

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6941610号
(P6941610)

(45) 発行日 令和3年9月29日(2021.9.29)

(24) 登録日 令和3年9月8日(2021.9.8)

(51) Int.Cl.

C23C 16/14 (2006.01)

F 1

C 2 3 C 16/14

請求項の数 12 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2018-530084 (P2018-530084)
 (86) (22) 出願日 平成28年12月12日 (2016.12.12)
 (65) 公表番号 特表2019-500497 (P2019-500497A)
 (43) 公表日 平成31年1月10日 (2019.1.10)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2016/066120
 (87) 國際公開番号 WO2017/116665
 (87) 國際公開日 平成29年7月6日 (2017.7.6)
 審査請求日 令和1年12月5日 (2019.12.5)
 (31) 優先権主張番号 14/986,313
 (32) 優先日 平成27年12月31日 (2015.12.31)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73) 特許権者 591036572
レール・リキードーソシエテ・アノニム・
プール・レテュード・エ・レクスプロワタ
シオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロ
ード
フランス国、75007 パリ、カイ・ド
ルセイ 75
(74) 代理人 100090398
弁理士 大渕 美千栄
(74) 代理人 100090387
弁理士 布施 行夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】マンガン含有フィルム形成組成物、マンガン含有フィルム形成組成物の合成およびフィルム析出における使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基体上にMn含有層を析出する方法であって、
 $\{ \text{Mn} [\text{NiMe}_2\text{Et}_2]_2 \}_2$ であるシリルアミド含有前駆体を含んでなる
 Mn含有フィルム形成組成物の蒸気を、その中に基体が配置された反応器中に導入すること。

蒸着法を使用して、前記シリルアミド含有前駆体の少なくとも一部を前記基体上に析出させ、前記Mn含有層を形成することと
を含んでなる方法。

【請求項 2】

前記Mn含有層がMnである、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記Mn含有層がMnOSiである、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記Mn含有層がMnNである、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記基体がSiO₂である、請求項2～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

基体上にMn含有層を析出する方法であって、

$\{ \text{Mn} [\text{NiMe}_2\text{Et}_2]_2 \}_2$ であるシリルアミド含有前駆体を含んでなる

10

20

Mn含有フィルム形成組成物を含んでなるMn含有フィルム形成組成物デリバリー・デバイスを蒸着チャンバーに流体連結することと、

前記Mn含有フィルム形成組成物デリバリー・デバイスを、約0.2トル(約27パスカル)～約1.5トル(約200パスカル)の前記Mn含有フィルム形成組成物の蒸気圧を発生する温度まで加熱することと；

Mn含有フィルム形成組成物の蒸気を、その中に基体が配置された前記蒸着チャンバー中に送達することと、

蒸着法を使用して、前記シリルアミド含有前駆体の少なくとも一部を前記基体上に析出させ、前記Mn含有層を形成することと

を含んでなる方法。

10

【請求項7】

前記Mn含有フィルム形成組成物デリバリー・デバイスを、前記温度に、2週間～12カ月の期間維持することをさらに含んでなる、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

{Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂}₂であるシリルアミド含有前駆体を含んでなり、かつ80において2週間後の5%未満の残渣質量の熱重量分析によって実証された熱安定性を有するマンガン含有フィルム形成組成物。

【請求項9】

90において2カ月後の5%未満の残渣質量の熱重量分析によって実証された熱安定性を有する、請求項8に記載のマンガン含有フィルム形成組成物。

20

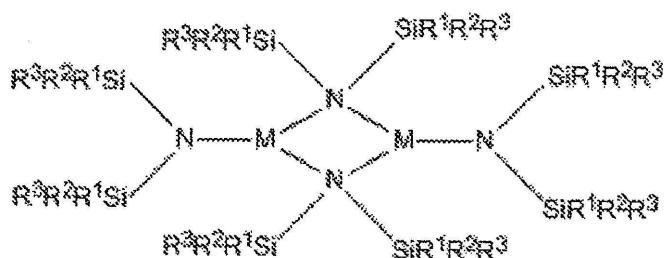
【請求項10】

前記マンガン含有フィルム形成組成物が、{Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂}₂から本質的になる、請求項8に記載のマンガン含有フィルム形成組成物。

【請求項11】

次式

【化1】



30

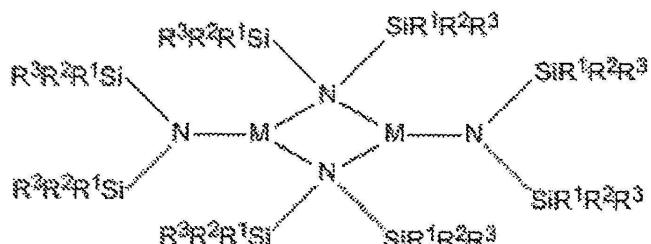
(式中、MはMnであり；各R¹はEtであり、かつ各R²およびR³はMeである)を有し、標準温度および圧力において液体である液体シリルアミド含有前駆体を含んでなる、マンガン含有フィルム形成組成物。

【請求項12】

入口導管および出口導管を有するキャニスターを含んでなり、かつ次式

40

【化2】



50

(式中、MはMnであり；各R¹はEtであり、かつ各R²およびR³はMeである)を有する液体シリルアミド含有前駆体を含んでなるマンガン含有フィルム形成組成物を含有する、Mn含有フィルム形成組成物デリバリーデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願への相互参照

本出願は、全ての目的のために、参照によって全体として本明細書に組み込まれる、2015年12月31日出願の米国特許出願第14/986,313号明細書の利益を請求する。

10

【0002】

マンガン含有フィルム形成組成物、マンガン含有フィルム形成組成物の調製およびマンガ含有フィルム形成組成物のフィルムの蒸着のための使用が開示される。マンガ含有フィルム形成組成物は、シリルアミド含有前駆体、特に、{Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂}₂を含んでなる。

【背景技術】

【0003】

化学蒸着(CVD)および原子層析出(ALD)は、半導体デバイス用の薄フィルムを製造するための主要な析出技術として応用されている。これらの方法は、析出プロセス間のパラメータの微細な調節によって、コンフォーマルフィルム(金属、酸化物、窒化物、ケイ化物など)の達成を可能にする。主にフィルムの成長は、金属含有化合物(前駆体)の化学反応によって制御され、そして最適前駆体の開発は、それらの特性および反応プロセスの予測下で不可欠である。

20

【0004】

特に、コバルト、鉄、マンガンおよびルテニウムの、遷移金属および遷移金属ケイ化物のフィルムは、種々の電子および電気化学的応用のために重要となっている。例えば、マンガ薄フィルムは、それらの高い透磁率のため、興味深い。半導体デバイスのフロントエンドプロセスにおいて、その低い抵抗性によるオーム接触のため、ニケイ化マンガン(MnSi₂)を形成するためにマンガ含有薄フィルムを使用するという多くの報告書がある。マンガ含有薄フィルムは、最近、Cu/低k自己形成バリア、不動態化層および超大規模集積化デバイスのためのキャッピング層として調査された。例えば、Chaeらへの米国特許第9,362,228号明細書、およびGordonら、Chemical vapor deposition(CVD) of manganese self-aligned diffusion barrier for Cu interconnections in microelectronics. In Advanced Metallization Conference 2008を参照のこと。

30

【0005】

シリルアミド化合物の合成が報告された(Monatsh. Chem. (1964), 95, pp. 1099-1102; Inorganic Chemistry, Vol. 23, No. 26, 1984, 4585; Polyhedron 9 (1990) p. 2959)。シリルアミド化合物を使用する蒸着フィルム形成も報告された(Chem. Vapor Deposition 1995, 1, No. 2, 49-51; 米国特許第6969539B2号明細書、R.G.Gordonら; 米国特許出願公開第2009/0053426A1号明細書 Applied Materials; 米国特許出願公開第2014/255606号明細書 Applied Materials)。

40

【0006】

Gordonらへの米国特許第6,969,539号明細書は、以下を開示する。

【0007】

【表1】

化合物	融点(°C)	蒸気圧(°C/トル)	参照/商業的供給源
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)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

当業者は、Mn(N(SiBuMe₂)₂)₂の液体形態が蒸着法に好ましく、その蒸気圧は、薄フィルム析出のための工業的利用には低すぎることを認識するであろう。 10

【0009】

蒸気相フィルム析出における使用のために十分に安定であるまま、適切に揮発するMn含有前駆体を選択することは商業的実施のために重要であり、かつ常に容易に決定されない。

【課題を解決するための手段】

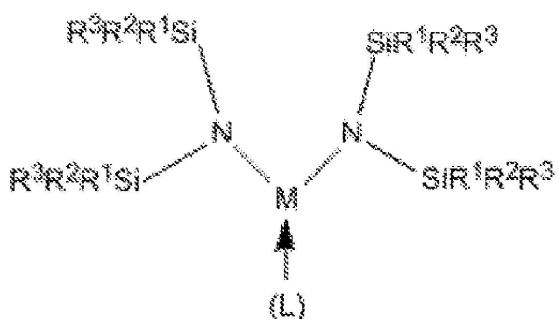
【0010】

次式：

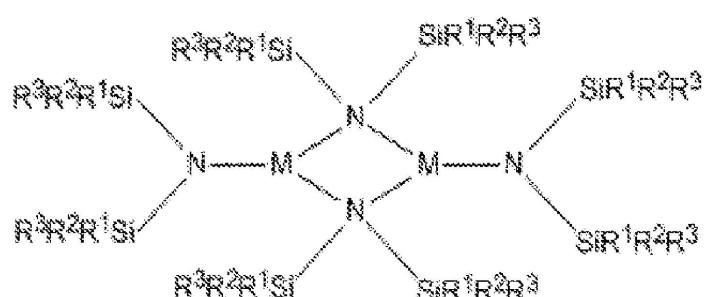
【0011】

【化1】

20



30



40

【0012】

(式中、MはMnであり；各R¹、R²およびR³は、独立して、水素(H)またはC1-C4炭化水素から選択され；Lは、ピリジン、NMe₃、NET₃、NMe₂Et、NMeEt₂、1-Me-ピロリジンまたはPMe₃から選択される1種またはそれ以上の中性付加物であり；かつR¹およびR²またはR²およびR³は結合して、環式ケイ素含有複素環を形成していてもよい)を有するシリルアミド含有前駆体を含んでなるマンガン含有フィルム形成組成物が開示される。開示されたシリルアミド含有フィルム形成組成物は、次の態様の1つまたはそれ以上を有してもよい：

