃、Tm(^tPrCp)₃、TICp、VCp₂、V(EtCp)₂、W(^tPrCp)₂H₂、YCp₃、Y(MeCp)₃、Y(ⁿPrCp)₃、Y(BuCp)₃、YbCp₃、Yb(^tPrCp)₃、ZnEt₂、ZnMe₂、ZrCp₂Me₂、及びZr(^tBuCp)₂Me₂（これらの式中、Cpはシクロペンタジエニドの略号であり、Me₅Cpはペンタメチルシクロペンタジエニドを表わし、^tPrCpはイソプロピルシクロペンタジエニドを表わし、^tPrMe₄Cpはイソプロピルテトラメチルシクロペンタジエニドの略であり、^tPr₄Cpはテトライソプロピルシクロペンタジエニドの略であり、EtCpはエチルシクロペンタジエニドの略であり、PrCpはイソプロピルシクロペンタジエニドの略であり、BuCpはブチルシクロペンタジエニドの略であり、Bzはベンゼニド、EtBzはエチルベンゼニドの異性体の混合物、1,5-CODは1,5-シクロオクタジエニドの略である）、から選ばれる、請求項27に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

10

20

30

40

50

本発明は、化学気相成長 (CVD) 及び原子層堆積 (ALD) といったような薄膜被着プロセスにおいて使用するための新規の薬剤に関する。これらの薬剤は、一般に金属酸化物、ケイ酸塩又は金属リン酸塩或いは二酸化ケイ素と呼ばれる、金属及び / 又は酸素を伴うケイ素及び / 又はリンを含有する材料の被着のために使用することができる。

【 0 0 0 2 】

関連技術の説明

化学気相成長 (CVD) は、蒸気相内の反応物からコーティング又は粉末といったような固体材料を形成するための広く使用されている方法である。 CVD 法の広範な概説が最近「非金属の CVD 」, W.S.Rees, Jr., Editor, VCH Publishers, Weinheim, Germany, 1996, 「化合物半導体の CVD 」, A. C. Jones and P. O'Brien, VCH, 1996, 及び「金属 CVD の化学」, T. Kodas and M. Hampden-Smith, Editors, VCH, 1994 に示された。

【 0 0 0 3 】

CVD 法では、反応物蒸気又は蒸気混合物を、上に薄膜が被着される加熱された表面と接触させる。 CVD の関連形態においては、2つの反応物蒸気が交互に加熱表面に露出される。この形態の CVD は往々にして、原子層堆積 (ALD) と呼ばれる。適切な反応物について、 ALD は、混合蒸気を用いた CVD に比べ改善されたステップカバレッジと厚み均質性を提供することができる。 ALD の概説については、 Applied Surface Science, Vol.112, p223-230 (1997) 中の Mikko Ritala による論文を参照のこと。

【 0 0 0 4 】

金属ケイ酸塩のコーティングには、数多くの利用分野又は潜在的な利用分野がある。例えば、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム又はランタンのケイ酸塩が、シリコン半導体技術におけるゲート絶縁膜の二酸化ケイ素に対する潜在的代替物として考えられつつある。例えば A. Kingon et al., Nature, Vol. 406, p 1032 - 1038 (2000) を参照。 Science (Vol. 288, p 319 - 321 (2000)) では、 Ritala らが、ケイ酸ジルコニウムを含めた金属ケイ酸塩を生産するために金属塩化物及びシリコンアルコキシドの逐次的 ALD 反応を使用することについて報告している。しかしながら、この反応は、残留塩素を含有する膜を被着させ、このことは、膜の特性あるいは基板又はその後のコーティングへのその付着力にとっても有害になりかねない。前駆体中の塩素も、同様に、金属基板又は被着に用いられる装置を腐食しかねない。かくして、金属ケイ酸塩又は酸化物の CVD 又は ALD のための塩素を含まない前駆体を得ることが有利となろう。

【 0 0 0 5 】

二酸化ケイ素の ALD は、 Klaus らの米国特許第 6 0 9 0 4 4 2 号明細書 (2000) によって達成されたが、被着速度は非常に低く、基板温度は室温近くの値に制限されている。

【 0 0 0 6 】

リン酸リチウムは、リチウム電池におけるリチウムイオン導体として現在関心を集めている材料である。現在、リン酸リチウムの CVD 又は ALD 用の既知の方法は存在しない。

【 0 0 0 7 】

発明の概要

本発明の主たる特徴には、金属ケイ酸塩、リン酸塩又は酸化物の CVD 又は ALD 用に適合された反応性をもつ揮発性の化学的前駆体が含まれる。

【 0 0 0 8 】

これらの化学的前駆体の 1 つの利点は、それらが塩素を含有せず、金属ケイ酸塩、リン酸塩又は酸化物の CVD 又は ALD 用の処理の際に塩素残留物を残さないという点にある。

【 0 0 0 9 】

本発明の関連する特徴は、シリコン基板と被着された金属ケイ酸塩の間に鮮明な界面を

10

20

30

40

50

生成する条件下での金属ケイ酸塩の被着にある。

【0010】

この方法の利点は、基板の加熱された表面への送給前に全ての反応物を均質に混合できるCVD法による金属ケイ酸塩又はリン酸塩を含有する材料の被着を可能にするという点にある。

【0011】

この方法の付加的な利点は、反応物の濃度及び反応装置内部の基板の位置といったような一定範囲の条件全体にわたる比較的固定された金属対ケイ素比での金属ケイ酸塩又はリン酸塩の気相成長にある。

【0012】

本発明のもう1つの利点は、狭い孔、トレンチ又はその他の構造を伴う基板全体にわたりコンフォーマルコーティングを行なうその能力にある。この能力は一般に、優れたステップカバレッジとして知られている。

【0013】

本発明のもう1つの特徴は、リン酸リチウムを含む材料の調製にある。

【0014】

本発明の1つの利点は、反応物が安定しており、比較的危険性が無いという点にある。

【0015】

本発明のもう1つの特徴には、金属酸化物又は金属酸化物の混合物のための化学気相成長又は原子層堆積法が含まれている。

【0016】

本発明のさらなる特徴には、二酸化ケイ素の原子層堆積のための方法が含まれる。

【0017】

本発明の1つの特別な特徴には、マイクロエレクトロニクスデバイスにおいてゲート絶縁膜又はトレンチキャパシタとして使用される高い誘電率をもつ、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム及び/又はランタンの酸化物又はケイ酸塩を被着させるための方法が含まれる。

【0018】

本発明のもう1つの特別な特徴には、プレーナ形導波体及びマルチプレクサ/デマルチプレクサにおけるような、また光学干渉フィルタにおけるような、有用な光学特性をもつ二酸化ケイ素又は金属ケイ酸塩の被着のための方法が含まれる。

【0019】

本発明の付加的な特徴には、電池又はエレクトロクロミックデバイスでセパレータとして使用するためのリチウムの急速な拡散を可能にするリン酸リチウムコーティングを被着する方法が含まれる。

【0020】

本発明のその他の特徴及び利点は、本発明を読むことにより当業者にとって明白になることであろう。

【0021】

本発明の1つの側面においては、アルコキシシラノールの蒸気を、金属又はメタロイドアルキルアミド、アルキル又はシクロペンタジエニルといったような適切な反応性をもつ金属又はメタロイド化合物の蒸気と反応させて、金属ケイ酸塩を形成する。この反応は、膜を形成するようなやり方で実施することができる。

【0022】

少なくとも一部の態様において、トリス(アルコキシ)シラノール化合物は、下記一般式1を有し、式中、Rⁿは水素、アルキル基、フルオロアルキル基又は、その他の原子又は基で置換されたアルキル基を表し、好ましくは当該化合物の揮発性を高めるように選択され、Rⁿは、R¹～Rⁿのうちのいずれか1つである。Rⁿは、同一又は互いに異なるものでよい。

【0023】

10

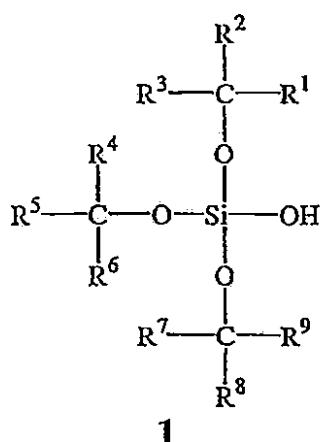
20

30

40

50

【化6】



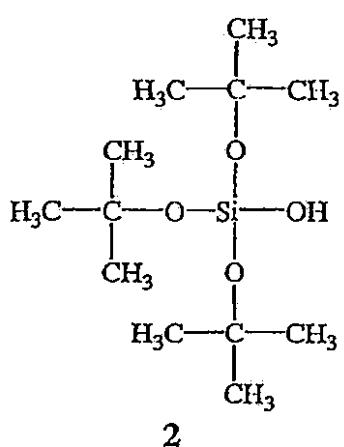
【0024】

少なくとも一部の態様において、上記のものから $(^t\text{BuO})_3\text{SiOH}$ としてさらに簡潔に書くことのできるきわめて好ましい化合物のトリス(tert-ブトキシ)シラノール2が得られるとすれば、上述の一般式1のRⁿの各々についてメチル基が選択される。

20

【0025】

【化7】



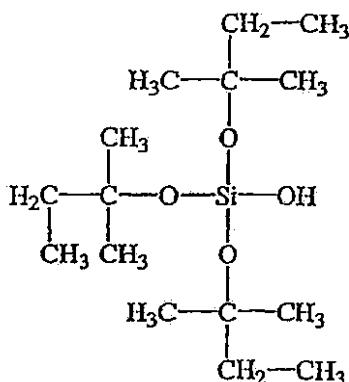
【0026】

本発明のもう1つの化合物は、 $(^t\text{AmO})_3\text{SiOH}$ としてさらに簡潔に書くことのできる、トリス(tert-アミルオキシ)シラノール3としても知られるトリス(tert-ペンチルオキシ)シラノールである。

40

【0027】

【化8】



10

3

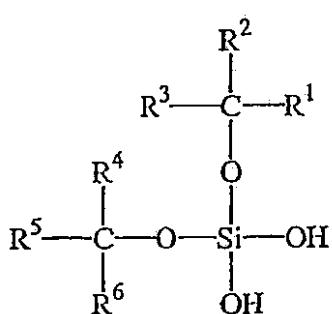
【0028】

本発明の少なくとも一部の態様においては、 $(^t\text{BuO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ といったようなジ(アルコキシ)シランジオールも同様に使用することができるが、少なくとも一部の利用分野においては、それらは、トリス(アルコキシ)シラノール化合物よりも安定性が低い。一般式4をもつジ(アルコキシ)シランジオール化合物を本発明に従って使用してもよく、この場合 R^n は、好ましくは揮発性及び安定性を増強するように選択される、水素、アルキル基、フルオロアルキル基又はその他の原子又は基により置換されたアルキル基を表わし、あらゆる R^n について同一であっても異なるものであってもよく、そして R^n は $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ のいずれかであり、同一又は異なるものでよい。

20

【0029】

【化9】



30

4

40

【0030】

少なくとも一部の態様においては、一般式1についての又は一般式4についての $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、水素、メチル、エチル、*n*-プロピル及びイソプロピル基から成る群から選択され得る。

【0031】

以上の化合物においては、上記一般式についてのアルキル基 $\text{R}^1 \sim \text{R}^9$ 又は一般式4についての $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ が、例えばアリール、アルケニル又はアルキニル基といった何らかの不飽和度をもつ炭化水素でありうるということも理解される。

【0032】

50

少なくとも一部の態様においては、金属化合物には、シラノール中でわずかに酸性のプロトンと容易に反応するものが含まれる。これらの酸性プロトンは、シラノール中で酸素に直接結合したものである。これらの酸性プロトンと一般に反応する金属化合物には、大部分の金属アルキル及びその他の有機金属化合物、金属アルキルアミド及び一部の金属アルコキシドが含まれる。いずれかの特定の化合物の反応性は、それをアルコキシシラノールと混合し、この混合物を核磁気共鳴(NMR)といった技術により生成物について分析することによって、容易に確認できる。発明者らは、水と反応することがわかっている化合物も一般にアルコキシシラノールと反応するということを発見した。

