

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7703820号
(P7703820)

(45)発行日 令和7年7月8日(2025.7.8)

(24)登録日 令和7年6月30日(2025.6.30)

(51)国際特許分類 F I
 C 2 3 C 16/18 (2006.01) C 2 3 C 16/18
 C 2 3 C 16/455 (2006.01) C 2 3 C 16/455
 H 0 1 L 21/205 (2006.01) H 0 1 L 21/205

請求項の数 20 (全61頁)

(21)出願番号	特願2023-521102(P2023-521102)	(73)特許権者	591036572
(86)(22)出願日	令和3年10月6日(2021.10.6)		レール・リキード・ソシエテ・アノニム
(65)公表番号	特表2023-544202(P2023-544202 A)		・プール・レテュード・エ・レクスプロ
(43)公表日	令和5年10月20日(2023.10.20)		ワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジュ
(86)国際出願番号	PCT/US2021/053714		・クロード
(87)国際公開番号	WO2022/076521	(74)代理人	100090398
(87)国際公開日	令和4年4月14日(2022.4.14)		弁理士 大淵 美千栄
審査請求日	令和5年4月25日(2023.4.25)	(74)代理人	100090387
(31)優先権主張番号	17/063,768		弁理士 布施 行夫
(32)優先日	令和2年10月6日(2020.10.6)	(72)発明者	ディエモス、カイラ
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		アメリカ合衆国 デラウェア州 1970
			2 ニューアーク, ジービーシー ドライ
			ブ 200
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 蒸着用インジウム前駆体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上にインジウム (I I I) 含有膜を形成するための方法であって、
 インジウム (I I I) 含有前駆体を含有する膜形成組成物の蒸気に前記基板を暴露する
 ステップと；

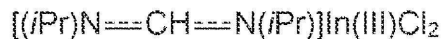
蒸着プロセスにより、前記インジウム (I I I) 含有前駆体の少なくとも一部を前記基
 板上に堆積させ、前記基板上に前記インジウム (I I I) 含有膜を形成するステップと；
 を含み、

前記インジウム (I I I) 含有前駆体が、

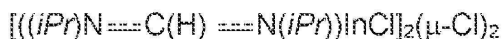
【化1】



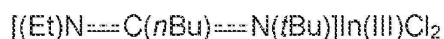
【化2】



【化 3】

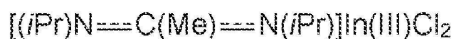


【化 5】



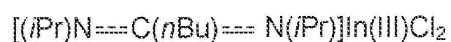
10

【化 6】



又は、

【化 10】



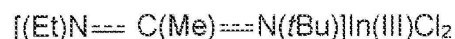
20

から選択される方法。

【請求項 2】

前記インジウム (I I I) 含有前駆体が、

【化 11】

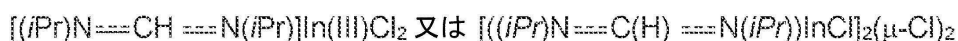


である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記インジウム (I I I) 含有前駆体が、

【化 12】



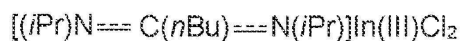
30

である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記インジウム (I I I) 含有前駆体が、

【化 13】



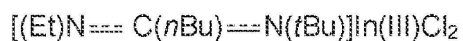
40

である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記インジウム (I I I) 含有前駆体が、

【化 14】

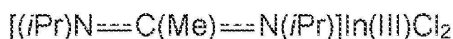


である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

50

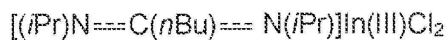
前記インジウム (I I I) 含有前駆体が、
【化 1 5】



である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記インジウム (I I I) 含有前駆体が、
【化 1 9】



10

である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記蒸着プロセスが、ALDプロセス又はCVDプロセスである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記基板を共反応物に曝露するステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記共反応物が、O₃、O₂、H₂O、NO、N₂O、NO₂、H₂O₂、ラジカル及びそれらの組み合わせから選択される、請求項 9 に記載の方法。

20

【請求項 11】

前記共反応物が、NH₃、NO、N₂O、ヒドラジン、N₂プラズマ、N₂/H₂プラズマ、NH₃プラズマ、アミン及びそれらの組み合わせから選択される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

前記インジウム (I I I) 含有膜が、酸化インジウム膜、又は 2 元、3 元及び 4 元インジウム合金膜である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記インジウム (I I I) 含有膜が、InGaAs、In_xO_y (x = 0 . 5 ~ 1 . 5 、 y = 0 . 5 ~ 1 . 5) 、 InSnO (I T O) 、 InGaZnO (I G Z O) 、 InN 、 InP 、 InAs 、 InSb 、 In₂S₃又はIn(OH)₃である、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 14】