各R¹、R²およびR³は、H、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n

50

- プチルまたは t - プチルから独立して選択され；
 シリルアミド含有前駆体は式 I を有し；
 シリルアミド含有前駆体は、Mn[N(SiMe₃)₂]₂(py) であり；
 シリルアミド含有前駆体は、Mn[N(SiMe₃)₂]₂(Me₃N) であり；
 シリルアミド含有前駆体は、Mn[N(SiMe₃)₂]₂(Et₃N) であり；
 シリルアミド含有前駆体は、Mn[N(SiMe₃)₂]₂(Me₂EtN) であり
; ;
 シリルアミド含有前駆体は、Mn[N(SiMe₃)₂]₂(MeEt₂N) であり
; ;
 シリルアミド含有前駆体は、Mn[N(SiMe₃)₂]₂(1-Me-ピロリジン) 10 であり；
 シリルアミド含有前駆体は、Mn[N(SiMe₃)₂]₂(PMe₃) であり；
 シリルアミド含有前駆体は、Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂(Me₃N) であり
; ;
 シリルアミド含有前駆体は、Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂(Et₃N) であり
; ;
 シリルアミド含有前駆体は、Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂(Me₂EtN) で 20 あり；
 シリルアミド含有前駆体は、Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂(MeEt₂N) で
; ;
 シリルアミド含有前駆体は、Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂(1-Me-ピロリジン) あり；
 シリルアミド含有前駆体は、Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂(PMe₃) あり
; ;
 シリルアミド含有前駆体は、式 II を有し；
 シリルアミド含有前駆体は、{Mn[N(SiMe₂Et)₂]}₂ であり；
 シリルアミド含有前駆体は、{Mn[N(SiMe₂H)₂]}₂ であり；
 シリルアミド含有前駆体は、{Mn[N(SiMe₃)(tBu)]₂}₂ であり；
 シリルアミド含有前駆体は、{Mn[N(SiMe₂nBu)₂]}₂ であり；
 シリルアミド含有前駆体は、{Mn[N(SiMeEt₂)₂]}₂ であり；
 シリルアミド含有前駆体は、Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂(py) であり；
 マンガン含有フィルム形成組成物は、約 99% w/w ~ 約 100% w/w のシリルアミド含有前駆体を含んでなり；
 マンガン含有フィルム形成組成物は、50 において 4 週間後、約 99% w/w ~ 約 100% w/w のシリルアミド含有前駆体を含んでなり；
 マンガン含有フィルム形成組成物は、室温(約 23)において 12 週間後、約 99% w/w ~ 約 100% w/w のシリルアミド含有前駆体を含んでなり；
 マンガン含有フィルム形成組成物は、1 トルのシリルアミド含有前駆体の蒸気圧を生じる温度における 2 週間の安定性試験後の熱重量分析下で 3% 未満の残渣質量を生じ；
 マンガン含有フィルム形成組成物は、1 トルのシリルアミド含有前駆体の蒸気圧を生じる温度における 3 週間の安定性試験後の熱重量分析下で 3% 未満の残渣質量を生じ；
 マンガン含有フィルム形成組成物は、1 トルのシリルアミド含有前駆体の蒸気圧を生じる温度における 2 カ月間の安定性試験後の熱重量分析下で 3% 未満の残渣質量を生じ；
 マンガン含有フィルム形成組成物は、約 95% w/w ~ 約 100% w/w のシリルアミド含有前駆体を含んでなり；
 Mn 含有フィルム形成組成物は、約 5% w/w ~ 約 50% w/w のシリルアミド含有前駆体を含んでなり；
 Mn 含有フィルム形成組成物は、水を含まず；
 Mn 含有フィルム形成組成物は、約 0% w/w ~ 約 5% w/w の不純物を含んでなり
;

Mn含有フィルム形成組成物は、約0.0%w/w～約2.0%w/wの不純物を含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0.0%w/w～約1.0%w/wの不純物を含んでなり；

不純物は、ハロゲン化物、アルカリ金属、アリル置換シラン、リチウム、ナトリウムまたはカリウムハロゲン化物；THF；エーテル；ペンタン；シクロヘキサン；ヘプタン；ベンゼン；トルエンを含み；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約1ppmwの金属不純物を含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約500ppbwの金属不純物を含んでなり； 10

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのAlを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのAsを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのBaを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのBeを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのBiを含んでなり； 20

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのCdを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのCaを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのCrを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのCoを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのCuを含んでなり； 30

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのGaを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのGeを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのHfを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのZrを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのInを含んでなり； 40

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのFeを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのPbを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのLiを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのMgを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのWを含んでなり 50

;

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのNiを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのKを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのNaを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのSrを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのThを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのSnを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのTiを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのUを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのVを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppbw～約100ppbwのZnを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppmw～約100ppmwのClを含んでなり；

Mn含有フィルム形成組成物は、約0ppmw～約100ppmwのBrを含んでなる。

【0013】

入口導管および出口導管を有するキャニスターを含んでなり、かつ上記で開示されたいずれかのMn含有フィルム形成組成物を含有する、Mn含有フィルム形成組成物デリバリーデバイスも開示される。開示されたデバイスは、次の態様の1つまたはそれ以上を有してもよい：

Mn含有フィルム形成組成物は、10ppmw未満の金属汚染物全濃度を有し；

入口導管の端部は、Mn含有フィルム形成組成物の表面上に配置され、かつ出口導管の端部は、Mn含有フィルム形成組成物の表面下に配置され；

入口導管の端部はMn含有フィルム形成組成物の表面下に配置され、かつ出口導管の端部は、Mn含有フィルム形成組成物上に配置され；

入口および出口上にダイヤフラムバルブをさらに含んでなり；

キャニスターの内面上に1層またはそれ以上のバリア層をさらに含んでなり；

キャニスターの内面上に1～4層のバリア層をさらに含んでなり；

キャニスターの内面上に1層または2層のバリア層をさらに含んでなり；

各バリア層が、酸化ケイ素層、窒化ケイ素層、酸窒化ケイ素層、炭窒化ケイ素層、酸炭窒化ケイ素層またはその組合せを含んでなり；

各バリア層が、5～1000nmの厚さであり；

各バリア層が、50～500nmの厚さであり；

Mn含有フィルム組成物が、{Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂}₂を含んでなる。

【0014】

基体上にMn含有層を析出する方法も開示される。上記で開示されたいずれかのMn含有フィルム形成組成物の蒸気を、その中に基体が配置された反応器中に導入する。蒸着法を使用して、シリルアミド含有前駆体の少なくとも一部を基体上に析出させ、Mn含有層を形成する。開示された方法は、次の態様の1つまたはそれ以上を有してもよい：

10

20

30

50

40

50

Mn含有フィルム形成組成物は、式 {Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂}₂ を有するシリルアミド含有前駆体を含んでなり；

第2の前駆体を含んでなる蒸気を反応器に導入し；

第2の前駆体の元素が、第2族、第13族、第14族、遷移金属、ランタナイトおよびその組合せからなる群から選択され；

第2の前駆体の元素が、Mg、Ca、Sr、Ba、Zr、Hf、Ti、Nb、Ta、Al、Si、Ge、Yまたはランタナイトから選択され；

反応物を反応器に導入し；

反応物が、O₂、O₃、H₂O、H₂O₂、NO、NO₂、カルボン酸、そのラジカルおよびその組合せからなる群から選択され；

反応物が、プラズマ処理酸素であり；

反応物が、オゾンであり；

反応物が、H₂、NH₃、(SiH₃)₃N、(SiH₄、Si₂H₆、Si₃H₈、Si₄H₁₀、Si₅H₁₀、Si₆H₁₂などの)ヒドリドシラン、(SiHCl₃、SiH₂Cl₂、SiH₃Cl、Si₂Cl₆、Si₂HCl₅、Si₃Cl₈などの)クロロシランおよびクロロポリシラン、(Me₂SiH₂、Et₂SiH₂、MeSiH₃、EtSiH₃などの)アルキルシラン、(N₂H₄、MeHNNH₂、MeHNNHMeなどの)ヒドラジン、(NMeH₂、NEtH₂、NMe₂H、NEt₂H、NMe₃、NET₃、(SiMe₃)₂NHなどの)有機アミン、ピラゾリン、ピリジン、(B₂H₆、9-ボラビシクロ[3,3,1]ノナン、トリメチルボロ、トリエチルボロン、ボラジンなどの)B含有分子、(トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛などの)アルキル金属、そのラジカル種およびその混合物からなる群から選択され；

反応物が、H₂、NH₃、SiH₄、Si₂H₆、Si₃H₈、SiH₂Me₂、SiH₂Et₂、N(SiH₃)₃、その水素ラジカルおよびその混合物からなる群から選択され；

反応物が、NH₃、N₂H₄、N(SiH₃)₃、N(CH₃)H₂、N(C₂H₅)H₂、N(CH₃)₂H、N(C₂H₅)₂H、N(CH₃)₃、N(C₂H₅)₃、(SiMe₃)₂NH、(CH₃)HNNH₂、(CH₃)₂NNH₂、その窒素含有ラジカル種およびその混合物からなる群から選択され；

反応物が、HCD_SまたはPCDSであり；

反応物が、プラズマ処理N₂であり；

蒸着法が、化学蒸着(CVD)プロセスであり；

蒸着法が、ALDプロセスであり；

蒸着法が、PEALDプロセスであり；

蒸着法が、空間的ALDプロセスであり；

マンガン含有層が、酸化マンガン層であり；

マンガン含有層が、窒化マンガン層であり；

マンガン含有層が、Mnであり；かつ

マンガン含有層が、MnSiである。

【0015】

基体上にケイ酸マンガン自己形成バリア層を析出する方法も開示される。上記で開示されたいづれかのMn含有フィルム形成組成物の蒸気を、その中に基体が配置された反応器中に導入する。基板は、その上のケイ素ベースの絶縁層に形成されたビアを有し、ケイ素ベースの絶縁層は、ビアの側壁を形成し、そして金属線は、ビアの底部を形成する。蒸着法を使用して、シリルアミド含有前駆体の少なくとも一部を、ビアの底部ではなく、側壁上に析出させ、ケイ酸マンガン自己形成層を形成する。開示された方法は、次の態様の1つまたはそれ以上を有してもよい：

Mn含有フィルム形成組成物は、式 {Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂}₂ を有するシリルアミド含有前駆体を含んでなり；

10

20

30

40

50

ピアは、約 3 : 1 ~ 約 20 : 1 のアスペクト比を有し；
 ケイ素ベースの絶縁層は、Si および O を含有し；
 ケイ素ベースの絶縁層は、熱酸化ケイ素であり；
 ケイ素ベースの絶縁層は、SiO₂ であり；
 ケイ素ベースの絶縁層は、SiOC であり；
 ケイ素ベースの絶縁層は、多孔性 SiOC であり；
 金属線は、銅であり；
 蒸着法が、CVD プロセスであり；
 蒸着法が、ALD プロセスであり；
 蒸着法が、PEALD プロセスであり；
 蒸着法が、空間的 ALD プロセスであり；そして
 基体を焼き鈍しする。