【0033】

発明者らは同様に、被着された金属ケイ酸塩の化学量論量が制御できることをも発見した。ケイ素/金属比は、シラノールの一部又は全てを水又はアルコールで置き換えることによって減少させることができる。逆に、ケイ素/金属比は、ケイ素アミド又はシリレンといった適切な反応性をもつケイ素含有化合物により金属供給源の一部又は全てを置き換えることによって増大させることができる。これらの方法によって、被着された材料の組成を、純粋金属酸化物から純粋二酸化ケイ素までの任意の組成又はその間の任意の所望のケイ素/金属比となるように選択することができる。化学量論量は、1回の被着の進行中でさえ変動させることができる。例えば、シリコン半導体デバイスのためのゲート絶縁膜の被着においては、界面の電気特性を改善するためにシリコン表面に近いシリコン富有層から被着を開始し、その後より高い誘電率をもつ金属富有層を続けることが望ましいことがある。

10

【0034】

本発明のもう1つの側面においては、ビス(アルキル)ホスフェートの蒸気を、金属アルキルアミド、金属アルキル、金属シクロペンタジエニド又は金属アルコキシドといった反応性金属化合物の蒸気と反応させて、金属リン酸塩を形成する。この反応は、膜を形成するやり方で実施できる。

20

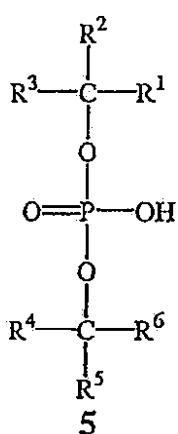
【0035】

本発明の少なくとも一部の態様においては、リン含有前駆体は、ビス(アルキル)ホスフェート5を包含し、ここではRⁿは水素、アルキル基、フルオロアルキル基又は、他の原子又は基で置換されたアルキル基を表わし、RⁿはR¹~R⁶のうちのいずれかであり得る。Rⁿは、同一の又は互いに異なるものでよい。

30

【0036】

【化10】



40

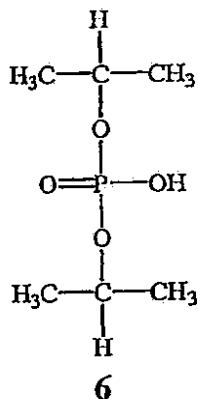
【0037】

少なくとも1つの態様において、リン前駆体は、式6によって表わされるジイソプロピルホスフェートである。

50

【0038】

【化11】



【0039】

金属リン酸塩の化学量論量を制御することも可能である。リン／金属比は、水又はアルコールでビス(アルキル)ホスフェートの一部又は全てを置き換えることによって低減させることができる。逆に、リン／金属比は、適切な反応性をもつリン供給源により金属供給源の一部又は全てを置き換えることによって増大させることができる。これら的方法によって、被着された材料の組成を、純粋金属酸化物から純粋リン酸化物まで又は任意の所望のリン／金属比に変動させることができる。

【0040】

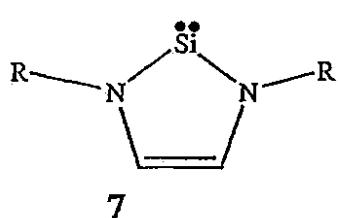
少なくとも一部の態様においては、一般式5についてのR¹～R⁶基は、水素、メチル、エチル、n-プロピル又はイソプロピル基から成る群から選択可能である。上述の化合物においては、一般式1についてのアルキル基R¹～R⁹又は、一般式4についてのR¹～R⁶が、例えばアリール、アルケニル又はアルキニル基といった何らかの不飽和度をもつ炭化水素であってよいということも理解される。

【0041】

本発明のもう1つの側面において、ケイ素を含む材料を調製するための方法は、アルコキシラノール、アルコキシランジオール及びシリレンから成る群から選択された1種以上の蒸気に対し基板を露出することを含む。少なくとも一部の態様においては、シリレンは、Rをアルキル基又はtert-ブチルとして、次の式により表される化合物である。

【0042】

【化12】



【0043】

本発明の一側面において、リンを含む材料を形成するための方法は、ビス(アルキル)ホスフェート、酸化リン(III)及び白リンから成る群から選択された1種以上の蒸気

10

20

30

40

50

に対して基板を露出させることを含む。

【0044】

本発明のもう1つの側面においては、ベンゼン水和物、ナフタレン水和物又は置換されたベンゼン水和物又は置換されたナフタレン水和物といったようなアレーン水和物から成る群から選択された1種以上の蒸気に対して基板を露出させることを含む、酸素含有材料を調製するための方法が提供される。

【0045】

発明のもう1つの側面においては、1種以上の金属アミドの蒸気に対し、そして次に水又はアルコールの蒸気に対して、交互に加熱表面を露出させることを含む、金属酸化物を形成するための方法が提供される。

10

【0046】

少なくとも一部の態様においては、アルコールはアレーン水和物であり、あるいは少なくとも一部の態様では、1種以上の金属アミドは表1から選択される。

【0047】

本発明のもう1つの側面においては、1種以上の有機金属化合物の蒸気に対し及びアレーン水和物の蒸気に対して交互に表面を露出させることにより、酸素及び1種以上の金属を含む材料を形成するための方法が提供される。

【0048】

少なくとも1つの態様において、有機金属化合物は表2から選択される。

【0049】

本発明のさまざまな目的、特徴及び利点は、以下の発明の詳細な説明を図面と合わせて考慮して参考することで、さらに充分理解することができる。図面は、例示のみを目的として提示され、本発明を制限することは意図されていない。

20

【0050】

発明の詳細な説明

1. 金属ケイ酸塩及び二酸化ケイ素

本発明は、金属及びケイ素含有量がいろいろの金属ケイ酸塩を調製するための方法を提供する。この方法は、アルコキシラノール又はアルコキシランジオールの蒸気と、1種以上の金属又はメタロイド化合物の蒸気との反応を必要とする。化合物は、基板上、そして一部の態様では加熱された基板上に、粉末として又は膜として形成され得る。化合物は、基板上への被着に先立ち金属又はメタロイド化合物の蒸気とアルコキシラノール又はアルコキシランジオールの蒸気を混合することによって、基板上に形成され得る。少なくとも一部の態様では、基板を、アルコキシラノール又はアルコキシランジオール蒸気と、金属又はメタロイド化合物のうちの1種以上のものの蒸気に対して交互に露出させる。

30

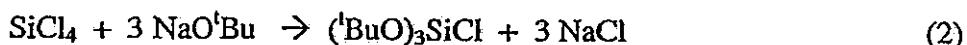
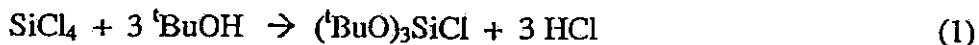
【0051】

シラノール及びシランジオール反応物は、市販されているか又は、従来のあるいは既知の技術を用いて調製することができる。ケイ素前駆体トリス(tert-ブトキシ)シラノールは、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) 及びGelest, Inc (Tullytown, PA) から市販されている。トリス(tert-ブトキシ)シラノールは、以下の要領で調製できる。まず第1に、次の2つの反応のうちのいずれかにより、トリス(tert-ブトキシ)クロロシランを作る。

40

【0052】

【化13】



【0053】

その後、トリス(tert-ブトキシ)クロロシランを、次の反応に従って加水分解する。 10

【0054】

【化14】



【0055】

Backer et al., Rec. Trav. Chim., Vol. 61, p 500 (1942) を参照のこと。この化合物は、室温で固体であり、約 66 で融解する。それは約 10^{-4} Torr の低压において室温で昇華し、20 Torr の圧力において約 104 の温度で蒸留される。それは、メチレン又はテトラデカンといった有機溶剤への溶解性がきわめて高く、そのためその蒸気は、その溶液をフラッシュ気化させることによって都合よく形成可能である。 20

【0056】

tert-ブタノールの代りに、tert-ペンチルアルコール(tert-アミルアルコールとしても知られている)といったようなその他の第3級アルコールを用いることによって、その他のトリス(tert-アルコキシ)シラノールを類似の反応により調製することが可能である。トリス(tert-アミルオキシ)シラノール、(^tAmO)₃SiOH は、室温で液体であり、従ってその蒸気は、希釈しない液体のフラッシュ気化により都合よく形成可能である。それは、96 で約 2 Torr の蒸気圧を有する。それは、Aldrich Chemical Company から市販されている。 30

【0057】

シラノール及びシランジオールを金属供給源と反応させて金属ケイ酸塩を得ることができる。金属供給源は、1種以上の金属を含有することができ、結果として得られる金属ケイ酸塩は、1種以上の金属を含有し得る。少なくとも一部の態様では、金属化合物には、シラノール中でわずかに酸性のプロトンと容易に反応するものが含まれる。これらの酸性プロトンは、シラノール中で酸素に直接結合したものである。 40

【0058】

一般にこれらの酸性プロトンと反応する金属化合物には、大部分の金属アルキル及びその他の有機金属化合物、金属アルキルアミド及び一部の金属アルコキシドが含まれる。任意の特定の化合物の反応性は、それをアルコキシシラノールと混合し、核磁気共鳴(NMR)といった技術により生成物について混合物を分析することによって、容易に確認可能である。発明者らは、水と反応することがわかっている化合物も一般にアルコキシシラノールと反応するということを発見した。

【0059】

反応は、蒸気状態で実施され、そして CVD 又は ALD 技術を用いて実施可能である。以下でさらに詳細に検討するように、ALD は、被着プロセスに対する制御を提供し、広範囲の反応条件及び反応物反応性において使用するのに適している。 50

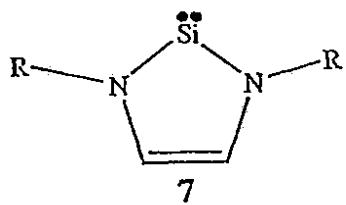
【0060】

ケイ素 / 金属比は、適当な反応性をもつケイ素化合物により金属前駆体の一部又は全部を置き換えることによって増大させることができる。四塩化ケイ素 $SiCl_4$ といったハロゲン化ケイ素を用いてケイ素含有量を増大させることができるが、それらは生成物中に不純物として塩素を残すことがあり、またそれらの反応は所望よりも遅いことがある。テトライソシアナトシラン、テトラキス(ジメチルアミド)シラン又はトリス(ジメチルアミド)シランといったケイ素アミドは、ハロゲンでの汚染を回避する。しかしながら、その被着速度はやはり、所望よりも遅いことがある。シリレンは、さらに急速な反応性をもつ。例えば、熱安定性シリレン 7、

【0061】

【化15】

10



20

【0062】

(式中 R はアルキル基であるか、又は少なくとも一部の態様においては *tert* - ブチルである) を、ケイ素 / 金属比を増大させるため、金属供給源の一部又は全部の代りに急速に反応するケイ素供給源として使用することができる。

【0063】

少なくとも一部の態様では、純粋二酸化ケイ素を調製することができる。ALD 装置において、シリレンが表面と反応した後シリレンを充分に酸化させるため、シリレンパルスの後に酸素ガスパルスを続ける。純粋二酸化ケイ素は、シリレン及び酸素のパルスシーケンスを反復することによって素早く被着させることができる。

【0064】

30

2. 金属リン酸塩及び酸化リン

本発明は、金属及びリン含有量がいろいろの金属リン酸塩を調製するための方法を提供する。この方法は、ビス(アルキル)ホスフェートの蒸気と 1 種以上の金属又はメタロイド化合物の蒸気の反応を伴う。化合物は、基板上そして一部の態様では加熱された基板上に、粉末又は膜として形成され得る。化合物は、基板上への被着に先立ち金属又はメタロイド化合物とビス(アルキル)ホスフェートの蒸気を混合することによって、基板上に形成され得る。少なくとも一部の態様においては、基板は、ビス(アルキル)ホスフェートの蒸気及び 1 種以上の金属又はメタロイド化合物の蒸気に対して交互に露出される。

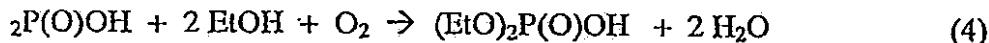
【0065】

ビス(アルキル)ホスフェート反応物は、市販されており、あるいは従来の又は既知の技術を用いて調製してもよい。リン前駆体、ジエチルホスフェートは、Fisher Scientific (Pittsburgh, PA) 及び Pfalz and Bauer (Waterbury, CT) を含めた多数の化学会社から市販されている。ジエチルホスフェートは、塩化銅を触媒として、エタノール中のホスフィン酸の空気酸化によって調製可能である。