基板上にインジウム (I I I) 含有膜を形成するための方法であって、
前記基板の表面上に、インジウム (I I I) 含有前駆体の化学吸着膜及び / 又は物理吸着膜を形成するステップを含み、

前記インジウム (I I I) 含有前駆体が、
【化 2 0】

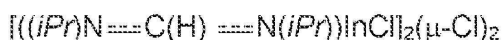


40

、
【化 2 1】

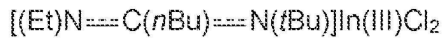


、
【化 2 2】

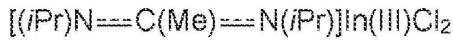


50

—
【化 2 4】



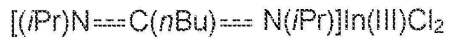
、
【化 2 5】



10

—
又は、

【化 2 9】

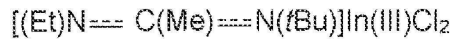


から選択される方法。

【請求項 1 5】

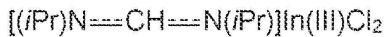
前記インジウム (I I I) 含有前駆体が、

【化 3 0】

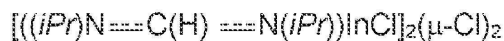


20

、
【化 3 1】

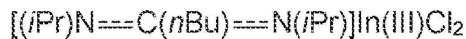


、
【化 3 2】

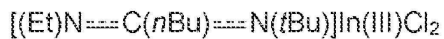


30

、
【化 3 3】



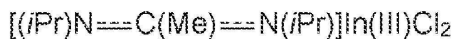
、
【化 3 4】



40

、又は、

【化 3 5】



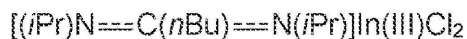
から選択される請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記インジウム (I I I) 含有前駆体が、

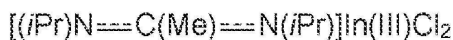
50

【化 3 9】



又は、

【化 4 0】



から選択される、請求項 1 4 に記載の方法。

10

【請求項 1 7】

前記インジウム (I I I) 含有前駆体を含む前記化学吸着膜及び / 又は物理吸着膜を共反応物と化学反応させるステップをさらに含む、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記共反応物が、 O_3 、 O_2 、 H_2O 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 、 H_2O_2 、ラジカル及びそれらの組み合わせから選択される、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記共反応物が、 NH_3 、 NO 、 N_2O 、ヒドラジン、 N_2 プラズマ、 N_2 / H_2 プラズマ、 NH_3 プラズマ、アミン及びそれらの組み合わせから選択される、請求項 1 7 に記載の方法。

20

【請求項 2 0】

インジウム (I I I) 含有前駆体が、

【化 4 1】



、

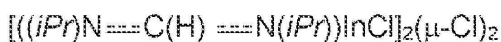
【化 4 2】



30

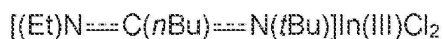
、

【化 4 3】



—

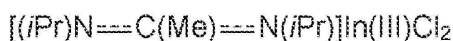
【化 4 5】



40

、

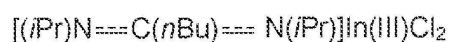
【化 4 6】



—

又は、

【化 5 0】



50

から選択されるインジウム (I I I) 含有前駆体を含む膜堆積用組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

関連出願の相互参照

本出願は、その全体があらゆる目的で参照により本明細書に援用される、2020年10月6日に出願された米国特許出願第17/063,768号に基づく優先権を主張するものである。

【 0 0 0 2 】

本発明は、ハロゲンを含有するIn (I I I) 含有前駆体を含むインジウム (I I I) 含有膜形成組成物、その合成方法、並びにインジウム含有膜及び/又はインジウム含有合金膜の堆積のためのその使用方法に関し、特にインジウム含有膜及び/又はインジウム含有合金膜の気相堆積 (例えば、ALD、CVD) に適切な窒素ベースの配位子とともに塩素含有In (I I I) 含有前駆体に関する。

10

【背景技術】

【 0 0 0 3 】

インジウム含有合金、薄膜、及びナノ構造材料は、研究及び産業、特に半導体産業で広く応用されている汎用性の高い光電子材料であり、エレクトロニクス及びフォトニクスを含む多くの分野で応用されている。例えば、InGaAsは、CMOSシステムにおいて、将来的にシリコンに取って代わる有力な候補のひとつであると考えられている。また、InGaAsは光ファイバー通信の主要部品であり、高速、高感度の光検出器としての役割を担っている。インジウム合金及びI I I - V族合金の物理的特性は素晴らしいにもかかわらず、これらの材料は2つの重要な課題に阻まれている。これらの材料の合成は、分子ビームエピタキシーなどの低速成長プロセスか、又は有機金属化学気相堆積に限られており、これは、膨大な量の材料、並びにスループット、均一性及び再現性を達成するための難しいエンジニアリングを必要とする。次の課題は、特に半導体産業に関連するものである。I I I - V族半導体とシリコンとの組み合わせは非常に難しく、高性能なデバイスの迅速な開発を妨げてきた。高スループット生産及びデバイス統合の容易さに適合するインジウムを含むI I I - V族合金の新規前駆体を開発することは、複数の産業にとって非常に望ましいことである。