【0016】**表記法および命名法**

特定の略語、記号および用語は、次の明細および請求項全体で使用され、かつ次のものを含む。

【0017】

本明細書で使用される場合、不定冠詞「a」または「an」は、1 またはそれ以上を意味する。

【0018】

本明細書で使用される場合、「およそ(approximately)」または「約(about)」という用語は、明記された値の ± 10 % を意味する。

【0019】

本明細書に記載されるいづれかの、および全ての範囲は、それらの終点を含む（すなわち、x = 1 ~ 4 は、x = 1、x = 4 および x = その間のいづれの数も含む）。

【0020】

本明細書で使用される場合、「アルキル基」という用語は、炭素および水素原子のみを含有する飽和官能基を意味する。さらに、「アルキル基」という用語は、直鎖、分枝鎖または環式アルキル基を意味する。直鎖アルキル基の例としては、限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが含まれる。分岐鎖アルキル基の例としては、限定されないが、t - ブチルが含まれる。環式アルキル基の例としては、限定されないが、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが含まれる。

【0021】

本明細書で使用される場合、「炭化水素」という用語は、水素および炭素原子のみを含有する官能基を意味する。官能基は、飽和であってもよい（単結合のみを含有する）か、または不飽和であってもよい（二重または三重結合を含有する）。

【0022】

本明細書で使用される場合、「複素環」という用語は、その環員として少なくとも 2 個の異なる元素の原子を有する環式化合物を意味する。

【0023】

本明細書で使用される場合、「Me」という略語は、メチル基を意味し；「Et」という略語は、エチル基を意味し；「Pr」という略語は、いづれかのプロピル基（すなわち、n - プロピルまたはイソプロピル）を意味し；「iPr」という略語は、イソプロピル基を意味し；「Bu」という略語は、いづれかのブチル基（n - ブチル、イソブチル、t - ブチル、sec - ブチル）を意味し；「tBu」という略語は、tert - ブチル基を意味し；「sBu」という略語は、sec - ブチル基を意味し；「iBu」という略語は、イソブチル基を意味し；「Ph」という略語は、フェニル基を意味し；「py」という略語は、ピリジン基を意味し；「THF」という略語は、テトラヒドロフランを意味し；そして「Cp」という略語は、シクロペントジエニル基を意味する。

【0024】

10

20

30

40

50

本明細書中、元素の周期表からの元素の標準的な略語が使用される。元素はこれらの略語によって示されてもよいことは理解されるべきである（例えば、Mnはマンガンを意味し、Siはケイ素を意味し、Cは炭素を意味する、など。）

【0025】

酸化マンガンなどの析出されたフィルムまたは層が、それらの適切な化学量論を参照せずに、明細書および請求項全体で列挙されることを留意されたい。層は、MがMnであり；かつk、l、m、n、oおよびpが、包括的に1～6の範囲である、純粋(M)層、ケイ化物(M_xSi_p)層、炭化物(M_xC_p)層、窒化物(M_kN_l)層、酸化物(M_nO_m)層またその混合物を含み得る。例えば、ケイ化マンガンは、kおよびlが、それぞれ、0.5～5の範囲である、Mn_kSi_lである。いずれの参照された層も、nが0.5～1.5の範囲であり、かつmが1.5～3.5の範囲である、酸化ケイ素層、Si_nO_mを含んでよい。酸化ケイ素層は、Applied Materials, Inc.によるBlack Diamond IIまたはIII材料などの炭素ドープされた酸化ケイ素ベースの低k誘電体材料などの酸化ケイ素ベースの誘電体材料であってもよい。代わりに、いずれの参照されたケイ素含有層も、純粋なケイ素であってもよい。いずれのケイ素含有層も、B、C、P、Asおよび/またはGeなどのドーパントを含んでもよい。

【0026】

本発明の性質および目的をさらに理解するために、添付の図面と一緒に、以下の詳細な説明が参照されるべきである。添付の図面では、同様の要素は、同一または類似の参考番号が与えられている。

20

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】Mn含有フィルム形成組成物デリバリーデバイス1の一実施形態の側面断面図である。

【図2】Mn含有フィルム形成組成物デリバリーデバイス1の第2の実施形態の側面断面図である。

【図3】固体Mn含有フィルム形成組成物を昇華させるための固体前駆体昇華器100の例示的な実施形態の側面断面図である。

【図4】温度の増加による{Mn[N(SiMe₃)₂]₂}₂、{Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂}₂、{Mn[N(SiMe₃)(tBu)₂]₂}₂および{Mn[N(SiMe₂nBu)₂]₂}₂の重量損失パーセントを示す、1010ミリバール下での比較オープンカップ熱重量分析(TGA)グラフ。

30

【図5】120における安定性試験の前、ならびに1および2週間、1、2および3カ月後の、温度の増加による{Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂}₂の重量損失パーセントを示す、TGAグラフ。

【図6】90における安定性試験の前、ならびに1および2週間後の、温度の増加による{Mn[N(SiMe₃)(tBu)₂]₂}₂の重量損失パーセントを示す、TGAグラフ。

【図7】70における安定性試験の前、ならびに8週間および3カ月後の、温度の増加による{Mn[N(SiMe₃)₂]₂}₂の重量損失パーセントを示す、TGAグラフ。

40

【図8】90における安定性試験の前、ならびに2および4週間、2および3カ月後の、温度の増加による{Mn[N(SiMe₃)₂]₂}₂の重量損失パーセントを示す、TGAグラフ。

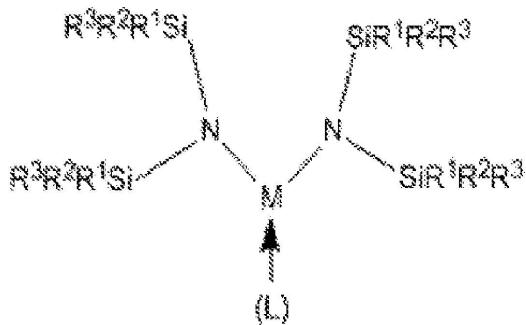
【発明を実施するための形態】

【0028】

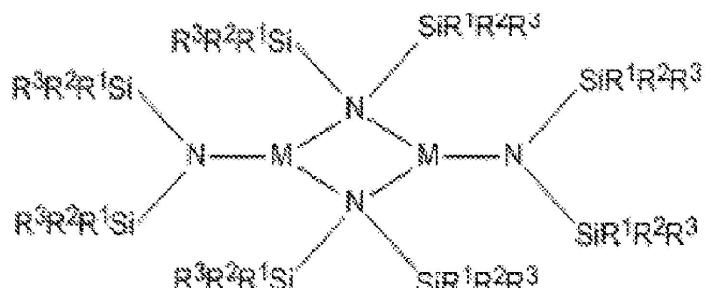
次式：

【0029】

【化2】



式 I



式 II

10

20

【0030】

(式中、MはMnであり；各R¹、R²およびR³は、独立して、水素(H)またはC1-C4炭化水素から選択され；Lは、ピリジン、NMe₃、NEt₃、NMe₂Et、NMeEt₂、1-Me-ピロリジンまたはPM₃から選択される1種またはそれ以上の中性付加物であり；かつR¹およびR²またはR²およびR³は結合して、環式ケイ素含有複素環を形成していてもよい)を有するシリルアミド含有前駆体を含んでなるMn含有フィルム形成組成物が開示される。各R¹、R²およびR³は、好ましくは、独立して、H、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチルまたはt-ブチルである。

30

【0031】

式Iを有する例示的なシリルアミド含有前駆体としては、Mn[N(SiMe₃)₂]₂(py)；Mn[N(SiMe₃)₂]₂(Me₃N)；Mn[N(SiMe₃)₂]₂(Et₃N)；Mn[N(SiMe₃)₂]₂(Me₂EtN)；Mn[N(SiMe₃)₂]₂(MeEt₂N)；Mn[N(SiMe₃)₂]₂(1-Me-ピロリジン)；Mn[N(SiMe₃)₂]₂(PM₃)；Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂(py)；Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂(Me₃N)；Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂(Et₃N)；Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂(Me₂EtN)；Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂(MeEt₂N)；Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂(1-Me-ピロリジン)；Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂(PM₃)およびそれらの組合せが含まれる。

40

【0032】

式IIを有する例示的なシリルアミド含有前駆体としては、{Mn[N(SiMe₃)₂]₂}；{Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂}；{Mn[N(SiMeEt₂)₂]}；{Mn[N(SiMe₂H)₂]}；{Mn[N(SiMe₃)(tBu)]₂}；{Mn[N(SiMe₂nBu)₂]}およびそれらの組合せが含まれる。好ましくは、式IIを有する例示的なシリルアミド含有前駆体は、{Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂}；{Mn[N(SiMeEt₂)₂]₂}；{Mn[N(SiMe₂H)₂]₂}；{Mn[N(SiMe₃)(tBu)]₂}；{Mn[N(

50

$\text{SiMe}_2\text{nBu}_2\text{]}_2\text{\}}_2$ およびそれらの組合せ、そしてより好ましくは、 $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]\}_2\text{\}}_2$ である。

【0033】

シリルアミド含有前駆体は、テトラヒドロフラン (THF)、エーテル、ペンタン、シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタンまたはトルエンなどの溶媒中、XがC1、BrまたはIである MnX_2 と、MがLi、NaまたはKである $\text{M}(\text{N}(\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3))_2$)とを反応させることによって合成され得る。ろ過および/または昇華を使用して、溶媒は除去されてよく、そして式IまたはIIの生成物は、塩副生物から単離されてよい。式Iの L=THF 付加物は、THF含有前駆体のペンタン、ヘプタン、ヘキサンまたはシクロヘキサンなどのアルカン溶液に所望の配位子のプロトン化形態を添加し、そして生成物を抽出することによって置換されてもよい。さらなる詳細は、次の実施例に提供される。
10

【0034】

プロセス信頼度を保証するために、開示された Mn 含有フィルム形成組成物は、約 95 % w/w ~ 約 100 % w/w、好ましくは約 98 % w/w ~ 約 100 % w/w の範囲の純度まで、使用前に連続または分別バッチ蒸留、再結晶、または昇華によって精製されてもよい。純度が約 99 % w/w ~ 約 100 % w/w の範囲である場合、Mn 含有フィルム形成組成物は、シリルアミド含有前駆体から本質的になる。当業者は、マススペクトロメトリーと一緒に、H NMR、あるいは気体または液体クロマトグラフィーによって純度が決定され得ることを認識するであろう。Mn 含有フィルム形成組成物は、次の不純物のいずれかを含有し得る：ハロゲン化物、アルカリ金属、アルキルアミン、アルキルアミノ置換シラン、ピリジン、1-メチルピロリジン、ピロリジン、THF、エーテル、ペンタン、シクロヘキサン、ヘプタン、トルエン、ハロゲン化金属化合物。好ましくは、不純物の全量は、0.1 % w/w 未満である。精製された組成物は、再結晶、昇華、蒸留および/または 4 A モレキュラーシーブなどの適切な吸着媒に気体または液体を通すことによって製造され得る。
20