【0066】

40

【化16】



【0067】

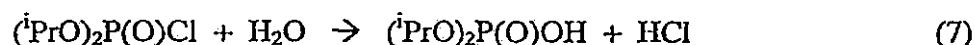
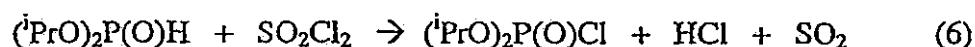
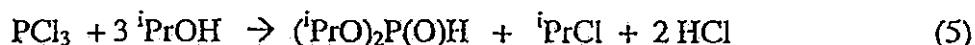
Y. Okamoto, T. Kusano and S. Takamuku, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, Vol. 55, p 195 - 200 (1991) を参照のこと。 10

【0068】

ジイソプロピルホスフェートについての代替的反応シーケンスが示されており、これを、イソプロパノールに代わる適切なものによってその他の前駆体化合物のために使用することができる。

【0069】

【化17】



【0070】

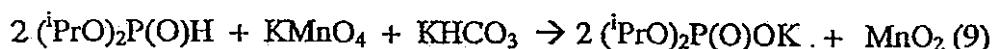
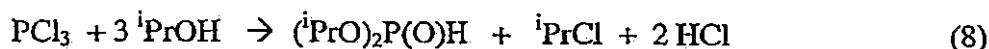
McIvor et al., *Canadian J. Chemistry*, Vol. 34, p 1825 and 1827 を参考のこと。

【0071】

以下の2つの反応によってまずそのカリウム塩を形成することにより、ジイソプロピルホスフェートを調製することもできる。

【0072】

【化18】



【0073】

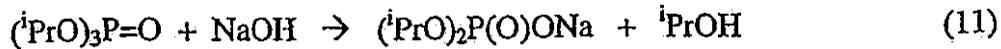
A. Zwierak and M. Kluba, *Tetrahedron*, Vol. 27, p 3163 - 3170 (1971) 参照。

【0074】

以下の2つの反応により、類似のナトリウム塩を調製することができる。

【0075】

【化19】



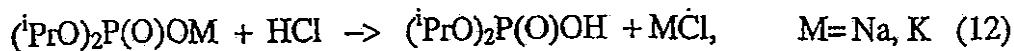
【0076】

10

このとき、前駆体ジイソプロピルホスフェートを塩酸との反応によってそのアルカリ塩から遊離させることができる。

【0077】

【化20】



【0078】

20

上述のビス(アルキル)ホスフェートは、広範囲の金属化合物と反応して金属リン酸塩を形成する。一般に酸性ホスフェートプロトンと反応する金属化合物には、大部分の金属アルキル及びその他の有機金属化合物、金属アルキルアミド及び一部の金属アルコキシドが含まれる。任意の特定の化合物の反応性は、それをビス(アルキル)ホスフェートと混合し、そしてその混合物を核磁気共鳴(NMR)といった技術により生成物について分析することによって、容易に確認可能である。

【0079】

反応は、蒸気状態で実施され、そしてCVD又はALD技術を用いて実施することができる。以下でさらに詳細に検討するように、ALDは、被着プロセスに対する制御を提供し、広範囲の反応条件及び反応物反応性について使用するのに適している。

30

【0080】

リン/金属比は、適当な反応性をもつリン化合物により金属前駆体の一部又は全部を置き換えることによって、増大させることができる。3塩化リン PCl_3 、5塩化リン PCl_5 又は酸塩化リン POCl_3 といったハロゲン化リンを用いることができるが、膜内にいくらかのハロゲン不純物が含まれることがある。ヘキサメチルリントリアミド、 $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$ 、ヘキサメチルホスホリミドトリアミド、 $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{NH}$ 又はヘキサメチルホスホルアミド $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ といったリンアルキルアミドは、ハロゲン汚染を回避するが、その反応は低速となることがある。白リン P_4 及び酸化リン(III)、 P_4O_6 は、より急速に反応し、そしてALD法においてリン/金属比を増大させるために使用可能である。白リン又は酸化リン(III)の投入後に、充分に酸化された膜を形成する目的で、酸素パルスを続ける。

40

【0081】

ALDにより作られた材料のリン/金属比は、リンの投入量の一部を水又はアルコールで置き換えることによって減少させることができる。

【0082】

3. 金属アミド、金属アルキル及び金属アルコキシド

少なくとも一部の態様において、金属又はメタロイドアミドが、本発明を実施する上で有用である。いくつかの例を、販売元及び/又はその合成のための参考文献と共に、表1に示す。表1内に挙げられているメタロイドは、ホウ素、ケイ素及びヒ素である。

【0083】

50

【表1】

表1 (その1)
揮発性金属又はメタロイドアミド類

化合物	融点 °C	蒸気圧 °C/Torr	参考文献及びノーティング
Al(N(SiMe ₃) ₂) ₃	188		Wannagat, J. Organomet. Chem. 33, 1 (1971)
Al ₂ (NEt ₂) ₆	液体		Barry & Gordon, 2000
Al ₂ (NEMe) ₆	液体	100/0.25	Barry & Gordon, 2000
Al(N <i>i</i> Pr ₂) ₃	56-59		Brothers, Organometallics 13, 2792 (1994)
Al ₂ (NMe ₂) ₆	88-89	90/0.1	Ruff, JACS 83, 2835 (1961)
Al(N(Et)CH ₂ CH ₂ N(Me ₂)(NMe ₂) ₂) ₂	液体	65-70/0.3	Barry, Gordon & Wagner, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 606, 83-89 (2000)
As(NMe ₂) ₃	-53	55/10	Cowley, JACS 95, 6505 (1973)
As(N(Me)(SiMe ₃)) ₃	11-13	67-70/0.1	Binkofser & Ritter, Chem. Ber. 93, 424 (1960)
B(NMe ₂) ₃	-10	39/10	Abel et al., J. Chem. Soc. 1964, 5584
B(NEt ₂) ₃		95/11	Abel & Armitage J. Organomet. Chem. 5, 326 (1966)
Ba(N(SiMe ₃) ₂) ₂	>150		Westehauser, Inorg. Chem. 30, 96 (1991)
Be(NMe ₂) ₂	88-90	175/760	Anderson, JACS 74, 1421 (1952)
Be(N(SiMe ₃) ₂) ₂	-5, 液体	110/3	Clark & Haaland, Chem. Commun., 1969, 912

【0084】

【表2】

表1 (その2)

Be(TMPD) ₂	-10, 液体	106/0.001	Noeth & Schlosser, Inorg. Chem. 22,2700 (1983)
Bi(N(SiMe ₃) ₂) ₃	90		Lappert, J. Chem. Soc., Dalton, 2428(1980)
Bi(N(Me)(SiMe ₃)) ₃		90-92/0.1	Birkofe & Ritter, Chem. Ber. 93, 424 (1960)
Ca(N(SiMe ₃) ₂) ₂	>120		Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1141(1990)
Cd(N(SiMe ₃) ₂) ₂	液体		Burger, Wannagat, J.Organomet. Chem. 3,11(1965)
Cd(N ^t BuSiMe ₃) ₂			Fisher & Alyea, Polyhedron 3, 509 (1984)
Cd(TMPD) ₂			Fisher & Alyea, Polyhedron 3, 509 (1984)
Ce(N(SiMe ₃) ₂) ₃		95-100/10 ⁻⁴	Bradley, J. Chem. Soc., Dalton 1973, 1021
Ce(NPr ₂) ₃			Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36, 2480(1997)
Co(N(SiBuMe ₂)) ₂	液体	146/0.085	Broomhall-Dillard & Gordon, 1999
Co(N(SiBuMe ₂) ₂) ₂	液体	106/0.05	Broomhall-Dillard & Gordon, 1999
Co(N(SiMe ₃) ₂) ₂	>70	50-70/0.01	Chisholm, CVD I, 49 (1995)
Co(N(SiMe ₃) ₂) ₃	86-88		Power, JACS 11, 8044 (1989)
Co(N(SiPrMe ₂) ₂) ₂	液体	106/0.05	Broomhall-Dillard & Gordon, 1999
Cr(N(SiMe ₃) ₂) ₃	120	80/0.005	Bradley, J. Chem. Soc., Dalton 1972, 1580
Cr(NEt ₂) ₄	液体	40-60/10 ⁻³	Bradley, Proc. Chem. Soc., London 1963,305

【0085】

【表3】

表1 (その3)

Cr(N ⁱ Pr ₂) ₃			Bradley & Chisholm, Chem. Comm. 1968, 495
Cr(NMe ₂) ₄			Bradley, J. Chem. Soc. A, 1971, 1433
Cu ₄ N(SiMe ₃) ₂) ₄	>180(d.)	160/0.1	Chisholm, CVD 1, 49 (1995)
Er(N(SiMe ₃) ₂) ₃	150-180		Wolczanski, Inorg. Chem. 31, 1311 (1992)
Eu(N(SiMe ₃) ₂) ₃	160-162	82-84/10 ⁻⁴	Bradley, Chem. Comm. 1972, 349
Fe(N(SiBuMe ₂) ₂) ₂	液*	130/0.2	Broomhall-Dillard & Gordon, 1999
Fe(N(SiMe ₃) ₂) ₂	5, 液体	80-90/0.01	Chisholm, CVD 1, 49 (1995)
Fe(N(SiMe ₃) ₂) ₃	>80	80/0.005	Bradley, J. Chem. Soc., Dalton 1972, 1580
Ga(NMe ₂) ₃	91	125/0.01	ChemCat Catalog, Northridge, CA
Ga(NEt ₂) ₃			ChemCat Catalog, Northridge, CA
Ga(N(SiMe ₃) ₂) ₃	187		Wannagat, J. Organomet. Chem. 33, 1 (1971)
Ga(N ^t BuSiMe ₃) ₃	174-176		Cowley, Inorg. Chem. 33, 3251 (1994)
Ga(TMFD) ₃	130-132		Cowley, Inorg. Chem. 33, 3251 (1994)
Ga(N(Me)CH ₂ CH ₂ NMe ₂) ₂	液*	48-55/0.18	Barry, Gordon & Wagner, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 606, 83-89 (2000)

【0086】

【表4】

表1 (その4)

Gd(N(SiMe ₃) ₂) ₃	160-163	80-83/10 ⁻⁴	Bradley, Chem. Comm. 1972, 349
Ge(N(SiMe ₃) ₂) ₂	33	60/0.04	Chisholm, CVD 1, 49 (1995)
Ge(NEt ₂) ₄	>109	109/2	Chemat Catalog, Northridge, CA
Ge(NMe ₂) ₄	14, 液体	203/760	Abel, J. Chem. Soc. 1961, 4933; Chemat
Ge(N ^t Bu) ₂	2, 液体		Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Com. 13, 621 (1980)
Ge(N ^t BuSiMe ₃) ₂	22	50/0.04	Lappert, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 2004
Ge(TMFD) ₂	60-62	70/0.02	Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Com. 13, 621 (1980)
Hf(NEt ₂) ₄	液体	100/0.84	Bradley, J. Chem. Soc. A, 1969, 980
Hf(NEtMe) ₄	液体	83/0.05	Becker & Gordon, 2000; Aldrich
Hf(NMe ₂) ₄	30	70/0.73	Bradley, J. Chem. Soc. A, 1969, 980
Hg(N(SiMe ₃) ₂) ₂	液体		Earborn, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1051 (1968)
Ho(N(SiMe ₃) ₂) ₃	161-164	80-85/10 ⁻⁴	Bradley, J. Chem. Soc., Dalton 1973, 1021

【0087】

【表5】

表1 (その5)