20

30

【 0 0 0 4 】

堆積プロセスに関して、ホモレブチックインジウム前駆体が研究されてきた。例えば、Kimら (" Obtaining a Low and Wide Atomic Layer Deposition Window (150 - 275) for In₂O₃ Films Using an In^{III} Amidinate and H₂O " , Chem . Eur . J . 2018 , 24 , 9525) は、トリス (N , N ' - ジイソプロピルホルムアミジネート) インジウム (I I I) を含むIn₂O₃のALDのための2種の新規In錯体を開示する。ホモレブチックアルキル及びアリーールインジウム錯体、(CH₃CH₂)₃In、(CH₃)₃In、及びCpIn (Cp = シクロペンタジエニル) と結果を比較している。

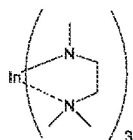
40

【 0 0 0 5 】

Fujimuraらへの米国特許出願公開第20130273250号明細書は、(アミドアミノアルカン) 金属化合物及び前記金属化合物を用いた金属含有薄膜の製造方法を開示しており、一連の新規ホモレブチックアミドアミノアルカン金属錯体が化学気相堆積 (CVD) に使用されている。開示された金属錯体には、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、イットリウム、ランタン及びインジウム錯体が含まれる。具体的な例としては、減圧下で蒸留し、半固体ワックスとして単離された (130 、 13.3 Pa)

50

【化1】



が挙げられる。

【0006】

Gebhardらは、2種のホモレプチックインジウム - トリス - グアニジナート錯体の合成を開示する(“Indium - tris - guanidinate s : A Promising Class of Precursors for Water Assisted Atomic Layer Deposition of In_2O_3 Films”, Dalton Trans, 2014, 43, 937)。この化合物は固体として単離され、酸化インジウムのALDプロセスに使用された。

10

【0007】

McCarthyら(“Oxygen - Free Atomic Layer Deposition of Indium Sulfide”, ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 12137)は、硫化水素を用いた硫化インジウムのALDに使用されるインジウム(III)アミジネート錯体を開示する。

【0008】

ヘテロレプチックインジウム前駆体は堆積プロセス用に研究されてきた。ヘテロレプチックインジウム(III)前駆体の例としては、アルキル配位子、アセテート及びヒドロキシル配位子が挙げられる。例えば、高移動度薄膜トランジスタ応用のための液体ジメチル(N - エトキシ - 2, 2 - ジメチルプロパンアミド)インジウムを用いたプラズマALDによる酸化インジウム薄膜の低温成長(Low - temperature growth of indium oxide thin film by plasma - enhance ALD using liquid dimethyl(N - ethoxy - 2, 2 - dimethylpropanamido) indium for high - mobility thin film transistor application)。Kim et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 40, 26924。

20

30

【0009】

Martinsonらへの米国特許出願公開第2016017485号明細書は、合成されたインジウム前駆体及び硫化水素を用いた硫化インジウム膜の原子層堆積法を開示している。Kohらへの米国特許出願公開第20160326008号明細書は、室温で液体であるヘテロレプチックインジウム(III)前駆体ビス(トリメチルシリル)アミノジエチルインジウム及びジメチル(3 - ジメチルアミノプロピル)インジウムの詳細を開示している。

【0010】

Gebhardら(New amidinate complexes of indium(III): Promising CVD precursors for transparent and conductive In_2O_3 thin films, Dalton Trans., 2013, 00, 1 - 3)は、2種の新規ヘテロレプチックインジウム前駆体: $[\text{InCl}(\text{amd})_2]$ 及び $[\text{InMe}(\text{amd})_2]$ の合成の詳細を開示している。しかし、塩素含有前駆体は合成されただけで、堆積に使用されず、又はその熱的特性についても調査されていない。

40

【0011】

Curleyらへの国際公開第2017083483号パンフレット(米国特許出願公開第20170137360号明細書)は、ジカルボキシレートモノヒドロキシルインジウム前駆体の合成の詳細を開示している。この前駆体がInPナノ構造の溶液相合成に

50

使用されるいくつかの例が提供される。

【0012】

Sekiら (Indium tin oxide thin films prepared by dip-coating of indium diacetate monohydroxide and tin dichloride, Thin Solid Films, 2001, 388, 22-26) は、2-アミノエタノール(モノエタノールアミン)、 $H_2NC_2H_4OH$ による二酢酸インジウム-水和物、 $In(OH)(CH_3COO)_2$ 及び二塩化スズ、 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ のエタノール溶液を用いたディップコート法によってスズドープ In_2O_3 (ITO)膜を作成したことを開示する。