【0035】

精製された Mn 含有フィルム形成組成物中の THF、エーテル、ペンタン、シクロヘキサン、ヘプタンおよび/またはトルエンなどのそれぞれの溶媒の濃度は、約 0 % w/w ~ 5 % w/w、好ましくは、約 0 % w/w ~ 約 0.1 % w/w の範囲であってよい。溶媒は、Mn 含有フィルム形成組成物の合成において使用されてよい。両方ともが同様の沸点を有する場合、組成物からの溶媒の分離は困難となり得る。混合物を冷却することで、液体溶媒中に固体前駆体を製造し得、これはろ過によって分離され得る。組成物が、ほぼその分解点以上に加熱されない場合、真空蒸留も使用されてよい。
30

【0036】

開示された Mn 含有フィルム形成組成物は、5 % v/v 未満、好ましくは、1 % v/v 未満、より好ましくは、0.1 % v/v 未満、そしてさらにより好ましくは、0.01 % v/v 未満のいずれかのその類似体または他の反応生成物を含有する。本実施形態は、より良好なプロセス再現性を提供し得る。本実施形態は、Mn 含有フィルム形成組成物の蒸留によって製造され得る。
40

【0037】

代わりに、特に混合物が改善されたプロセスパラメータを提供するか、または標的化合物の単離が困難もしくは高価である場合、開示された Mn 含有フィルム形成組成物は、約 5 % w/w ~ 約 50 % w/w の一化合物を含んでなり得、組成物の残りは第 2 の化合物である。例えば、開示された Mn 含有フィルム形成組成物は、40 / 60 % w/w の $\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMe}_2\text{Et})$ および $\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NMeEt}_2)$ であり得る。混合物は、蒸着のために適切な、安定な液体組成物を製造し得る。
50

【0038】

精製された Mn 含有フィルム形成組成物中の痕跡金属またはメタロイドの濃度は、それぞれ独立して、約 0 ppbw ~ 約 100 ppbw、より好ましくは、約 0 ppbw ~ 約 1 0 ppbw の範囲であり得る。これらの金属またはメタロイド不純物としては、限定され

ないが、アルミニウム(Al)、ヒ素(As)、バリウム(Ba)、ベリリウム(Be)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、カルシウム(Ca)、クロム(Cr)、コバルト(Co)、銅(Cu)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)、インジウム(In)、鉄(Fe)、鉛(Pb)、リチウム(Li)、マグネシウム(Mg)、タンゲステン(W)、ニッケル(Ni)、カリウム(K)、ナトリウム(Na)、ストロンチウム(Sr)、トリウム(Th)、スズ(Sn)、チタン(Ti)、ウラン(U)、バナジウム(V)および亜鉛(Zn)が含まれる。精製されたMn含有フィルム形成組成物中のX(X=Cl、Brである)の濃度は、約0 ppm~約100 ppm、より好ましくは、約0 ppm~10 ppmの範囲であり得る。

10

【0039】

開示されたMn含有フィルム形成組成物の水への曝露は、シリルアミド含有前駆体の分解をもたらし得るため、妨がれるように注意するべきである。

【0040】

蒸着法のために開示されたMn含有フィルム形成組成物を使用する方法も開示される。開示された方法は、マンガン含有フィルムの析出のためのMn含有フィルム形成組成物の使用を提供する。開示された方法は、半導体、光起電力、LCD-TFT、フラットパネル型デバイス、耐火材料または航空部品の製造において有用であり得る。

【0041】

基体上にマンガン含有層を形成するための開示された方法は：基体を反応器に配置すること、反応器中に開示されたMn含有フィルム形成組成物の蒸気を送達すること、および蒸気と基体を接触させて(そして典型的に蒸気を基体に向けて)、基体の表面上にマンガン含有層を形成することを含む。

20

【0042】

この方法は、特に、xが4であり、かつMがTa、Hf、Nb、Mg、Al、Sr、Y、Ba、Ca、As、Sb、Bi、Sn、Pb、Co、ランタナイト(Erなど)またはその組合せであるMnMO_xフィルムの析出のため、蒸着プロセスを使用して基体上に二金属含有層を形成することを含み得る。開示された方法は、半導体、光起電力、LCD-TFTまたフラットパネル型デバイスの製造において有用であり得る。O₃、O₂、H₂O、NO、H₂O₂、酢酸、ホルマリン、パラ-ホルムアルデヒド、その酸素ラジカルおよびその組合せであるが、好ましくは、O₃またはプラズマ処理O₂などの酸素供給源も反応器に導入されてよい。

30

【0043】

開示されたMn含有フィルム形成組成物は、当業者に既知のいずれかの析出方法を使用して、マンガン含有フィルムを析出させるために使用されてよい。適切な析出方法の例としては、化学蒸着(CVD)または原子層析出(ALD)が含まれる。例示的なCVD法としては、熱CVD、パルスCVD(PECVD)、減圧CVD(LPCVD)、低大気圧CVD(SACVD)または大気圧CVD(APCVD)、熱線CVD(HWCVD)、熱線が析出プロセスのためにエネルギー源の役割を果たす、cat-CVDとしても知られる)、ラジカル関与CVD、限定されないが、流動性PECVDを含むプラズマ強化CVD(PECVD)およびそれらの組合せが含まれる。例示的なALD法としては、熱ALD、プラズマ強化ALD(PEALD)、空間的単離ALD、熱線ALD(HWALD)ラジカル関与ALDおよびその組合せが含まれる。超臨界流体析出も使用されてよい。析出方法は、適切な段差被覆およびフィルム厚制御を提供するために、好ましくは、ALD、PE-ALDまたは空間的ALDである。

40

【0044】

Mn含有フィルム形成組成物の蒸気が生成し、次いで、基体を含有する反応チャンバーに導入される。反応チャンバー中の温度および圧力ならびに基体の温度は、基体上へのシリルアミド含有前駆体の少なくとも一部の蒸着に適切な条件において保持される。換言すれば、蒸発した組成物を反応チャンバーに導入した後、反応チャンバー内の条件は、前駆

50

体の少なくとも一部が基体上に析出され、Mn含有層が形成されるように調節される。当業者は、「前駆体の少なくとも一部が析出する」とは、前駆体のいくつか、または全てが基体と反応するか、あるいは基体に接着することを意味することを認識するであろう。本明細書中、反応物は、Mn含有層の形成を助けるために使用されてもよい。

【0045】

反応チャンバーは、限定されないが、パラレルプレート型反応器、冷壁型反応器、熱壁型反応器、シングルウエハ反応器、マルチウエハ反応器または他のそのような種類の析出システムなどの析出法が実行されるデバイスのいずれかのエンクロージャまたはチャンバーであってよい。これらの全ての例示的な反応チャンバーは、ALDまたはCVD反応チャンバーとして使用することができる。反応チャンバーは、全てのALDおよび低大気圧CVDのために、約0.5ミリトル～約20トルの範囲の圧力に維持されてよい。低大気圧CVDおよび大気圧CVDの圧力は、760トル(気圧)までの範囲であってよい。加えて、反応チャンバー内の温度は、約20～約600の範囲であってよい。当業者は、望ましい結果を達成するために、単なる実験を通して温度が最適化され得ることを認識するであろう。

10

【0046】

反応器の温度は、基体ホルダーの温度を制御するか、または反応器壁部の温度を制御することによって制御され得る。基体を加熱するために使用されるデバイスは、当該技術分野において既知である。反応器壁部は、十分な成長速度で、そして望ましい物理的状態および組成の望ましいフィルムを得るために十分な温度まで加熱される。反応器壁部が加熱され得る非限定的な例示的温度範囲には、約20～約600が含まれる。プラズマ析出プロセスが利用される場合、析出温度は、約20～約550の範囲であってよい。代わりに、熱プロセスが実行される場合、析出温度は、約300～約600の範囲であってよい。

20

【0047】

代わりに、基体は、十分な成長速度で、そして望ましい物理的状態および組成物の望ましいマンガン含有フィルムを得るために十分な温度まで加熱されてよい。基体が加熱され得る非限定的な例示的温度範囲には、約150～約600が含まれる。好ましくは、基体の温度は、500以下に維持される。

【0048】

30

反応器は、フィルムが析出されるであろう1つまたはそれ以上の基体を含有する。基体は、一般に、プロセスが実行される材料として定義される。基体は、半導体、光起電力、フラットパネルまたはLCD-TFTデバイス製造において使用されるいずれかの適切な基体であってよい。適切な基体の例としては、ケイ素、シリカ、ガラスまたはGaAsウエハなどのウエハが含まれる。ウエハは、以前の製造ステップから析出された異なる材料の1つまたはそれ以上の層をその上に有していてもよい。例えば、ウエハは、ケイ素層(結晶質、非晶質、多孔質など)、酸化ケイ素層、窒化ケイ素層、酸窒化ケイ素層、炭素ドープされた酸化ケイ素(SiCOH)層またはその組合せを含んでよい。さらに、ウエハとしては、銅層または貴金属層(例えば、白金、パラジウム、ロジウムまたは金)を含んでもよい。この層は、MIM、DRAMまたはFeRAM技術において誘電体材料として使用される酸化物(例えば、ZrO₂ベースの材料、HfO₂ベースの材料、TiO₂ベースの材料、希土類酸化物ベースの材料、酸化ストロンチウムルテニウム[SRO]などの三元酸化物ベースの材料)、あるいは銅および低k層の間の酸素バリアとして使用される窒化物ベースのフィルム(例えば、TaN)を含んでもよい。ウエハは、マンガン、酸化マンガンなどのバリア層を含んでもよい。ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリ(スチレンスルホネート)[PEDOT:PSS]などのプラスチック層も使用されてよい。この層は、平面であってもよく、またはパターン化されていてもよい。例えば、この層は、水素化炭素、例えば、xがゼロより大きいCH_xから製造されたパターン化フォトレジストフィルムであってよい。

40

【0049】

50

開示されたプロセスは、ウエハ上に直接、または(パターン化層が基体を形成する場合)ウエハ上部の層の1つまたはそれ以上の上に直接、マンガン含有層を析出させ得る。基体は、高いアスペクト比を有するビアまたはトレンチを含むようにパターン化されてもよい。例えば、酸化マンガンなどのコンフォーマルMn含有フィルムは、約20:1~約100:1の範囲のアスペクト比を有する薄フィルム固体状態電池のホールまたはトレンチ上に、いずれかのALD技術を使用して析出され得る。さらに、当業者は、本明細書において使用される「フィルム」または「層」という用語が、表面上に配置されたか、または分布するいくつかの材料の厚さを意味し、かつ表面がトレンチまたはラインであり得ることを認識するであろう。明細書および請求項の全体を通して、ウエハおよびその上のいずれの関連層も基体と呼ばれる。しかしながら、多くの場合、利用される好ましい基体は、炭素ドープされた酸化物、TaN、Ta、TiN、Cu、RuおよびSi型基体、例えば、ポリシリコンまたは結晶質シリコン基体から選択されてよい。