In(N(SiMe ₃) ₂) ₃	168		Wannagat, J. Organomet. Chem. 33, 1 (1971)
In(TMPD) ₃			Frey et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 622, 1060 (1996)
KN(SiHexMe ₂) ₂	※†		Broomhall-Dillard, Mater. Res. Soc. 606, 139 (2000)
KN(SiMe ₂) ₂		90-100/10 ³	Fieser & Fieser 4,407
La(N(SiMe ₃) ₂) ₃	145-149	100/10 ⁻⁴	Bradley, J. Chem. Soc., Dalton 1973, 1021
La(N ⁺ BuSiMe ₃) ₃	146-147	90-95/10 ⁻⁴	Becker, Suh & Gordon, 2000
La(N ⁺ Pr ₂) ₃	137-139	100/10 ⁻⁴	Aspinall, J. Chem. Soc., Dalton 1993, 993
La(TMPD) ₃		123/0.2	Suh & Gordon, 2000
Li(N(SiMe ₂) ₂	※‡		Broomhall-Dillard, Mater. Res. Soc. 606, 139 (2000)
Li(N(SiMe ₃) ₂)	71-72	115/1	Inorg. Synth. 8, 19 (1966)
Li(TMPD)			Kopka, J. Org. Chem. 52, 448 (1987)
Lu(N(SiMe ₃) ₂) ₃	167-170	75-80/10 ⁻⁴	Bradley, Chem. Comm. 1972, 349
Mg(N(SiMe ₃) ₂) ₂	123		Andersen, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982, 887

【0088】

【表6】

表1 (その6)

$Mg(TMPD)_2$			Eaton, JACS 111, 8016 (1989)
$Mn(N(SiBuMe_2)_2)_2$	液体	143/0.06	Broomhall-Dillard & Gordon, 1999
$Mn(N(SiMe_3)_2)_2$	55-60	112-120/0.2	Bradley, Trans. Met. Chem. 3, 253 (1978)
$Mn(N(SiMe_3)_2)_3$	108-110		Power, JACS 11, 8044 (1989)
$Mo(NBuSiMe_3)_3$			Laplaza, Cummins, JACS 118, 8623 (1996)
$Mo_2(NEt_2)_6$			Chisholm, JACS 98, 4469 (1976)
$Mo_2(NMe_2)_6$	固体	100/10 ⁻⁴	Chisholm, JACS 98, 4469 (1976)
$Mo(NEt_2)_4$	液体	80-110/10 ⁻⁴	Bradley & Chisholm, J. Chem. Soc. A 1971, 2741
$Mo(NMe_2)_4$	固体	40-70/0.1	Bradley & Chisholm, J. Chem. Soc. A 1971, 2741
$NaN(Si^tBuMe_2)_2$	液体	189/0.08	Broomhall-Dillard, Mater. Res. Soc. 606, 139 (2000)
$NaN(SiMe_3)_2$	171-175	170/2	Chem. Ber. 94, 1540 (1961)
$Nb(N(SiMe_3)_2)_3$	固体		Broomhall-Dillard & Gordon, 1999

【0089】

【表7】

表1 (その7)

$\text{Nb}(\text{NEt}_2)_4$	液体		Bradley & Thomas, Can. J. Chem. 40, 449 (1962)
$\text{Nb}(\text{NEt}_2)_5$	>120	120/0.1	Bradley & Thomas, Can. J. Chem. 40, 449 (1962)
$\text{Nb}(\text{NMe}_2)_5$	>100	100/0.1	Bradley & Thomas, Can. J. Chem. 40, 449 (1962)
$\text{Nd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	161-164	85-90/10 ⁻⁴	Bradley, J. Chem. Soc., Dalton 1973, 1021
$\text{Nd}(\text{N}^t\text{Pr}_2)_3$			Bradley, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 12, 735 (1976)
$\text{Ni}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$	液体	80/0.2	Burger & Wannagat, Mh. Chem. 95, 1099 (1964)
$\text{Pb}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$	39	60/0.04	Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Com. 16, 776 (1980)
$\text{Pb}(\text{N}^t\text{BuSiMe}_3)_2$	22	50/0.04	Lappert, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 2004
$\text{Pr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	155-158	88-90/10 ⁻⁴	Bradley, Chem. Comm. 1972, 349
$\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$	液体	50/0.5	Cowley, JACS 95, 6506 (1973)

【0090】

【表 8】

表 1 (その 8)

$\text{Sb}(\text{N}(\text{Me})(\text{SiMe}_3))_3$	9-11	78-79/0.1	Birkofe & Ritter, Chem. Ber. 93, 424 (1960)
$\text{Sc}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	172-174		Bradley, J. Chem. Soc., Dalton 1972, 1580
$\text{SiH}_2(\text{N}(\text{Me}_2)_2)_2$	-104	93/760	Anderson et al., J. Chem. Soc. Dalton 12, 3061 (1987)
$\text{SiH}(\text{N}(\text{Me}_2)_3$	-90	62/45	Gelest, Pfaltz & Bauer, Strem Catalogs
$\text{Si}(\text{N}(\text{Me}_2)_4)_4$	1-2	196/760	Gordon, Hoffman & Riaz, Chem. Mater. 2, 480 (1990)
$\text{Si}(\text{N}(\text{HMe})_4)_4$	37	45/0.05	Schmidbaur, Inorg. Chem. 37, 510 (1998)
$\text{Si}(\text{NHn-Pr})_4$	液体	75/0.05	Schmidbaur, Inorg. Chem. 37, 510 (1998)
$\text{Si}(\text{NEt}_2)_4$	3-4	74/19	Abel et al., J. Chem. Soc. 1965, 62; Chemat
$\text{Si}(\text{NCO})_4$	25-26	40/1	Forbes & Anderson, JACS 62, 761 (1940); Gelest, Petrarch, Showa-Denko
$\text{Si}(\text{NCO})_4$	25-26	40/1	Forbes & Anderson, JACS 62, 761 (1940); Gelest, Petrarch, Showa-Denko
$\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$	155-158	83-84/10 ⁻⁴	Bradley, Chem. Comm. 1972, 349
$\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$	38	84/0.04	Chisholm, CVD 1, 49 (1995)

【0091】

【表9】

表1 (その9)

$\text{Sn}(\text{NEt}_2)_4$	液体	90/0.05	Jones & Lappert, J. Chem. Soc. 1965, 1944
$\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$	液体	51/0.15	Jones & Lappert, J. Chem. Soc. 1965, 1944
$\text{Sn}(\text{N}^t\text{Bu}_2)_2$	47		Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Com. 13, 621 (1980)
$\text{Sn}(\text{N}^t\text{Bu}_2)_3$			Hudson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 2369
$\text{Sn}(\text{N}^t\text{BuSiMe}_3)_2$	19, 液体	50/0.04	Lappert, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 2004
$\text{Sn}(\text{N}^t\text{BuSiMe}_3)_3$			Hudson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 2369
$\text{Sn}(\text{TMPPD})_2$			Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Com. 16, 776 (1980)
$\text{Sr}(\text{SiMe}_3)_2$	164		Westethauser, Inorg. Chem. 30, 96 (1991)
$\text{Ta}(\text{NEt}_2)_4$		120/0.1	Bradley & Thomas, Can. J. Chem. 40, 1355 (1962)
$\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$	>180	100/0.1	Bradley & Thomas, Can. J. Chem. 40, 1355 (1962); Strem

【0092】

【表10】

表1 (その10)

Ta(N'Bu)(NEt ₂) ₃	液体	90/0.1	Inorgtech
Ta(NEt)(NEt ₂) ₃	液体	120/0.1	Becke-Goehring & Wunsch, Chem. Ber. 93, 326 (1960)
Tb(N(SiMe ₃) ₂) ₃	162-165	78-82/10 ⁻⁴	Wolczanski, Inorg. Chem. 31, 1311 (1992)
Th(NEt ₂) ₄		40-50/10 ⁻⁴	Reynolds & Edelstein, Inorg.Chem.16, 2822 (1977)
Th(NPr ₂) ₄	液体	60-70/10 ⁻⁴	Reynolds & Edelstein, Inorg.Chem.16, 2822 (1977)
Ti(N(SiMe ₃) ₂) ₃	固体		Bradley, J. Chem. Soc., Dalton 1972, 1580
Ti(NEt ₂) ₄	液体	112/0.1	Bradley & Thomas, J. Chem. Soc. 1960, 3857
Ti(NPr ₂) ₃			Knuse, Inorg. Chem. 9, 2615 (1970)
Ti(NPr ₂) ₄	82-85	110/0.001	Froneman, P, S, Si, Relat. Elem. 47, 273 (1990)
Ti(NMe ₂) ₄	液体	50/0.05	Bradley & Thomas, J. Chem. Soc. 1960, 3857
Ti(N(SiMe ₃) ₂) ₃			Allman, J. Organomet. Chem. 162, 283 (1978)

【0093】

【表 1 1】

表 1 (その11)

$U(N(SiMe_3)_2)_3$	137-140	$80\text{-}100/10^3$	Andersen, Inorg. Chem. 18, 1507 (1979)
$U(NEt_2)_4$		115-125/0.06	Jones, JACS 78, 4285 (1956)
$U(NPr_2)_4$	液体	$40\text{-}50/10^4$	Reynolds & Edelstein, Inorg. Chem. 16, 2822 (1977)
$V(N(SiMe_3)_2)_3$	>95	95/0.005	Bradley, J. Chem. Soc., Dalton 1972, 1580
$V(NEt_2)_4$	液体	90/0.001	Bradley, Chem. Commun. 1964, 1064
$V(NMe_2)_4$	固体	50/0.001	Bradley, J. Chem. Soc. A, 1969, 2330
$V(O)(NMe_2)_3$	40	40/0.001	Davidson, Harris & Lappert, JCS Dalton 1976, 2268
$W_2(NEt_2)_6$	固体	$140\text{-}170/10^4$	Chisholm, JACS 97, 5626 (1975); 98, 4477 (1976)
$W_2(NMeEt)_6$	固体	$100\text{-}130/10^4$	Burger & Wannagat, Monatsh. 95, 1099 (1964)
$W_2(NMe_2)_6$	固体	$100\text{-}120/10^4$	Burger & Wannagat, Monatsh. 95, 1099 (1964)
$W(N'Bu)_2(NH'Bu)_2$	89-90	$60\text{-}65/10^4$	Nugent & Harlow, Inorg. Chem. 19, 777 (1980)

【0094】

10

20

30

【表12】

表1 (その12)

W(N'Bu) ₂ (NEMe) ₂	液体	87/0.1	Suh & Gordon, 2000
W(N'Bu) ₂ (NMe ₂) ₂	液体	75/0.1	Suh & Gordon, 2000
Y(N(SiMe ₃) ₂) ₃	180-184	100/10 ⁴	Bradley, J. Chem. Soc., Dalton 1973, 1021; Alfa
Y(N'Pr ₂) ₃			Bradley, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 12, 735(1976)
Y(N'BuSiMe ₃) ₃	158-160	90-95/10 ⁴	Suh & Gordon, 2000
Y(TMPD) ₃	177-179	100/10 ⁴	Suh & Gordon, 2000
Yb(N(SiMe ₃) ₂) ₃	162-165		Bradley, J. Chem. Soc., Dalton 1973, 1021
Yb(N'Pr ₂) ₃			Bradley, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 12, 735(1976)
Zn(N(SiMe ₃) ₂) ₂	液体	120/0.1	Inorg. Chem. 23, 1972 (1984)
Zn(N'Bu ₂) ₂			Schumann, Z. Anorg. Allg. Chem. 623, 1881 (1997)
Zn(TMPD) ₂			Schumann, Z. Anorg. Allg. Chem. 623, 1881 (1997)
Zr(NEt ₂) ₄	液体	112/0.1	Bradley & Thomas, J. Chem. Soc. 1960, 3857
Zr(NEtMe) ₄	液体	82/0.05	Becker & Gordon, 2000
Zr(N'Pr ₂) ₄	>120	120/0.001	Bradley, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 155 (1975)
Zr(NMe ₂) ₄	70	65-80/0.1	Bradley & Thomas, J. Chem. Soc. 1960, 3857

【0095】

表1中 TMPD は、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジドの略語である。さらなる例は、John Wiley & Sonsの一部門であるEllis Horwood Ltd. により1980年に刊行されたM. F. Lappert, D.P. Power, A. R. Sanger及びR. C. Srivastava著のMetal and Metalloid Amides中に見い出すことができる。

【0096】

少なくとも一部の態様においては、本発明を実施する上で、金属アルキルが有用である。いくつかの例を、販売元及び/又はその合成の参考文献と共に、表2に示す。

【0097】

【表 1 3】

表2 (その1)
揮発性有機化合物類

化合物	融点 °C	蒸気压 °C/Torr	販売元
AlMe ₃	15.4	20/8	Strem
Ba(<i>n</i> -PrMe ₂ Cp) ₂	液体		Strem
Ba(Pr ₄ Cp) ₂	149-150	90/0.01	J. Am. Chem. Soc. 113, 4843-4851 (1991)
Ba(Me ₂ Cp) ₂	265-268	140/0.01	J. Organomet. Chem. 325, 31-37 (1987)
BeEt ₂	12, 液体	110/15	Strem
BiMe ₃	液体	110/760	Pfaltz & Bauer, Organometallics