10

【0050】

開示されたMn含有フィルム形成組成物は、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、デカン、ドデカン、オクタン、ヘキサン、ペンタン、第三級アミン、アセトン、テトラヒドロフラン、エタノール、エチルメチルケトン、1,4-ジオキサンなどの溶媒をさらに含んでなってもよい。開示された組成物は、溶媒中で様々な濃度で存在し得る。例えば、結果として生じる濃度は、約0.05M~約2Mの範囲であってよい。

【0051】

Mn含有フィルム形成組成物は、Mn含有フィルム形成組成物デリバリーデバイスの3つの例示的な実施形態を示す図1~3のMn含有フィルム形成組成物デリバリーデバイスによって反応器に送達され得る。

20

【0052】

図1は、Mn含有フィルム形成組成物反応物デリバリーデバイス1の一実施形態の側面図である。図1中、開示されたMn含有フィルム形成組成物11は、2つの導管、入口導管3および出口導管4を有する容器2内に含まれる。反応物技術における当業者は、容器2、入口導管3および出口導管4が、高温および高圧でもMn含有フィルム形成組成物11の気体形態の漏れを防ぐように製造されることを認識するであろう。

【0053】

デリバリーデバイス1の出口導管4は、反応器(図示せず)に、または気体キャビネット、ピアバルブ7などの、デリバリーデバイスと反応器との間の他の構成要素に流体的に連結する。好ましくは、容器2、入口導管3、バルブ6、出口導管4およびバルブ7は、316L EPまたは304ステンレススチール製である。しかしながら、当業者は、本明細書中の教示において、他の非反応性材料も使用されてもよいことを認識するであろう。

30

【0054】

図1中、入口導管3の端部8は、Mn含有フィルム形成組成物11の表面の上に位置し、それに対して、出口導管4の端部9は、Mn含有フィルム形成組成物11の表面の下に位置する。本実施形態において、Mn含有フィルム形成組成物11は、好ましくは、液体形態である。限定されないが、窒素、アルゴン、ヘリウムおよびその混合物を含む不活性気体が入口導管3に導入されてよい。液体Mn含有フィルム形成組成物11が出口導管4を通って、そして(図示せず)反応器に強制されるように、不活性気体がデリバリーデバイス2を加圧する。反応器は、フィルムが形成され得る基体に蒸気を送達するために、ヘリウム、アルゴン、窒素またはその混合物などのキャリア気体の使用の有無にかかわらず、液体Mn含有フィルム形成組成物11を蒸気へと変換する蒸発器を含んでもよい。代わりに、液体Mn含有フィルム形成組成物10は、ジェットまたはエーロゾルとしてウエハ表面に直接送達されてもよい。

40

【0055】

図2は、Mn含有フィルム形成組成物デリバリーデバイス1の第2の実施形態の側面図である。図2中、入口導管3の端部8は、Mn含有フィルム形成組成物11の表面の下に

50

位置し、それに対して、出口導管 4 の端部 9 は、Mn 含有フィルム形成組成物 11 の表面の上に位置する。図 2 は、Mn 含有フィルム形成組成物 11 の温度を増加させ得る任意の加熱エレメント 14 も含む。本実施形態において、Mn 含有フィルム形成組成物 11 は、固体または液体形態であり得る。限定されないが、窒素、アルゴン、ヘリウムおよびその混合物を含む不活性気体が入口導管 3 に導入される。Mn 含有フィルム形成組成物 11 を通して不活性気体をバプリングし、そして不活性気体および蒸発した Mn 含有フィルム形成組成物 11 の混合物は、出口導管 4 へ、そして反応器上へ運ばれる。キャリア気体によるバプリングは、Mn 含有フィルム形成組成物に存在するいずれかの溶解酸素も除去し得る。

【0056】

図 1 および 2 は、バルブ 6 および 7 を含む。当業者は、バルブ 6 および 7 が、それぞれ導管 3 および 4 を通して流動させるために、開または閉位置に配置され得ることを認識するであろう。図 1 および 2 中のいずれのデリバリーデバイス 1、あるいは存在するいずれかの固体または液体の表面上で单一導管端部を有するより単純なデリバリーデバイスは、Mn 含有フィルム形成組成物 11 が蒸気形態にある場合、または固体 / 液体相上の十分な蒸気圧が存在する場合、使用されてよい。この場合、Mn 含有フィルム形成組成物 11 は、図 1 のバルブ 6 または図 2 の 7 を単に開放することによって、導管 3 または 4 を通して蒸気形態で送達される。デリバリーデバイス 1 は、例えば、任意の加熱エレメント 14 の使用によって、Mn 含有フィルム形成組成物 11 が蒸気形態で送達するために十分な蒸気圧を提供するために適切な温度に維持され得る。

【0057】

図 1 および 2 は、Mn 含有フィルム形成組成物デリバリーデバイス 1 の 2 つの実施形態を開示するが、当業者は、入口導管 3 および出口導管 4 も、本明細書の開示から逸脱することなく、Mn 含有フィルム形成組成物 11 の表面の上または下の両方に位置し得ることを認識するであろう。さらに、入口導管 3 は、充てんポートであってもよい。

【0058】

Mn 含有フィルム形成組成物の固体形態の蒸気は、昇華器を使用して反応器に送達されてもよい。図 3 は、例示的な昇華器 100 の一実施形態を示す。昇華器 100 は、容器 33 を含んでなる。容器 33 は円筒容器であり得るか、または限定されることなく、いずれかの形状であってもよい。容器 33 は、限定されることなく、ステンレス鋼、ニッケルおよびその合金、石英、ガラスなどの材料、ならびに他の化学的に適合性のある材料から構成される。特定の例において、容器 33 は、限定されることなく、別の金属または金属合金から構成される。特定の例において、容器 33 は、約 8 センチメートル ~ 約 55 センチメートルの内径を有するか、あるいは約 8 センチメートル ~ 約 30 センチメートルの内径を有する。当業者によって理解されるように、別の構造は異なる寸法を有し得る。

【0059】

容器 33 は、封着可能な上部 15、封着要素 18 およびガスケット 20 を含んでなる。封着可能な上部 15 は、外部環境から容器 33 を封着するように構成される。封着可能な上部 15 は、容器 33 への接近を可能にするように構成される。さらに、封着可能な上部 15 は、容器 33 への導管の経路のために構成される。代わりに、封着可能な上部 15 は、容器 33 への流動を可能にするように構成される。封着可能な上部 15 は、ディップチューブ 92 を構成する導管を通過し、容器 33 との流体接触を維持するように構成される。コントロールバルブ 90 およびフィッティング 95 を有するディップチューブ 92 は、容器 33 中にキャリア気体を流動させるために構成される。特定の例において、ディップチューブ 92 は、容器 33 の中心軸の下方に延在する。さらに、封着可能な上部 15 は、出口チューブ 12 を含んでなる導管を通過するように構成される。キャリア気体および Mn 含有フィルム形成組成物の蒸気は、容器 33 から出口チューブ 12 を通って除去される。出口チューブ 12 は、コントロールバルブ 10 およびフィッティング 5 を含んでなる。特定の例において、キャリア気体を昇華器 100 から反応器まで伝導するために、出口チューブ 12 は、気体デリバリーマニホールドに流体的に連結される。

10

20

30

40

50

【0060】

容器33および封着可能な上部15は、少なくとも2つの封着要素18；あるいは少なくとも約4つの封着要素によって封着される。特定の例において、封着可能な上部15は、容器33に少なくとも約8つの封着要素18によって封着される。当業者によって理解されるように、封着要素18は、封着可能な上部15を容器33に剥離可能に連結させ、そしてガスケット20による気体抵抗封着を形成する。封着要素18は、封着容器33の技術における当業者に既知のいずれかの適切な手段を含んでなり得る。特定の例において、封着要素18は、つまみねじを含んでなる。

【0061】

図3に例示されるように、容器33は、その中に配置された少なくとも1つのディスクをさらに含んでなる。ディスクは、固体材料のためのシェルフまたは水平方向の支持を含んでなる。特定の実施形態において、内部ディスク30は、容器33内に環状に配置され、そしてディスク30は、容器33の内径または外周未満である外径または外周を含み、開口31を形成する。外部ディスク86は、容器33内に周辺に配置され、そしてディスク86は、容器33の内径と同一であるか、またはほぼ同一であるか、または一般に一致する外径または外周を含んでなる。外部ディスク86は、ディスクの中心に配置される開口87を形成する。多数のディスクが容器33内に配置される。ディスクは、交互の様式で積層され、ここで、内部ディスク30、34、36、44は、交互の外部ディスク62、78、82、86と一緒に容器内で垂直に積層される。実施形態において、内部ディスク30、34、36、44は、外方向へ環状に延在し、そして外部ディスク62、78、82、86は、容器33の中心に向かって環状に延在する。図3の実施形態で例示されるように、内部ディスク30、34、36、44は、外部ディスク62、78、82、86と物理的に接触しない。

10

20

30

【0062】

組み立て昇華器100は、整列され、かつ連結された支持レッグ50、内部経路51、同心壁部40、41、42および同心スロット47、48、49を含んでなる、内部ディスク30、34、36、44を含んでなる。内部ディスク30、34、36、44は、垂直に積層され、そしてディップチューブ92に対して環状に配向される。さらに、昇華器は、外部ディスク62、78、82、86を含んでなる。図3に例示されるように、外部ディスク62、78、82、86は、容器33からディスク62、78、82、86へと熱を伝導するための良好な接触のために容器33中にしっかりとはめ込まれるべきである。好ましくは、外部ディスク62、78、82、86は、容器33の内壁に連結するか、または物理的に接触する。

30

【0063】

例示されるように、外部ディスク62、78、82、86および内部ディスク30、34、36、44は容器33内部で積層する。昇華器100を形成するように容器33中で組み立てられる場合、内部ディスク30、34、36、44は、組み立て外部ディスク62、78、82、86の間で外部気体経過31、35、37、45を形成する。さらに、外部ディスク62、78、82、86は、内部ディスク30、34、36、44の支持レッグと一緒に、内部経路56、79、83、87を形成する。内部ディスク30、34、36、44の壁部40、41、42は、固体前駆体を保持するための溝状スロットを形成する。外部ディスク62、78、82、86は、固体前駆体を保持するための壁部68、69、70を含んでなる。組み立ての間、固体前駆体は、内部ディスク30、34、36、44の環状スロット47、48、49および外部ディスク62、78、82、86の環状スロット64、65、66に装てんされる。

40

【0064】

約1センチメートル未満、または約0.5センチメートル未満、または約0.1センチメートル未満の径の固体粉末および/または粒状粒子は、内部ディスク30、34、36、44の環状スロット47、48、49および外部ディスク62、78、82、86の環状スロット64、65、66に装てんされる。固体前駆体は、環状スロットにおける固体