【0098】

【表14】

表2 (その2)

Ca(Pr ₄ Cp) ₂	196-200	190/0.01	J. Am. Chem. Soc. 113, 4843-4851 (1991)
Ca(Me ₅ Cp) ₂	207-210	90/0.01	J. Organomet. Chem. 325, 31-37 (1987)
CdMe ₂	4.5	105.5/760	Strem
CeCp ₁	452	230/0.01	Strem
Ce(PrCp) ₃			Strem
Ce(Me ₄ Cp) ₃	固体		Aldrich
CoCp ₂	176-180		Aldrich, Strem
CoCp(CO) ₂	液体	37-38.5/2	Strem
Co(CO) ₄ NO	液体	50/760	Strem
CrCp ₂	168-170		Aldrich, Strem
Cr(Me ₅ Cp) ₂	200		Strem
Cr(PrCp) ₂	固体		Strem
Cr(EtBz) ₂	液体	140-160/1	Strem
CuCpPEt ₃	固体	60/0.01	Strem
Er(Cp) ₃	285	200/0.01	Strem
Er(PrCp) ₃	63-65	222/10	Aldrich, Alfa, Strem

【0099】

【表 1 5】

表2 (その3)

Er(BuCp) ₃	液体	240/0.1	Aldrich, Alfa (pyrophoric)
Eu(Me ₄ Cp) ₃	固体		Aldrich
FeCp(Me ₂ NCH ₂ Cp)	液体	91-92/0.5	Strem
FeCp('BuCp)	液体	80/0.15	Strem
GaMe ₃	-15, 液体	55.7/760	Strem
GdCp ₃	295		Aldrich, Alfa, Strem
Gd(PrCp) ₃	液体	200/0.01	Erbil, U.S. Patent 4,882,206 (1989)
InCp ₃	固体	50/0.01	Strem
In(Me ₅ Cp) ₃		Strem	
InMe ₃	88	Strem	
Ir(MeCp)(1,5-COD)		Strem	
La(PrCp) ₃	液体	180-195/0.01	Strem; Erbil, U.S. Patent 4,882,206 (1989)
LaCp ₃	295 dec.	218/0.1	Aldrich, Alfa, Strem
LaCp ₃ (NCCH ₃) ₂	162		Inorganica Chim. Acta 100, 183-199 (1985)
La(Me ₂ NC ₂ H ₄ Cp) ₃	75	160/0.001	J. Organomet. Chem. 462, 163-174 (1993)

【 0 1 0 0 】

【表16】

表2 (その4)

Mg(PtCp) ₂	液体		Strem
Mg(EtCp) ₂	液体		Aldrich, Strem
MgCp ₂	180	160/0.1	Aldrich, Strem
MnCp ₂	175		Aldrich, Strem
Mn(BtCp) ₂	液体		Aldrich (pyrophoric)
Mn(Me ₅ Cp) ₂	292		Strem
Mo(EtBz) ₂	液体		Strem
NdCp ₃	417	220/0.01	Aldrich, Alfa, Strem
Nd(PrCp) ₃	固体		Aldrich, Alfa, Strem
Ni(PF ₃) ₄	液体	70.7/760	Strem
PrCp ₃	427	220/0.01	Aldrich, Alfa, Strem
Pr(PrCp) ₃	50-54		Aldrich, Alfa, Strem
SbEt ₃		156/760	Strem
ScCp ₃	240	200/0.05	Aldrich, Strem
SmCp ₃	356	220/0.01	Strem
Sm(PrCp) ₃			Zh. Neorg. Khim. 27, 2231-4 (1982)

【0101】

【表17】

表2 (その5)

$Si(^iPr_4Cp)_2$	151-153	Chem. Rev. 93, 1023-1-36 (1993)
$Sr(Me_5Cp)_2$	216-218	J. Organomet. Chem. 325, 31-37 (1987)
$Tb(^iPrCp)_3$	固体	Aldrich, Strem
$TmCp_3$	固体	Strem
$Tm(^iPrCp)_3$	固体	MRS Symp. Proc. 301, 3-13 (1993)
$TiCp$		
VCp_2	165-167	200/0.1
$V(EtCp)_2$	液体	Aldrich
$W(^iPrCp)_2H_2$	液体	122-125/0.1
YCp_3	296	200/2
$Y(MeCp)_3$		Strem
$Y(^iPrCp)_3$		Strem
$Y(BuCp)_3$	液体	Aldrich, Alfa, Strem
$YbCp_3$	277	150(vac.)
$Yb(^iPrCp)_3$	47	Strem
$ZnEt_2$	-28, 液体	Zh. Neorg. Khim. 27, 2231-4 (1982)
$ZnMe_2$	-42, 液体	Aldrich, Strem
$ZrCp_2Me_2$	170	Aldrich, Strem
$Zr(^iBuCp)_2Me_2$		Strem

【0102】

表2中、 Cp はシクロペントジエニドに対する略号であり、 Me_5Cp はペントメチルシクロペントジエニドを表わし、 iPrCp はイソプロピルシクロペントジエニドを表わし、 iPrMe_4Cp はイソプロピルテトラメチルシクロペントジエニドの略であり、 iPr_4Cp はテトライソプロピルシクロペントジエニドの略であり、 $EtCp$ はエチルシクロペントジエニドの略であり、 $PrCp$ はプロピルシクロペントジエニドの略であり、 iPrCp はイソプロピルシクロペントジエニドの略であり、 $BuCp$ はブチルシクロペントジエニドの略であり、 Bz はベンゼニド、 $EtBz$ はエチルベンゼニドの異性体の混合物、 $1,5-COD$ は $1,5$ -シクロオクタジエニドの略である。

【0103】

少なくとも一部の態様においては、本発明を実施する上で、金属又はメタロイドアルコキシドを使用できる。適切な化合物を、販売元又はその合成の参考文献と共に、表3に列挙する。

【0104】

【表18】

表3
揮発性金属又はメタロイドアルコキシド類

化合物	融点	蒸気圧	販売元
	°C	°C/Torr	
$Al_2Et_3(O-sec-Bu)_3$	液体	190/0.1	Strem
$B(OMe)_3$	-29, 液体	68.7/760	Aldrich, Rohm and Haas, Strem
$Hf(O'Bu)_4$	液体	90/5	Strem
$Nb(OEt)_5$	6, 液体	156/0.05	Aldrich, Chemat, Strem
$Ta(OEt)_5$	21	146/0.15	Aldrich, Chemat, Strem
$Ti(O'Pr)_4$	20	58/1	Aldrich, Chemat, DuPont, Strem
$Y(OCMe_2CH_2NMe_2)_3$	液体	80/0.001	Hermann, Inorg. Chem. 36, 3545-3552(1997)
$Zr(O'Bu)_4$	液体	81/3, 90/5	Aldrich, Strem

【0105】

本発明を実施する際には、金属ハロゲン化物を使用することもできるが、それらには膜内に幾分かのハロゲン化物不純物を残し基板又は装置の腐食をひき起こす傾向をもつという不都合な点がある。

【0106】

4. 水及びアルコールとの反応

少なくとも一部の態様において、シラノール又はリン酸塩の一部分は、金属富有ケイ酸塩及びリン酸塩を被着させるため水と置き換えられる。CVD反応装置において、水蒸気は、蒸気の入口の近くで金属前駆体の蒸気と非常に急速に反応して基板上に膜ではなくむしろ粉末を生成する傾向をもつ。ALD反応装置においては、反応物は反応装置内に交互に導入され、従って入口近くの反応が防止されそして反応は基板の表面に限定されることから、そのような早すぎる反応は回避される。しかしながら、水は表面に強く吸着する傾向をもち、従って反応物のパルスの間にALD反応装置をページするのに長い時間がかかることがある。

【0107】

イソプロパノール及びtert-ブタノールといったようなアルコールは、アルコールと金

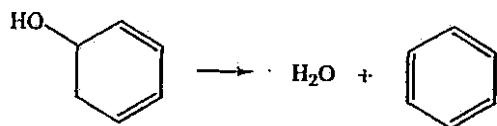
属化合物の反応がより緩慢であるために、水の場合のこれらの問題を軽減することができ、ALD反応装置からより迅速により多くの揮発性アルコールを送り出すことができる。イソプロパノール及びtert-ブタノールといったようなアルコールは、熱による影響を受けやすい金属化合物を必要とする反応に特に適している。場合によっては、アルキルアルコールを分解しかくして膜からその炭素分を除去するために、基板温度を上昇させる。熱に影響されやすい金属化合物は、より高い基板温度で自己分解することがあり、従って自己制限力があるALD反応を達成することができない。

【0108】

アレーン水和物は、通常のアルキルアルコールよりも低い温度で分解する部類のアルコールであり、かくして、熱に影響されやすい金属化合物でも自己分解を回避するほど充分に低い温度で炭素を含まない金属酸化物を提供するのに使用することができる。例えば、ベンゼン水和物は、ベンゼン副生物の芳香族性の安定化のために、容易に水とベンゼンに分解する。

【0109】

【化21】



(13)

10

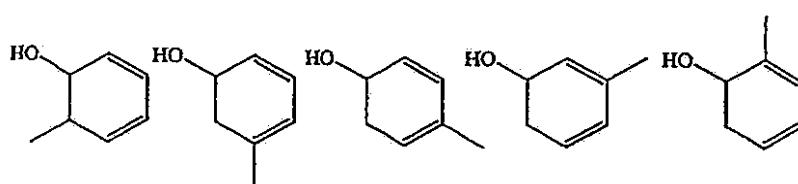
20

【0110】

有用なアレーン水和物のその他の例は、下記のトルエン水和物のさまざまな異性体といったような、アルキル置換したベンゼンの水和物である。

【0111】

【化22】



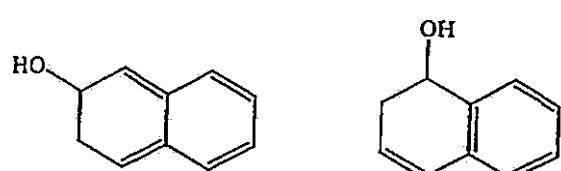
30

【0112】

その他の有用なアルコールには、2つのナフタレン水和物、

【0113】

【化23】



40

【0114】

及びメチルナフタレン水和物といったようなアルキル置換したナフタレンの水和物が含まれる。かくして、アレーンアルコールは、中程度の被着条件での金属化合物の反応に使用

50

可能である。特に、それは、金属酸化物の形成のため、又はここに記載されているケイ素及びリン前駆体と組合せて使用される場合には金属ケイ酸塩又は金属リン酸塩の形成のために、使用することができる。

【0115】

本発明の少なくとも一部の態様においては、金属アミドと水の反応によって金属酸化物が得られる。適切な金属アミドには、表1に列挙されたもののどれもが含まれる。例えば、一例として、水蒸気及びテトラキス(ジメチルアミド)ハフニウムを用いてALDにより酸化ハフニウムが調製された。このALD反応は、反応チャンバ内に送り込まれた前駆体のほぼ全てが基板及びチャンバの露出された壁の上に膜として被着されたという点で、驚くほど効率の良いものであることがわかった。同様に、それは、50ラングミュア未満の蒸気流束(1ラングミュアは前駆体の 10^{-6} Torrの分圧によって1秒で1つの表面に送給される流束である)で完了(平坦な表面上での表面反応の飽和)まで至り、驚くほどの高速であるということもわかった。反応の副生物は、被着された酸化ハフニウム膜をエッティングしないジメチルアミン蒸気から成るということが発見された。最も驚くべきことに、テトラキス(アルキルアミド)ハフニウム前駆体の使用により、非常に高いアスペクト比(40以上)をもつ孔においてさえ酸化ハフニウムのきわめて均質な膜のALDに成功した。これとは対照的に、酸化ハフニウム、 $HfCl_4$ 及び $Hf(O-tert-Bu)_4$ のALDのために先行技術において一般に使用された反応物は、かかる高いアスペクト比をもつ孔における HfO_2 の均質な被着に成功しなかった。