50

の均一分布に適切ないずれかの方法によって、それぞれのディスクの輪状スロットに装てんされる。適切な方法としては、限定されないが、直接注入、スコップの使用、漏斗の使用、自動測定デリバリーおよび加圧デリバリーが含まれる。固体前駆体材料の化学的性質次第で、装てんは、封着環境において行なわれてもよい。さらに、封着ポックス中の不活性気体雰囲気および／または加圧は、それらの有毒な、揮発性の、酸化可能な、および／または空気感応性固体のために実行されてもよい。容器33中にディスクをセッティングした後、それぞれのディスクを装てんすることができる。より好ましい手順は、容器33中へのディスクのセッティング前に固体を装てんすることである。昇華器に装てんされた固体前駆体の全重量は、装てんプロセスの前および後に昇華器を計量することによって記録されてもよい。さらに、消費される固体前駆体は、蒸発および析出プロセス後に昇華器を計量することによって算出されてもよい。

【0065】

コントロールバルブ90およびフィッティング95を有するディップチューブ92は、内部ディスク30、34、36、44の整列されて、かつ連結された支持レッグの中心経路51中に配置される。したがって、ディップチューブ92は、容器33の底部58に向かって垂直に内部経路51を通過する。ディップチューブの端部55は、容器の底部58の近位に／または気体ウインドウ52上に配置される。気体ウインドウ52は、底部内部ディスク44に配置される。気体ウインドウ52は、キャリア気体をディップチューブ92から流動させるために構成される。組み立て昇華器100において、気体経路59は、容器33の底部表面58および底部内部ディスク44によって形成される。特定の例において、気体経路59は、キャリア気体を加熱するために構成される。

【0066】

操作中、キャリア気体は、ディップチューブ92を介して容器33に中に導入される前に予熱される。代わりに、キャリア気体は、それが底部表面58によって気体経路59を通過する間に加熱される。底部表面58は、本明細書の教示と一貫して、外部加熱器によって熱的に連結され、かつ／または加熱される。次いで、キャリア気体は、内部ディスク44の外壁42および外部ディスク62の外壁61によって形成された気体経路45を通過する。気体経路45は、内部ディスク44の上部に導かれる。キャリア気体は、環状スロット47、48および49中に装てんされた固体前駆体の上部を連続的に流動する。環状スロット47、48、49からの昇華された固体蒸気は、キャリア気体と混合され、そして容器33を通して垂直に上方に流動する。

【0067】

図3は、いずれの固体Mn含有フィルム形成組成物の蒸気でも反応器に送達することができる昇華器の一実施形態を開示するが、当業者は、本明細書中の教示から逸脱することなく、他の昇華器デザインも適切であり得ることを認識するであろう。最終的に、当業者は、開示されたMn含有フィルム形成組成物が本明細書中の教示から逸脱することなく、Jurcikらへの国際公開第2006/059187号パンフレットで開示されたアンプルなどの他のデリバリーデバイスを使用して半導体加工用具に送達され得ることを認識するであろう。

【0068】

必要であれば、図1～3のMn含有フィルム形成組成物デバイスは、Mn含有フィルム形成組成物がその液体相にあり、そして十分な蒸気圧を有することが可能となる温度まで加熱されてもよい。デリバリーデバイスは、例えば、0～150の範囲の温度に維持されてよい。当業者は、デリバリーデバイスの温度が、蒸発されるMn含有フィルム形成組成物の量を制御するための周知の様式で調整され得ることを認識する。

【0069】

開示された前駆体に加えて、反応物も反応器に導入されてよい。反応物は、O₂、O₃、H₂O、H₂O₂の1つなどの酸素；O・またはOH・などの酸素含有ラジカル；ギ酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸、NO、NO₂またはカルボン酸のラジカル種；パラホルムアルデヒド；およびその混合物を含有し得る。好ましくは、酸素含有反応物は

10

20

30

40

50

、O₂、O₃、H₂O、H₂O₂、O・またはOH・などのその酸素含有ラジカル、ならびにその混合物からなる群から選択される。好ましくは、ALDプロセスが実行される場合、反応物は、プラズマ処理酸素、オゾンまたはその組合せである。酸素含有反応物が使用される場合、得られるマンガン含有フィルムも酸素を含有するであろう。

【0070】

代わりに、反応物は、H₂、NH₃、(SiH₃)₃N、ヒドリドシラン（例えば、SiH₄、Si₂H₆、Si₃H₈、Si₄H₁₀、Si₅H₁₀、Si₆H₁₂）、クロロシランおよびクロロポリシラン（例えば、SiHCl₃、SiH₂Cl₂、SiH₃Cl₁、Si₂Cl₆、Si₂HCl₅、Si₃Cl₈）、アルキルシラン（例えば、Me₂SiH₂、Et₂SiH₂、MeSiH₃、EtSiH₃）、ヒドラジン（例えば、N₂H₄、MeHNNH₂、MeHNNHMe）、有機アミン（例えば、NMeH₂、NEtH₂、NMe₂H、NET₂H、NMe₃、NET₃、(SiMe₃)₂NH）、ピラゾリン、ピリジン、B含有分子（例えば、B₂H₆、9-ボラビシクロ[3,3,1]ノナン、トリメチルボロ、トリエチルボロン、ボラジン）、アルキル金属（例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛）、そのラジカル種およびその混合物の1種であり得る。好ましくは、反応物は、H₂、NH₃、SiH₄、Si₂H₆、Si₃H₈、SiH₂Me₂、SiH₂Et₂、N(SiH₃)₃、その水素ラジカルおよびその混合物である。好ましくは、反応物は、SiHCl₃、Si₂Cl₆、Si₂HCl₅、Si₂H₂Cl₄およびシクロ-Si₆H₆Cl₆である。これらの反応物が使用される場合、結果として生じるMn含有フィルムは、純粋なMnであり得る。10

【0071】

反応物は、反応物をそのラジカル型へと分解するために、プラズマによって処理されてもよい。プラズマで処理される場合、N₂は反応物としても利用されてよい。例えば、プラズマは、約50W～約500W、好ましくは約100W～約200Wの範囲の出力で発生され得る。プラズマは、発生され得るか、またそれ自体、反応器内で存在し得る。代わりに、プラズマは、一般に、反応器から取り外された位置、例えば遠位プラズマシステムに存在し得る。当業者は、そのようなプラズマ処理に適切な方法および装置を認識するであろう。20

【0072】

望ましいMn含有フィルムは、例えば、限定されないが、Ta、Hf、Nb、Mg、Al、Sr、Y、Ba、Ca、As、Sb、Bi、Sn、Pb、Co、ランタナイト（Erなど）またはその組合せなどの別の元素も含有する場合、反応物は、限定されないが、Ln(RCp)₃などのアルキル、Nb(Cp)(NtBu)(NMe₂)₃などのアミンまたはそのいずれかの組合せから選択される別の前駆体を含み得る。30

【0073】

Mn含有フィルム形成組成物および1種またはそれ以上の反応物は、反応チャンバーに、同時に（例えば、CVD）、経時的に（例えば、ALD）または他の組合せで導入され得る。例えば、Mn含有フィルム形成組成物が1パルスで導入され得、そして2種の追加の反応物が、別のパルスと一緒に導入され得る（例えば、変性ALD）。代わりに、反応チャンバーは、Mn含有フィルム形成組成物の導入の前に、すでに反応物を含有していてもよい。反応物は、反応チャンバーから遠位にあるプラズマシステムを通過して、そしてラジカルに分解されてもよい。代わりに、他の反応物はパルスによって導入されるが、Mn含有フィルム形成組成物は連続的に導入されてもよい（例えば、パルスCVD）。それぞれの例において、パルスは、導入された成分の過剰量を除去するために、バージまたは排気ステップが続いているよい。それぞれの例において、パルスは、約0.01秒～約10秒、または約0.3秒～約3秒、または約0.5秒～約2秒の範囲の期間継続されてよい。別の選択肢において、Mn含有フィルム形成組成物および1種またはそれ以上の反応物は、その下でいくつかのウェハを保持するサセプターがスピinnされるシャワーヘッドから同時にスプレーされてもよい（例えば、空間的ALD）。40

【0074】

1つの非限定的な例示的 A L D 型プロセスにおいて、Mn含有フィルム形成組成物の蒸気相は、反応チャンバー中に導入され、そこで、シリルアミド含有前駆体の少なくとも一部が、Si、SiO₂、Al₂O₃などの適切な基体と反応して、吸着されたマンガン層を形成する。次いで、過剰量の組成物は、反応チャンバーをバージおよび／または排気することによって、反応チャンバーから除去され得る。酸素供給源が反応チャンバーに導入され、そこで、それは自己制限的様式で、吸着されたマンガン層と反応する。いずれの過剰量の酸素供給源も、反応チャンバーをバージおよび／または排気することによって、反応チャンバーから除去される。望ましいフィルムが酸化マンガンフィルムである場合、この2ステッププロセスによって望ましいフィルム厚さが提供され得るか、または必要な厚さを有するフィルムが得られるまで、繰り返されてよい。

10

【0075】

代わりに、望ましいフィルムが第2の元素を含有する場合（すなわち、xが1～4であり得、かつMが、Si、Ta、Hf、Nb、Mg、Al、Sr、Y、Ba、Ca、As、Sb、Bi、Sn、Pb、Co、ランタナイト（Erなど）またはその組み合わせであるMnMO_x）、上記の2ステッププロセスの後、反応チャンバー中への第2の前駆体の蒸気の導入が実行されてよい。第2の前駆体は、析出される酸化物フィルムの性質に基づいて選択されるであろう。反応チャンバー中への導入後、第2の前駆体は基体と接触する。いずれの過剰量の第2の前駆体も、反応チャンバーをバージおよび／または排気することによって、反応チャンバーから除去される。再び、第2の前駆体と反応させるために、酸素供給源が反応チャンバーに導入されてよい。過剰量の酸素供給源は、反応チャンバーをバージおよび／または排気することによって、反応チャンバーから除去される。望ましいフィルム厚さが達成されたら、プロセスは終了されてよい。しかしながら、より厚いフィルムが望ましい場合、全4ステッププロセスが繰り返されてもよい。Mn含有フィルム形成組成物、第2の前駆体および酸素供給源の供給を代えることによって、望ましい組成および厚さのフィルムを析出することができる。

20

【0076】

さらに、パルス数を変更することによって、望ましい化学量論的M:Mn比を有するフィルムが得られ得る。例えば、MnSiO₂フィルムは、それぞれのパルスが酸素供給源のパルスに続くように、1パルスのMn含有フィルム形成組成物および1パルスの第2の前駆体を有することによって入手され得る。しかしながら、当業者は、望ましいフィルムを得るために必要とされるパルス数が、結果として生じるフィルムの化学量論比と同一とはなり得ないことを認識するであろう。