【0116】

5. 反応物の気化及び生成物の被着

液体前駆体の蒸気は、バブラー内、薄膜蒸発器での加熱を含めた従来の方法によって、又は約100~250に予熱されたキャリヤガスへの噴霧によって、形成できる。噴霧は、空気圧式又は超音波式に実施可能である。固体前駆体は、デカン、ドデカン、テトラデカン、トルエン、キシレン及びメシチレンといったような炭化水素を含めた有機溶剤に、かつエーテル、エステル、ケトン及び塩素化炭化水素と共に、溶解させることができる。液体前駆体の溶液は一般に、純粋液体よりも低い粘度を有し、そのため、場合によっては、純粋液体ではなくむしろ溶液を噴霧し蒸発させる方が好ましいことがある。液体又は溶液は、薄膜蒸発器で又は加熱ゾーン内への液体の直接注入によって蒸発させることもできる。薄膜蒸発器はArtisan Industries (Waltham, Massachusetts)により製造されている。液体の直接気化用の商業用設備はMKS Instruments (Andover, Massachusetts)、ATMI, Inc. (Danbury, Connecticut)、Novellus Systems, Inc. (San Jose, California)及びCOVA Technologies (Colorado Springs, CO)により製造されている。超音波噴霧機(ultrasonic nebulizer)は、Sonotek Corporation (Milton, New York)及びCetac Technologies (Omaha, Nebraska)により製造されている。

【0117】

本発明のケイ素前駆体は、表1中のもの等の金属又はメタロイドアミドと反応させて、金属又はメタロイドケイ酸塩を形成させることができる。本発明のケイ素前駆体は、表2中のもの等の有機金属化合物を反応させて、金属ケイ酸塩を形成させることができる。本発明のケイ素前駆体は、表3中のもの等の金属又はメタロイドアルコキシドと反応させて金属又はメタロイドケイ酸塩を形成させることができる。本発明のケイ素前駆体は、その他の適当な反応性金属化合物と反応させて、金属ケイ酸塩を形成させることもできる。例えば、トリス(tert-ブトキシ)シラノールをトリス(tert-ブチル(トリメチルシリル)アミド)イットリウム(表1)と反応させてケイ酸イットリウムを形成させることができる(例5及び6)。同様に、トリス(tert-ブトキシ)シラノールをトリス(tert-ブチル(トリメチルシリル)アミド)ランタン(表1)と反応させてケイ酸ランタンを形成させることもできる(例7及び8)。適切な金属及び水との反応によって金属酸化物を得ることができる。トリス(ビス(トリメチルシリル)アミド)ランタンは水蒸気と反応して、よりランタンに富むケイ酸塩を形成する(例21)。酸化ランタンは、トリス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジド)ランタンといったケイ素を含ま

10

20

30

40

50

ない前駆体から被着させることができる(例22)。

【0118】

本発明のリン前駆体は、表中のもの等の適切な反応性金属化合物と反応させて、金属リン酸塩を形成させることができる。例えば、例9及び10に示されているように、ジイソプロピルホスフェートをリチウムビス(エチルジメチルシリル)アミド(表1)と反応させて、リチウムイオン導体であるリン酸リチウム膜を被着させるための方法を得ることができる。

【0119】

本発明の方法は、化学気相成長(CVD)の技術において周知の標準的な設備で実施することができる。CVD装置は、反応物の蒸気を材料が被着する加熱された基板と接触させる。CVD法は、特に通常の大気圧並びにそれより低い圧力をも含めた、さまざまな圧力で運転できる。商業的な大気圧CVD炉は、米国においては、Watkins-Johnson Company(Scotts Valley, California)、BTU International(North Billerica, Massachusetts)及びSierraTherm(Watsonville, California)により製造されている。フロート生産ラインでガラスをコーティングするための商業的な大気圧CVD設備は、米国においては、Pilkington North America(Toledo, Ohio)、PPG Industries(Pittsburgh, Pennsylvania)及びAFG Industries(Kingsport, Tennessee)により製造されている。低圧CVD設備は、Applied Materials(Santa Clara, California)、Spire Corporation(Bedford, Massachusetts)、Materials Research Corporation(Gilbert, Arizona)、Novellus Systems, Inc(San Jose, California)、Genus(Sunneyvale, California)、Mattson Technology(Fremont, CA)、Emcore Corporation(Somerset, New Jersey)、NZ Applied Technologies(Woburn, Massachusetts)、COVA Technologies(Clorado Springs, CO)、及びCVC Corporation(Freemont, California)により製造されている。原子層堆積(ALD)に適合した装置は、Genus(Sunneyvale, California)及びASM Microchemistry(Espoo, Finland)より入手可能である。

【0120】

本発明のプロセスはまた、原子層堆積(ALD)を用いて実施することもできる。ALDは、層の被着用に基板を入れた被着チャンバ内に、計量された量の第1の反応物成分を導入する。基板上に第1の反応物の薄い層が被着される。予め設定された時間の後、計量された量の第2の反応物成分が次に被着チャンバ内に導入され、そしてそれは第1の反応物成分のすでに被着された層の上に被着され、それと相互作用する。第1及び第2の反応物成分が被着チャンバ内に導入され、交互の層が基板上に被着されて、組成及び厚みの制御された層を形成する。被着の交替は秒単位乃至は分単位でよく、導入されたばかりの成分が基板上に被着しあらゆる余剰蒸気が基板より上の上部空間から除去されるのに十分な時間を提供するように選択される。表面反応は、予測可能な組成をもつ再現性ある層が被着されるように自己制限的であることが明らかになっている。3つ以上の反応物成分を使用することは本発明の範囲である。

【0121】

本発明の少なくとも一部の態様においては、自動車燃料インジェクタ(フォードCM-4722F13Z-9F593-A型)を用いて、前駆体の溶液のパルスを窒素キャリヤガス中に送給することができる。溶液は、約5ミリ秒の間、バルブが開放する毎に送り出される。

【0122】

本発明のもう1つの態様においては、ガスクロマトグラフに試料を注入するのに通常用いられる6ポート式サンプリング弁(ValcoモデルE P 4 C 6 W E P H型、Valco Instruments, Houston, TX)を使用して、適当なキャリヤガス中に溶液のパルスを送給することができる。弁が開放される毎に、溶液は管内に流れ込み、この管の中で、その外側を流れ高温の油からの熱により溶液が気化される。キャリヤガスは、蒸気を管からALD反応管内へと移動させる。

【0123】

10

20

30

40

50

少なくとも 1 つの態様では、層は、図 1 に示されているもののような装置を用いて A L D により被着される。少なくとも一部の態様によれば、一对の空気作動ダイヤフラム弁 5 0 及び 7 0 (Parker-Hannifin, Richmond CA 製 Titan II 型) を用いることにより、測定された量の反応物蒸気 3 0 が加熱された被着チャンバ 1 1 0 内に導入される。これらの弁は、体積 V を測定済みのチャンバ 6 0 により連結されており、この組立体は、制御された温度 T_2 に保たれたオープン 8 0 の内部に設置される。前駆体タンク 1 0 内の反応物蒸気 3 0 の圧力は、周囲のオープン 4 0 によって決定される温度 T_1 における固体又は液体反応物 2 0 の平衡蒸気圧 P_{eq} に等しい、温度 T_1 は、前駆体圧力 P_{eq} が被着チャンバ内圧力 P_{dep} よりも高くなるように充分高いものとなるよう選択される。温度 T_2 は、弁 5 0 及び 7 0 内又はチャンバ 6 0 内に蒸気のみが存在し凝縮した相が存在しないように T_1 よりも高くなるよう選択される。気体反応物の場合、その圧力は、前駆体ガスボンベ 1 0 内の圧力からその圧力を低下させる圧力調節装置 (図示せず) によって設定することができる。
10

【0124】

被着チャンバ 1 1 0 内に導入される各々の反応物前駆体について同様の準備がなされる。かくして、前駆体タンク 1 1 は、蒸気圧 3 1 をもつ固体又は液体反応物 2 1 を周囲のオープン 4 1 により維持されている温度 T_1 に保つ。弁 5 1 及び 7 1 は、体積 V を測定済みのチャンバ 6 1 により連結され、この組立体は温度 T_2 のオープン 8 1 内に収容される。
20

【0125】

被着チャンバ内への反応物の流れ及び反応副生物及び未反応の反応物蒸気のバージを速くするために、キャリヤガス (例えば窒素) が、制御された速度で入口 9 0 内に流入する。炉 1 2 0 により加熱され 1 又は 2 以上の基板 1 3 0 が入っている被着チャンバ 1 1 0 に入るときのキャリヤガス中の前駆体蒸気の濃度をより均一にするように、反応装置内に通じる配管 1 0 0 の中にスタティックミキサーを設置してもよい。反応副生物及び未反応の反応物蒸気は、真空ポンプ 1 5 0 へと進む前にトラップ 1 4 0 によって除去される。キャリヤガスは排気管 1 6 0 から出していく。
20

【0126】

運転時には、チャンバ 6 0 内部の圧力を被着チャンバ 1 1 0 のそれに近い値 P_{dep} まで低下させるように、弁 7 0 を開放する。その後、弁 7 0 を閉じ、弁 5 0 を開いて、前駆体タンク 1 0 からチャンバ 6 0 へと前駆体蒸気を入れる。次いで、チャンバ 6 0 の体積 V に圧力 P_{eq} の前駆体の蒸気が入るように、弁 5 0 を閉じる。最後に、チャンバ 6 0 内に収容された前駆体蒸気の大部分が被着チャンバ内に入るよう、弁 7 0 を開放する。このサイクルによって送給される前駆体のモル数 n は、蒸気が理想気体の法則、すなわち、
30

$$n = (P_{eq} - P_{dep}) (V / R T_1) \quad (14)$$

(式中の R は気体定数である) に従うものと仮定することによって推定することができる。この式はまた、前駆体蒸気を放出するべく弁 7 0 が開放している短かい時間に弁 7 0 を通して管 9 0 からのキャリヤガスがチャンバ 6 0 内に入らないということも仮定している。前駆体蒸気とキャリヤガスとの混合が弁 7 0 の開放時間中に起こらなければ、より多量の前駆体蒸気を、チャンバ 6 0 内の残留前駆体蒸気が全てキャリヤガスにより置き換えられた場合の最大値、すなわち、
40

$$n = (P_{eq}) (V / R T_1) \quad (15)$$

に至るまで、送給することができる。比較的高い蒸気圧 (P_{eq} P_{dep}) をもつ前駆体については、前駆体量のこれら 2 つの推定値の間に大きな差異はない。
40

【0127】

前駆体 2 0 を送給するこのサイクルは、必要とあらば、所要量の前駆体 2 0 が反応チャンバ内に送給されるまで反復される。通常、A L D 法においては、このサイクル (又はより多くの量を提供するべく反復される複数のこのようないサイクル) により送給される前駆体 2 0 の量は、表面反応を完了 (「飽和」とも呼ばれる) させるのに充分になるように選択される。
50

【0128】

次に、第1の前躯体20のための装置と同様に番号付けされた構成要素をもつ同様の装置により、第2の前躯体21からの蒸気31の量を測定し、送給することができる。

【0129】

P_{eq} が P_{dep} より小さくなるほどに低い蒸気圧をもつ前躯体の場合、この方法は、いかなる前躯体蒸気も被着チャンバ内に送給しない。蒸気圧は、温度 T_1 を上昇させることにより増大させることができるが、場合によっては、より高い温度は前躯体の熱分解を生じさせることになる。低い蒸気圧をもつ熱に敏感な前躯体のかかる場合においては、図2の装置を用いて蒸気を送給することができる。チャンバ220をまず最初に、圧力制御装置(図示せず)から管240及び弁200を通して送給されたキャリヤガスで昇圧する。その後、弁200を閉じ、弁210を開放して、キャリヤガスが前躯体タンク220を圧力 P_{tot} まで加圧できるようにする。このときタンク10の蒸気空間30内の前躯体蒸気のモル分率は、 P_{eq} / P_{tot} である。 P_{tot} が、被着チャンバ内の圧力 P_{dep} より大きい圧力に設定される場合には、1回の投入で送給されるモル数は、次の式から推定することができる。

$$n = (P_{eq} / P_{tot}) (P_{tot} - P_{dep}) (V / RT_1) \quad (16)$$

なお、式中のVはチャンバ10内の蒸気空間30の体積である。この投入分は、弁230を開放することにより送給される。管90からのキャリヤガスが弁230開放時間中に体積30の中に入った場合には、この推定値よりも幾分か大きい量を送給することができる。体積Vを充分大きいものにすることによって、表面反応を飽和させるのに間違いなく充分大きい前躯体投入量を送給することができる。蒸気圧 P_{eq} が低すぎて所要体積Vが非実際的なほどに大きくなる場合には、体積Vからの追加投入量を、その他の反応物の投入量の送給に先立ち送給することができる。

【0130】

全体装置の各々の前躯体反応物について同様の装置を用意する。かくして、チャンバ221をまず最初に、圧力制御装置(図示せず)から管241及び弁201を通して送給されたキャリヤガスで加圧する。その後弁201を閉じ、弁211を開放して、キャリヤガスが前躯体タンク11を圧力 P_{tot} まで加圧できるようにする。この投入分は弁231を開放することによって送給される。管91からのキャリヤガスが、被着チャンバまでの計量済み投入分の輸送を促進する。

【0131】

等温被着ゾーンにおいては、材料は一般に、基板及び内部チャンバ壁を含め、前躯体蒸気に露出された全ての表面上に被着される。かくして、基板及び露出されたチャンバ壁の単位面積あたりのモル数の形で使用された前躯体の投入を報告することが適当なこととなる。

【0132】

ここに記載されている液体及び溶液も、混合金属酸化物のスプレーコーティング、スピノコーティング又はゾルゲル形成といったようなその他のタイプの被着プロセスのための金属含有前躯体として使用することができる。これらの前躯体の高い溶解度及び混和性は、所要溶液を形成するまでの一つの利点である。

【0133】

これらの例で開示されているアミドは、米国運輸省が公表している方法により非自然性であるように思われた。1つのテストでは、不燃性多孔質固体上に約5ミリリットルの材料を置き、そして自然発生的燃焼が起こらないことを観察することが求められる。もう1つのテストでは、Whatmanの3番ろ紙上に液体又は溶液を0.5ミリリットル垂らし、火炎又はろ紙の炭化が起こらないことを観察することが必要とされる。

【0134】

前躯体は一般に、周囲空気中の水分と反応し、純粋窒素ガスといったような不活性乾燥雰囲気下で保管すべきである。

【0135】

10

20

30

40

50

本発明は、例示のみを目的とし本発明を制限するものでない以下の例を参照することで理解することができ、本発明の完全な範囲は特許請求の範囲に記されている。

【0136】

例1. ケイ酸ジルコニウムのCVD

トリス(tert-ブトキシ)シラノールのメチレン溶液(1重量%)を、0.4L/分で窒素ガスが流れる外径1/16インチのT字継手に6ml/時の速度で圧送した。結果として発生した霧状物は、250℃に加熱した管内に流れ込んだ。テトラキス(エチルメチルアミド)ジルコニウムのメチレン溶液(1重量%)を、0.4L/分で窒素ガスが流れるもう1つのT字継手に12ml/時の速度で圧送した。結果として発生した霧状物は、同じ加熱された管内に流入した。ガスの圧力は、液体窒素トラップを経由してガラス管の出口に取り付けられた真空ポンプにより5Torrに維持した。管の内部に設置されたケイ素及びガラス状炭素の基板に、管の長さに沿って厚みの変動するケイ酸ジルコニウムの膜でコーティングを施した。ラザフォード後方散乱分光法で膜を分析すると、ガラス状炭素上に被着した膜についてZrSi₂O₆という組成が得られた。膜内には炭素又は窒素は検出されなかった。ケイ素上に被着した膜の屈折率は、橢円偏光法により約1.6であることが分かった。

【0137】

例2. ケイ酸ジルコニウムのALD

前駆体を連続的にではなく5秒の間隔をおいた交番パルスで注入したという点を除いて、例1を反復した。同様の組成、つまりZrSi₂O₆の膜が、加熱ゾーンの全長に沿って均一の厚みで被着した。厚みは1サイクルあたり約0.3nmであった。

【0138】

例3. ケイ酸ハフニウムのCVD

テトラキス(エチルメチルアミド)ジルコニウムの代わりにテトラキス(エチルメチルアミド)ハフニウムを用いて、例1を反復した。およそHfSi₂O₆という組成の膜が形成された。膜中には炭素又は窒素は検出されなかった。ケイ素上に被着した膜の屈折率は、橢円偏光法により約1.6であることが分かった。

【0139】

例4. ケイ酸ハフニウムのALD

前駆体を連続的にではなく5秒の間隔をおいた交番パルスで注入したという点を除いて、例3を反復した。同様の組成、つまりHfSi₂O₆の膜が、加熱ゾーンの全長に沿って均一の厚みで被着した。厚みは1サイクルあたり約0.3nmであった。

【0140】

例5. ケイ酸イットリウムのCVD

テトラキス(エチルメチルアミド)ジルコニウムの代わりにトリス(tert-ブチル(トリメチルシリル)アミド)イットリウムを用いて例1を反復した。およそY₂Si₂O₇の組成の膜が形成された。膜中には炭素又は窒素は検出されなかった。ケイ素上に被着した膜の屈折率は、橢円偏光法により約1.6であることが分かった。

【0141】

例6. ケイ酸イットリウムのALD

前駆体を連続的にではなく5秒の間隔をおいた交番パルスで注入したという点を除いて、例5を反復した。同様の組成、つまりY₂Si₂O₇の膜が、加熱ゾーンの全長に沿って均一の厚みで被着した。厚みは1サイクルあたり約0.3nmであった。組成はおよそY₂Si₂O₇であった。

【0142】

例7. ケイ酸ランタンのCVD

テトラキス(エチルメチルアミド)ジルコニウムの代わりにトリス(ビス(トリメチルシリル)アミド)ランタンを、メチレンの代わりにテトラデカンを用いて、例1を反復した。La:Si比が約0.9である膜が、ガラス状炭素基板上に250℃の基板温度で形成された。膜中には炭素又は窒素は検出されなかった。

10

20

30

40

50

【0143】

例8.ケイ酸ランタンのALD

前駆体を連続的にではなく5秒の間隔をおいた交番パルスで注入したという点を除いて、例7を反復した。同様の組成の膜が、加熱ゾーンの全長に沿って均一の厚みで被着した。

【0144】

例9.リン酸リチウムのCVD

液体のリチウムビス(エチルジメチルシリル)アミド(1重量部)をメチレン(99部)と混合した。得られた溶液を、250℃に加熱した炉内で管(内径24mm)内部の被着ゾーンへ0.30L/分で流入する窒素ガスへ、T字継手へと12ml/時の速度で圧送することによって噴霧した。同時に、ジイソプロピルホスフェートの1%メチレン溶液を、同一の管状炉内に0.30L/分で流入するもう1つの窒素キャリヤガス流中へ同じように噴霧した。ガス圧は、液体窒素トラップを経由してガラス管の出口に取り付けられた真空ポンプにより5Torrに維持した。ガラス管の底に置かれたシリコン基板上ならびに管の内部にも、薄い膜が被着した。厚みプロフィールは、管状炉へのガスの入口近くでピークを示した。膜をX線光電子分光法により分析し、リチウム、リン及び酸素を含むことがわかった。

【0145】

例10.リン酸リチウムのALD

材料を5秒の時間的間隔をおいた交番パルスで導入することに変更して、例9を反復した。被着ゾーン全体を通して厚みがほぼ一定であったという点を除き、同様のリン酸リチウム膜が被着した。

【0146】

比較例1.トリス(tert-ブトキシ)シラノールのみを用いた対照被着

ケイ素前駆体のみを用いジルコニウム前駆体は用いずに、例1を反復した。膜は被着しなかった。

【0147】

比較例2.テトラキス(エチルメチルアミド)ジルコニウムのみを用いた対照被着

ジルコニウム前駆体のみを用いケイ素前駆体は用いずに、例1を反復した。膜は被着しなかった。

【0148】

比較例3.テトラキス(エチルメチルアミド)ハフニウムのみを用いた対照被着

ハフニウム前駆体のみを用いケイ素前駆体は用いずに、例3を反復した。膜は被着しなかった。

【0149】

比較例4.トリス(tert-ブチル(トリメチルシリル)アミド)イットリウムのみを用いた対照被着

イットリウム前駆体のみを用いケイ素前駆体は用いずに、例5を反復した。膜は被着しなかった。

【0150】

比較例5.トリス(ビス(トリメチルシリル)アミド)ランタンのみを用いた対照被着

ランタン前駆体のみを用いケイ素前駆体は用いずに、例7を反復した。膜は被着しなかった。

【0151】

比較例6.ジイソプロピルホスフェートのみを用いた対照被着

リン前駆体のみを用いリチウム前駆体は用いずに、例9を反復した。膜は被着しなかった。

【0152】

比較例7.リチウムビス(エチルジメチルシリル)アミドのみを用いた対照被着

リチウム前駆体のみを用いリン前駆体は用いずに、例9を反復した。膜は被着しなかった。

10

20

30

40

50

た。

【0153】

例11. 金属ケイ酸塩及びリン酸塩のALD形成

窒素キャリヤガス中へ前躯体の溶液のパルスを送給するのに自動車用燃料インジェクタ(フォードCM-4722F13Z-9F593-A型)を用いて、ALD例2、4、6、8及び10を反復した。弁が約50ミリ秒開放される毎に、約0.05mの溶液が送給された。同様の結果が得られた。

【0154】

ALD例2、4、6、8及び10を、窒素キャリヤガス中へテトラデカン溶液のパルスを送給するためガスクロマトグラフへ試料を注入するのに通常用いられる6ポート式サンプリング弁(Valco EP4C6WEPH型、Valco Instruments, Houston, TX)を使用して、反復した。50マイクロリットルの容積をもつ外部試料ループを使用した。バルブが開放される毎に、約50マイクロリットルの溶液が外径1/16インチ、内径0.040インチのニッケル管内に流れ込み、この管の中で溶液を、管の外側全体にわたり流れる高温の油からの熱によって気化させた。窒素キャリヤガスが、小さい管からALD反応装置管へと蒸気を移動させた。同様の結果が得られた。

10

【0155】

もう1つの一連の例においては、室温で液体である前躯体のパルスを、小さい(0.5マイクロリットル)内部サンプリングループをもつ4ポート式サンプリング弁(Valco EH2C14WE.5PH、Valco Instruments, Houston, TX)を用いた例2、4、6、8及び10と同様のALD実験のために送給した。バルブが開放する毎に、約0.5マイクロリットルの液が外径1/16インチ、内径0.040インチのニッケル管内に流れ込み、この管の中で液を管の外側全体にわたり流れる高温の油からの熱によって気化させた。窒素キャリヤガスが、小さい管からALD反応装置管内へと蒸気を移動させた。同様の結果が得られた。

20

【0156】

例12. 酸化ハフニウムのALD

図1の装置を使用して酸化ハフニウムの層を被着させた。250に保った被着チャンバ内に5秒毎に交互に、 0.5×10^{-9} モル/cm²の量テトラキス(ジメチルアミド)ハフニウム蒸気及び 4×10^{-9} モル/cm²の量の水蒸気を注入した。チャンバには、0.15 Torrの圧力を維持するのに充分な窒素キャリヤガスの連続流も供給した。被着チャンバは、チャンバを通る気体流の方向に対し垂直な平面内で2.3平方センチメートルの断面積であった。被着チャンバの出口は、約0.012秒で被着チャンバに等しい体積を吸い出すのに充分な能力(195リットル/分)をもつ真空ポンプに接続した。

30

【0157】

これらの反応条件の結果として、被着チャンバ内の基板上及びその内壁の上に透明な電気絶縁性酸化ハフニウム膜が被着した。その組成は、ガラス状炭素基板上の膜のラザフォード後方散乱分光法(RBS)により HfO_2 であるものと測定された。炭素又は窒素は検出されなかった(1原子パーセント未満)。橢円偏光法により、その厚みは0.1ナノメートル/サイクル、その屈折率は2.05と測定された。RBS及び橢円偏光法からのデータを組合わせると、約9という密度が得られた。厚みは、被着領域全体にわたり一定で、推定測定誤差は約1%以内であった。小角X線反射率測定により厚みを確認して、9.23 g/cm³という密度が得られた。X線反射率はまた、膜が非常に平滑なものであり、厚み43 nmの膜についての根平均二乗表面粗さが約0.4 nmであることも示した。走査型電子顕微鏡で調べると、150で成長させた膜は250で成長させたものよりもさらに一層平滑であることが示された。