30

【0077】

1つの非限定的な例示的 C V D 型プロセスにおいて、{Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂}₂などのMn含有フィルム形成組成物の蒸気相は、水素(H₂)反応物と同時に、基体を含有する反応チャンバー中に導入される。基体は、SiO₂、SiOC、多孔性SiOCなどのケイ素ベースの絶縁層を有する。ケイ素ビアは、ケイ素ベースの絶縁層を貫入し、ケイ素ベースの絶縁層は、ビアの側壁を形成し、そして銅などの金属線は、ビアの底部を形成する。ビアは、約3:1～約20:1の範囲のアスペクト比を有する。反応チャンバー中の状態は、金属線ではなく、ケイ素ベースの絶縁層上に純粋なMn層を析出させるために適切である。反応チャンバーの温度が適切である場合、Mn層は、ケイ素含有基体中に拡散し、xおよびyがそれぞれ独立して1～3の範囲であるMnSiO_xC_yを形成する。反応チャンバーの温度が適切ではない場合、基体は、拡散プロセスを補助するための焼き鈍しなどのさらなる加熱を受けてよい。

40

【0078】

別の例示的な A L D 型プロセスにおいて、{Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂}₂などのMn含有フィルム形成組成物の蒸気相が、基体を含有する反応チャンバー中に導入される。基体は、SiO₂、SiOC、多孔性SiOCなどのケイ素ベースの絶縁層を有する。ケイ素ビアは、ケイ素ベースの絶縁層を貫入し、ケイ素ベースの絶縁層は、ビアの側

50

壁を形成し、そして銅などの金属線は、ビアの底部を形成する。ビアは、約 3 : 1 ~ 約 20 : 1 の範囲のアスペクト比を有する。反応チャンバー中の状態は、基体上にシリルアミド含有前駆体の少なくとも一部を析出させて、吸着されたマンガン層を形成するために適切である。次いで、過剰量の組成物は、反応チャンバーをバージおよび / または排気することによって、反応チャンバーから除去され得る。H₂などの反応物が反応チャンバーに導入され、そこで、それは自己制限的様式で、吸着されたマンガン層と反応する。いずれの過剰量の反応物も、反応チャンバーをバージおよび / または排気することによって、反応チャンバーから除去される。反応チャンバーの温度が適切である場合、Mn 層は、ケイ素含有基体中に拡散し、x および y がそれぞれ独立して 1 ~ 3 の範囲である MnSiO_xC_y を形成する。反応チャンバーの温度が適切ではない場合、基体は、拡散プロセスを補助するための焼き鈍しなどのさらなる加熱を受けてもよい。

10

【0079】

上記で議論されたプロセスから結果として生じるマンガン含有フィルムは、Mn、MnSi₂、MnO₂、MnSiO₂、MnN、MnC、MnON、MnCN、MnCON または MMnO_x (式中、M は、Hf、Zr、Ti、Nb、Ta または Ge などの元素であり、かつ x は、M の酸化状態次第で 0 ~ 4 であり得る) を含み得る。当業者は、適切な Mn 含有フィルム形成組成物および反応物の選択によって、望ましいフィルム組成物が得られ得ることを認識するであろう。

【0080】

望ましいフィルムの厚さが得られたら、フィルムは、熱的焼き鈍し、燃焼室焼き鈍し、急速熱的焼き鈍し、UV または e - ビーム硬化および / またはプラズマ気体暴露などのさらなるプロセスを受けてもよい。当業者は、これらの追加的プロセスステップを実行するために利用されるシステムおよび方法を認識する。例えば、マンガン含有フィルムは、不活性雰囲気、H 含有雰囲気、N 含有雰囲気、O 含有雰囲気またはその組み合わせの下、約 0.1 秒 ~ 約 7200 秒の範囲の期間、約 200 ~ 約 1000 の範囲の温度に暴露されてよい。最も好ましくは、温度は、H 含有雰囲気下、3600 秒未満、600 である。結果として生じるフィルムは、より少ない不純物を含有し得、したがって、改善された性能特性を有し得る。焼き鈍しステップは、析出プロセスが実行されるものと同じ反応チャンバー内で実行されてよい。代わりに、基体を反応チャンバーから取り出し、焼き鈍し / フラッシュ焼き鈍しプロセスが別の装置で行なわれてもよい。上記の後処理方法のいずれも、特に熱的焼き鈍しは、マンガン含有フィルムの炭素および窒素汚染を減少させるために効果的であることが見出された。

20

【実施例】

【0081】

次の非限定的な実施例は、本発明の実施形態をさらに例示するために提供される。しかしながら、実施例は包括的であるように意図されず、そして本明細書に記載の本発明の範囲を限定するようには意図されない。

【0082】

実施例 1 : { Mn [N (SiR₃)₂]₂ }₂ の一般的合成

一般手順：三ツ口丸底フラスコに、ヘキサメチルジシラザン (NH - (SiMe₃)₂) (2 等量) を装てんした。セットアップに、滴下漏斗および真空 / 気体アダプターを備え、そしてシュレンクライン (Ar) 上にそれを導く前に、隔膜で封着した。ヘキサメチルジシラザンを無水 THF と一緒に 0 まで冷却した。n-BuLi 溶液 (2.5 M; 2 等量) をゆっくりと THF 溶液に添加した。反応混合物を 30 分間攪拌した。ニツ口丸底に、MnCl₂ (1 等量) を装てんした。このセットアップに、隔膜で封着する前に気体 / 真空アダプターを備え、そしてシュレンクライン (Ar) 上に導いた。無水 THF を、MnCl₂ を有するフラスコに移して、懸濁液を形成し、これを 0 まで冷却した。上記のリチウムアミド溶液を MnCl₂ 懸濁液に添加し、これは暗褐色に色変化を起こした。反応混合物を一晩反応させた。全ての揮発性物質を真空下で除去し、その後、不活性雰囲気下でペンタンによるろ過によって粗製生成物を仕上げた。そして最終的に、全ての揮発

40

50

性物質は真空下で除去された。

【0083】

{Mn[N(SiMe₃)₂]₂}₂を真空下での蒸留(300ミリトル、75℃)によって精製し、そして薄ピンク色油状物が得られ、これはRTで固化した。融点は55度であった。

【0084】

{Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂}₂:145℃の最終油浴温度を用いて、蒸留を真空下で実行した(30ミリトル；加熱前)。生成物を薄ピンク色油状物として単離した。

【0085】

{Mn[N(SiMe₃)(tBu)]₂}₂:120℃の最終油浴温度を用いて、蒸留を真空下で実行した(30ミリトル；加熱前)。生成物を、RTで固化する赤色液体として単離した。

【0086】

{Mn[N(SiMe₂nBu)₂]₂}₂:30ミリトルで真空を適用した(蒸留前)。高沸点茶色油状物を回収した。低沸点留分は配位子を含んだ。

【0087】

{Mn[N(SiMe₃)₂]₂}₂は、XRDおよび元素分析によって特徴づけられた。XRD:-30℃においてヘキサンから単結晶が得られた(下記を参照のこと)。EA:C(実測値38.56/計算値38.36)、H(実測値9.79/計算値9.64)、N(実測値7.52/計算値7.46)。

【0088】

実施例2:{Mn[N(SiEtMe₂)₂]₂}₂の合成

不活性雰囲気下、n-BuLi(ヘキサン中2.5M; 31.7mL; 0.0793モル)を、0℃においてTHF(200mL)中1,3-ジエチル-1,1,3,3-テトラメチル-ジシラザン(15.0g; 0.0791モル)の溶液にゆっくり添加した。混合物を22℃で30分間攪拌し、その後、これを0℃まで冷却し、そしてカニューレを介して、0℃においてTHF(100mL)中MnCl₂(4.98g; 0.0396モル)の溶液にこれをゆっくり添加した。反応混合物を22℃で一晩攪拌し、その後、全ての揮発性物質を真空下で除去した。得られた粗製固体をペンタン中に加え、デカンテーションし、そしてCeliteを通してろ過した。全ての揮発性物質を真空下で除去し、そして残渣を蒸留し、ピンク色油状物が得られた(14.6g; 0.0169モル; 収率85%)。

【0089】

実施例3:{Mn[N(SiMe₃)(t-Bu)]₂}₂の合成

不活性雰囲気下、n-BuLi(ヘキサン中2.5M; 55.1mL; 0.138モル)を、0℃においてTHF(200mL)中N-ブチルトリメチルシリルアミン(20.0g; 0.138モル)の溶液にゆっくり添加した。混合物を22℃で30分間攪拌し、その後、これを0℃まで冷却し、そしてカニューレを介して、0℃においてTHF(100mL)中MnCl₂(8.66g; 0.0688モル)の溶液にこれをゆっくり添加した。反応混合物を22℃で一晩攪拌し、その後、全ての揮発性物質を真空下で除去した。得られた粗製固体をペンタン中に加え、デカンテーションし、そしてCeliteを通してろ過した。全ての揮発性物質を真空下で除去し、そして残渣を蒸留し、赤色固体が得られた(6.37g; 0.00927モル; 収率27%)。

【0090】

実施例4:{Mn[N(SiMe₂nBu)₂]₂}₂の合成

不活性雰囲気下、n-BuLi(ヘキサン中2.5M; 49.0mL; 0.112モル)を、0℃においてTHF(200mL)中1,3-ジ-n-ブチル-1,1,3,3-テトラメチル-ジシラザン(30.0g; 0.112モル)の溶液にゆっくり添加した。混合物を22℃で30分間攪拌し、その後、これを0℃まで冷却し、そしてカニューレを

10

20

30

40

50

介して、0においてTHF(100mL)中MnCl₂(7.72g; 0.0612モル)の溶液にこれをゆっくり添加した。反応混合物を22で一晩攪拌し、その後、全ての揮発性物質を真空中で除去した。得られた粗製固体をペンタン中に加え、デカンテーションし、そしてCeliteを通してろ過した。全ての揮発性物質を真空中で除去し、そして残渣を蒸留し、油状物が得られた(21.4g; 0.0202モル；収率66%)。

【0091】

実施例5：熱分析

窒素(220sccm)下、TGA(熱重量分析、METTLER、TGA/SDTA 851)によって揮発度を監視した。温度は10/分で増加させた。試験試料を窒素下、アルミパン中で調製した。結果を図4に示す。

10

【0092】

図4は、1010ミリバールでの測定による{Mn[N(SiR¹R²R³)₂]₂}₂前駆体の比較オープンカップTGAグラフである。1010ミリバールは、大気、あるいは前駆体が貯蔵され得る圧力に近い、または前駆体が貯蔵され得る圧力と等しい。

【0093】

見ることができるように、Mn[N(SiR¹R²R³)₂]₂前駆体系統は、前駆体の構造的類似性にもかかわらず、類似特性を示さない。

【0094】

前駆体の選択に関して、揮発度は、反応チャンバーに送達されるために重要である。大気下でのTGAデータは、どの前駆体が使用に適切であり、どの前駆体が使用に不適切であるかを示す。好ましくは、前駆体は、真空中で明確な蒸発を示す。