40

【0158】

いざれか一方の反応物の量をより多くして例12を反復したところ、膜の厚みは増大せず、またその特性が変化することもなかった。これらの結果は、表面反応が自己制限的であることを示している。この結論は、被着チャンバ110内部に水晶微量てんびん(図示

50

せず)を設置することによって確認され、これによると、最初に被着した塊の量が増大しその後各々の量が増大するにつれて水平になることが示された。これらの自己制限的表面反応の結果として、50を上回る長さ対直径比の孔の内部に均一な膜が被着できた。これらの孔内部の厚みの均一性は、孔の無い平坦な表面上の反応の飽和に必要とされる最小値の10倍まで使用量を増大させることで改善された。真空ポンプの能力(速度)を低減させることも、被着チャンバを通り抜ける蒸気の線速度を減少させ、それにより蒸気が孔を下へと拡散できる時間を増加させること、すなわち流束(露出のラングミュア)を増大させることによって、ステップカバレッジを向上させる一助となる。図3は、非常に均一な厚みを明らかに示すべく割られた、酸化ハフニウムでコーティングされた孔の走査型顕微鏡写真を示している。酸化ハフニウム層は、暗い背景として現われるケイ素内の、狭い垂直の孔の各々の輪郭を描く明るいラインである。この顕微鏡写真の上部には、酸化ハフニウムの被着に先立ちそこから孔がエッチングされたケイ素の上部表面がある。

【0159】

基板温度を100～300の範囲として例12を反復して、同様の結果が得られた。300を超える温度では、テトラキス(ジメチルアミド)ハフニウムの量を増加させるにつれて厚みは増大した。このことは、テトラキス(ジメチルアミド)ハフニウムの熱分解に起因して、300を超える温度では表面の反応が自己制御的でないことを示している。

【0160】

例13.酸化ジルコニウムのALD

テトラキス(ジメチルアミド)ハフニウムの代わりにテトラキス(ジメチルアミド)ジルコニウムを用いて、例12を反復した。同様の特性をもつ二酸化ジルコニウムの膜が被着した。

【0161】

例14.酸化ハフニウムのALD

水蒸気の代わりにtert-ブタノール蒸気を用いて例12を反復した。同様の特性をもつ二酸化ハフニウムの膜が被着した。

【0162】

例15.酸化タンタルのALD

テトラキス(ジメチルアミド)ハフニウム蒸気の代わりにエチルイミドトリス(ジエチルアミド)タンタル蒸気用いて、例12を反復した。Ta₂O₅の透明な膜が被着した。それらは、屈折率が2.2であり、1サイクルあたりの厚みが約0.06nmであった。

【0163】

例16.リン酸アルミニウムのALD

基板温度400で、ジイソプロピルホスフェートとトリメチルアルミニウムの蒸気の3×10⁻⁹モル/cm²という投入量を交互に用いてALDを実施した。おおよそAl₂P₄O₁₃の組成をもつ透明なリン酸アルミニウム膜が、1サイクルあたり0.1nmの速度で被着した。それらの屈折率は約1.5であった。

【0164】

例17.ケイ酸アルミニウムのALD

基板温度300で、3×10⁻⁹モル/cm²の量のトリメチルアルミニウム蒸気と1.2×10⁻⁸モル/cm²の量のトリス(tert-ブトキシ)シラノール蒸気を交互に用いてALDを実施した。おおよそAl₂Si₈O₁₉という組成を有する透明なケイ酸アルミニウム膜が、1サイクルあたり1nmという著しく高い速度で被着した。それらの屈折率は約1.48であった。膜の表面は非常に平滑である。原子間力顕微鏡により、厚さ150nmのケイ酸アルミニウム膜について0.8nm未満の根平均二乗粗さが測定された。シリカ基板上の厚さ2マイクロメータの膜における引張応力は、約0.2ギガパスカルであると測定された。単結晶ケイ素上に被着した同様の膜は、0.03ギガパスカルというそれより小さい引張応力を示した。厚さ6ミクロンの膜は、引張応力を原因とする亀裂や剥離を示した。

10

20

30

40

50

【0165】

この引張応力は、プラズマ処理によって、減らし、なくし、あるいは圧縮応力へと逆転させることも可能である。薄い層（例えば5～10 nmといった）を被着後に一時的に被着を停止させ、高周波プラズマを（O₂ + アルゴンといった低圧ガス中で）適用し、その後プラズマ出力を停止して被着を再開させる。特定の利用分野、特により厚い膜を必要とする利用分野の必要条件に適合させた引張又は圧縮応力値を有するより厚い層を構築するためには、被着とプラズマ処理の多重サイクルを利用することができる。

【0166】

例18.ケイ酸アルミニウムのALD

基板温度200で、 3×10^{-9} モル/cm²の量のトリメチルアルミニウム蒸気と 3×10^{-8} モル/cm²の量のトリス（tert-ブトキシ）シラノール蒸気を交互に用いてALDを実施した。およそAl₂Si₁₆O₃₅の組成を有する透明なケイ酸アルミニウム膜が、1サイクルあたり2 nmという著しく高い速度で被着した。それらの屈折率は約1.47であった。

10

【0167】

例19.ケイ酸アルミニウムのALD

基板温度250で、 3×10^{-9} モル/cm²の量のトリス（ジメチルアミノ）アルミニウム蒸気と 3×10^{-8} モル/cm²の量のトリス（tert-ブトキシ）シラノール蒸気を交互に用いてALDを実施した。0.1 nm/サイクルの厚み及び約1.46の屈折率をもつケイ酸アルミニウム膜が形成された。

20

【0168】

例20.ケイ酸アルミニウムのALD

トリス（tert-ブトキシ）シラノール蒸気の代わりにトリス（tert-ペンチルオキシ）シラノール蒸気を用いて、例19を反復した。同様の結果が得られた。

【0169】

例21.ケイ酸アルミニウムのALD

トリス（ジメチルアミノ）アルミニウム蒸気とトリス（tert-ブトキシ）シラノール蒸気の投入の間に水蒸気を投入して、例19を反復した。気体流の方向に沿って0.1 nm/サイクル（±1%）という非常に均一の厚みをもつ同様の膜が得られた。

【0170】

30

例22.ケイ酸ランタンのALD

テトラキス（ジメチルアミド）ハフニウム蒸気の代わりにトリス（ビス（トリメチルシリル）アミド）ランタン蒸気を用い、図2の装置を上述の通りに使用して、例12を反復した。250の基板温度で基板上に約2というLa:Si比をもつ透明な酸化物膜が形成された。膜中に炭素又は窒素は検出されなかった。それらの屈折率は1.7、厚さは1サイクルあたり約0.1 nmである。

【0171】

例23.酸化ランタンのALD

図2の装置を用い、トリス（2,2,6,6-テトラメチルピペリジド）ランタン蒸気と水蒸気を交互に投入してALDを実施し、酸化ランタン膜を形成することができる。

40

【0172】

例24.二酸化ケイ素のALD

テトライソシアナトシラン蒸気及びトリス（tert-ブトキシ）シラノール蒸気を交互に投入してALDを実施し、酸化ケイ素膜を形成することができる。これらの比較的反応性が低い前駆体については、より大きい露出流束（>10⁻⁷ラングミュア）が必要とされる。

【0173】

当業者であれば、日常的な実験を用いるだけで、ここに具体的に記載した発明の特定の態様と同等のものを数多く認識するか又は確認できよう。かかる同等のものは、特許請求の範囲に記載されたものの範囲内に包含されるものである。

50

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の少なくとも1つの態様の実施において使用される原子層堆積装置の断面図である。

【図2】 本発明の少なくとも1つの態様の実施において使用される原子層堆積装置の断面図である。

【図3】 本発明の1態様を用いた二酸化ハフニウムで均一にコーティングされたシリコンウェーハ内の孔の断面走査電子顕微鏡写真である。

【図1】

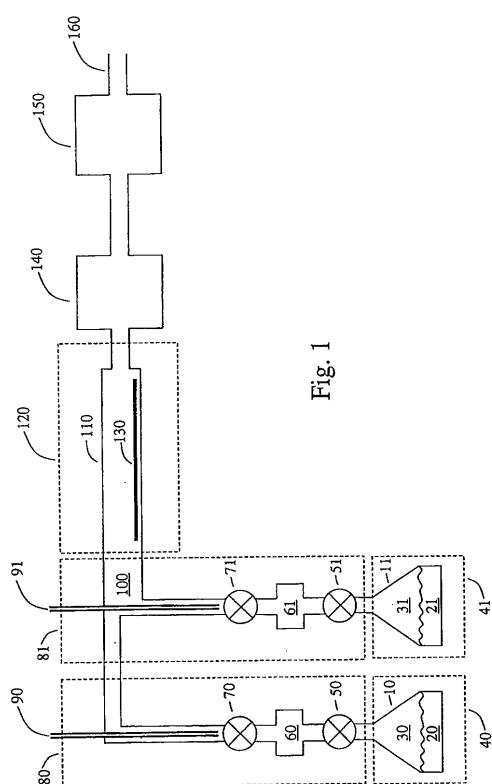


Fig. 1

【図2】

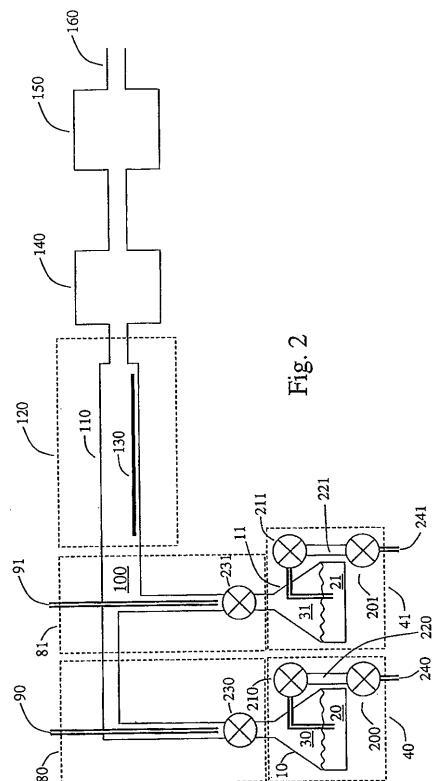
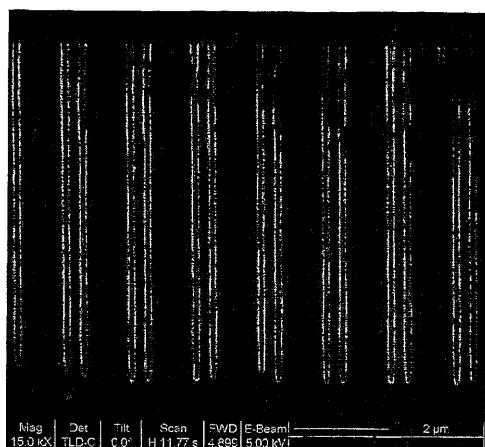


Fig. 2

【図3】

Fig. 3



フロントページの続き

(74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
(74)代理人 100081330
弁理士 樋口 外治
(72)発明者 ゴードン, ロイ ジ - .
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02138, ケンブリッジ, ハイランド ストリート 22
(72)発明者 ベッカー, ジル
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02139, ケンブリッジ, コテージ ストリート 7
(72)発明者 ハウスマン, デニス
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02478, ベルモント, スプリング ストリート 47
(72)発明者 スー, セイジ
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02478, ベルモント, チャニング ロード 61

審査官 末松 佳記

(56)参考文献 特開平07-153696 (JP, A)
特開平06-140390 (JP, A)
特開昭62-067175 (JP, A)
IKEDA, Y. et al, Ozone/organic-source APCVD for ULSI reflow glass films. , NEC Res Dev
, 1989年 7月, No.94, p.1-7
Chemical kinetics in chemical vapor deposition: growth of silicon dioxide from tetraethyl oxysilane (TEOS) , Thin Solid Films, 2000年 4月17日, Volume 365, Issue 2, Pages 251-263

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/00 - 16/56
C01B 33/06
H01L 21/314 - 21/318