20

【0095】

実施例6：熱応力試験

様々な期間、様々な温度まで試料を加熱した。特定の温度で維持された試料に対する、特定の期間でのいずれの変化を示すTGAグラフを図5～8に示す。

【0096】

図5は、加熱前(線0)、ならびに1週間、2週間、1カ月間、2カ月間および3カ月間の120までの加熱後の{Mn[N(SiMe₂Et)₂]₂}₂試料の結果を示す。

【0097】

30

図6は、加熱前(線0)、ならびに1週間および2週間の90までの加熱後の{Mn[N(SiMe₃)(tBu)]₂}₂試料の結果を示す。有意な分解は、1週間後、残渣の増加および約250におけるスパイクによって証拠づけられる。試料は、TGAプロセス間にマッシュルーム形残渣を形成した。マッシュルームが破裂して急速に気体を放出する直前に、250においてスパイクが生じ、重量の上昇が生じ、それに続いて瞬時の重量損失が生じた。

【0098】

図7は、加熱前(線0)、ならびに8週間および3カ月間の70までの加熱後の{Mn[N(SiMe₃)₂]₂}₂試料の結果を示す。

【0099】

40

図8は、加熱前(線0)、ならびに2週間、4週間、2カ月および3カ月間の90までの加熱後の{Mn[N(SiMe₃)₂]₂}₂試料の結果を示す。図7および8は両方とも、{Mn[N(SiMe₃)₂]₂}₂が高温における分解を示すことを実証する。曲線の左方移動は、より低い充てん試料の結果である。

【0100】

使用温度における前駆体の安定性も重要である。前駆体が使用される場合、十分な蒸気、典型的に約1トルを生じるように、キャニスターを加熱する。高度成長レートを生じるために、キャニスターは、1トル温度よりも高く加熱されてもよい。したがって、前駆体は、予想される蒸気の送達を保持するため、高音において分解を生じることなく、安定でなければならない。

50

【0101】

これらの化合物などの低い蒸気圧によって半導体産業で利用される材料は、高温で安定したままでいなければならない。キャニスターは、プロセスツールの使用レート／生産性に対応する延長された時間（例えば、数週間または数ヶ月）の間、高温に保持され得る。そのような高温において、それらの特徴を維持しない材料は、追加的な例外的装置または条件付けなしで、半導体プロセスのための前駆体として有効に利用され得ない。出願人は、驚くべきことに、 $\{ \text{Mn} [\text{N} (\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2 \}_2$ が、延長された高温曝露後に優れた熱的性質を有することを見出した。さらに、前駆体が酸素を含有しないため、それは、純粋な Mn フィルムの析出において有用であり得る。それは、蒸気析出プロセスで使用することをより容易にさせる、液体形態のいくつかの Mn 含有前駆体の 1 つである。

10

【0102】

出願人は、その前駆体が類似前駆体の分解を示さないであろうため、 $\{ \text{Mn} [\text{N} (\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2 \}_2$ が、3 : 1 ~ 50 : 1、好ましくは、5 : 1 ~ 10 : 1 の範囲のアスペクト比のホールおよびトレンチ内でのコンフォーマルステップ被覆を可能にするであろうと考える。さらに、前駆体が酸素を含有しないため、それは、純粋な Mn フィルムの析出において有用であり得る。最終的に、前駆体が液体であるため、反応チャンバーへの送達は、 $\text{Mn} (\text{N} (\text{SiMe}_3)_2)_2$ などのその固体類似体のいずれよりも容易である。

20

【0103】

本発明の性質を説明するために、本明細書において記載され、かつ例示された、詳細、材料、ステップおよび部品の配置における多くの追加的変更が、添付の請求の範囲において明示される本発明の原則および範囲内で、当業者によって実行され得ることは理解されるであろう。したがって、本発明は、上記実施例における特定の実施形態および／または添付の図画に限定されるように意図されない。

【図 1】

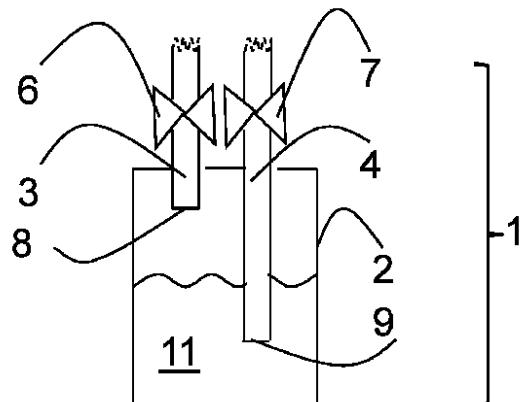


FIG 1

【図 2】

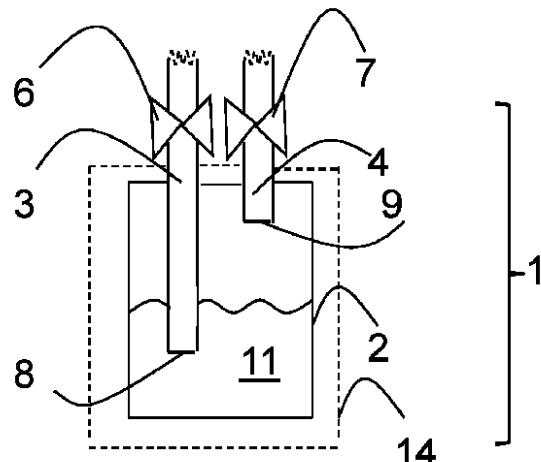


FIG 2

【図3】

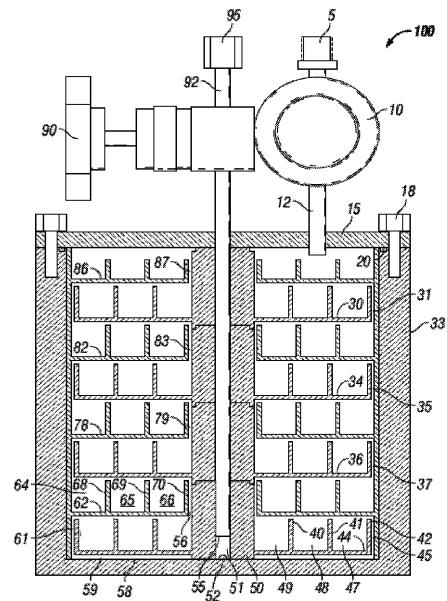


FIG 3

【図4】

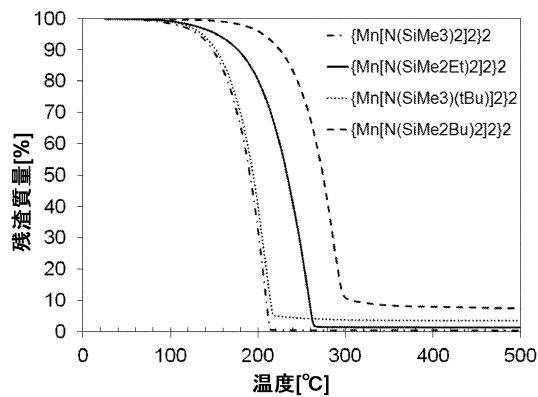
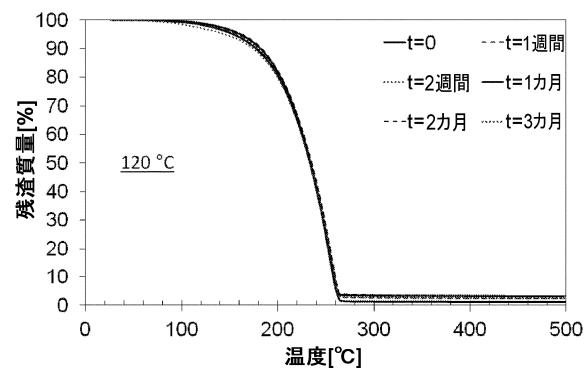
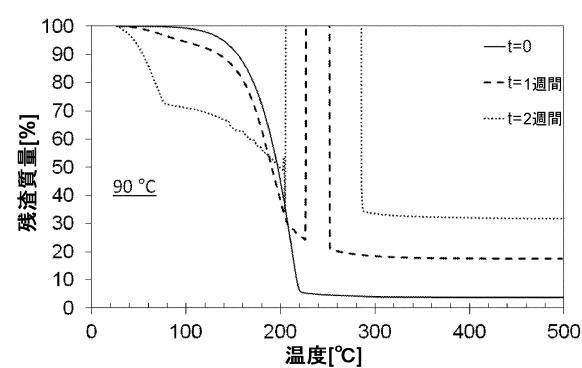


図4

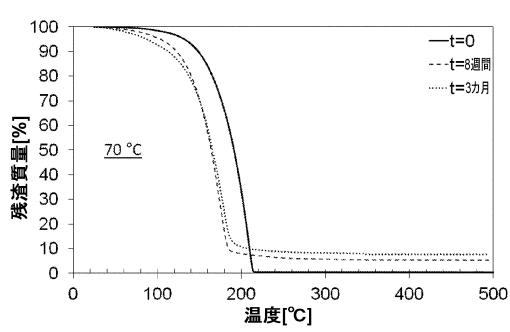
【図5】

図5 - $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Et})_2]_2\}_2$

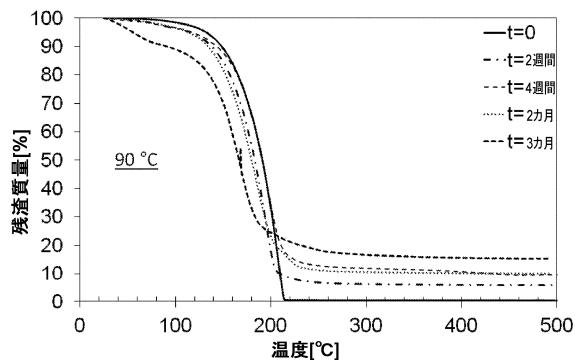
【図6】

図6 - $\{\text{Mn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{tBu})]_2\}_2$

【図7】

図7 - $\{Mn[N(SiMe_3)_2]\}_2$

【図8】

図8 - $\{Mn[N(SiMe_3)_2]\}_2$

フロントページの続き

(72)発明者 ステファン・ウィーゼ

アメリカ合衆国 デラウェア州 19801 ウィルミントン ノース・マーケット・ストリート
902 アパートメント 907

(72)発明者 ガティノ 諭子

大韓民国 06580 ソウル キョンギ-ド ソチョ-ク ドンワン-ロ 41-ギル 14
リーダーズ・ビル 401

(72)発明者 ク里斯チャン・デュサラート

日本国 120-0223 東京都足立区千住曙町41-1-905 シテヌーヴ北千住 30エ
イ ナンバー905

(72)発明者 ジャン・マルク・ジラード

フランス共和国 ベルサイユ 78000 リュ・モンボロン 16

(72)発明者 ニコラス・プラスコ

フランス共和国 エシロル 38180 リュ・デ・メリディアン・シュッド・ガラクシー 8

審査官 山本 一郎

(56)参考文献 特表2016-513185(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/14

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)