【0013】

Pattonら (Chelating Diamide Group IV Metal Olefin Polymerization. Organometallics, 2002, 21, 10, 2145) は、オレフィン重合の触媒として用いられるインジウム架橋キレートジアミドチタン錯体への中間体としてジクロロインジウム-tert-ブチル-N,N'-ジイソプロピルアミジネートを合成したことを開示している。インジウムアミジネート化合物は48%の収率でクリーンに単離され、 1H 、 ^{13}C NMR分光法及びHRMSを用いて特性評価が行われた。

【0014】

Campbellらへの国際公開第0146201A1号パンフレット(米国特許出願公開第20020098973A1号明細書)は、広範囲の架橋型第4族遷移金属錯体を開示している。インジウムを含むそれらの架橋型第4族遷移金属錯体については、ジクロロインジウム-tert-ブチル-N,N'-ジイソプロピルアミジネートが中間体として合成される。

【0015】

Debnickeら (N,N,N'-tris(trimethylsilyl) as reagents in complex chemistry, J. Organomet. Chem, 1988, 352, (1-2), C1) は、N,N,N'-トリス(トリメチルシリル)オルガノアミジンと典型及び遷移金属ハロゲン化物との反応のスクリーニング中に、ジクロロインジウム-フェニル-N,N'-ビス(トリメチルシリル)アミジネートが合成されたことを開示する。インジウム錯体の単離及び特性は報告されていない。

【0016】

Kottmair-Maieronら (Monomeric dialkyl metal complexes of $R_2M(NR')_2XR$ type with $M = \text{aluminum, gallium, indium, thallium}$; $x = \text{sulfur, carbon}$ and $R, R' = \text{alkyl and silyl}$, Z. Anorg. Allg. Chem, 1991, 593, 111) は、アミジネート骨格を用いた一連のII族化合物を開示している。ジクロロインジウム-メチル-N,N'-ジイソプロピルアミジネートの合成は、低融点固体として報告され、NMR及びIRスペクトルによって特徴付けられた; 分子の更なる応用は報告されていない。

【0017】

Hwangら (J. Cryst. Growth, 1981, Vol. 55, Iss. 1, 116-124) は、銅源としての $CuCl(NCCH_3)_n$ と組み合わせたインジウム三塩化アセトニトリル付加物 $InCl_3(NCCH_3)$ (いずれもアセトニトリル溶媒 $NCCH_3$ 中に溶解されている)、及び硫黄源として硫化水素 H_2S が、MOCVDによってGaP基板上に $CuInS_2$ 層を成長させるための前駆体として適用されたことを開示している。アセトニトリルに溶解した供給塩に N_2 をバブリングして前駆体蒸気を生成した。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0018】

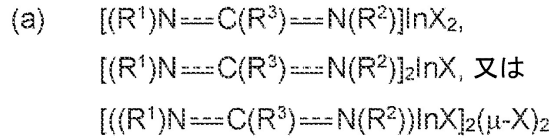
基板上にインジウム (I I I) 含有膜を形成するための方法であって、
インジウム (I I I) 含有前駆体を含有する膜形成組成物の蒸気に基板を暴露するステップと；

蒸着プロセスにより、インジウム (I I I) 含有前駆体の少なくとも一部を基板上に堆積させ、基板上にインジウム (I I I) 含有膜を形成するステップと

を含み、

インジウム (I I I) 含有前駆体が、式：

【化 2】

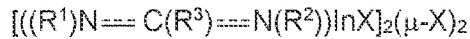


10

(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹及びR²は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリーニル基、或いは-SiR⁴R⁵R⁶から選択され、R⁴、R⁵、R⁶は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリーニル基から選択され；R³は、H、或いは直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリーニル基、又は-NR⁷R⁸から選択され、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、H、或いは直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリーニル基から選択される。特定の条件下、開示されたIn (I I I) 含有前駆体が十分に小さいR¹、R²及びR³を有する場合、構造は二量体構造

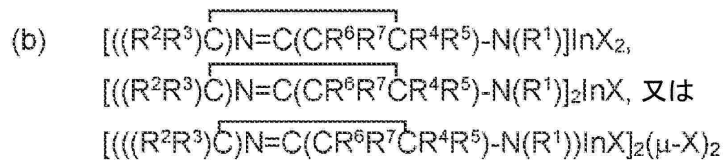
20

【化 3】



として存在し得る)、

【化 4】



30

(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリーニル基から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は-SiR⁸R⁹R¹⁰であってもよく、R⁸、R⁹、R¹⁰は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリーニル基から選択される。特定の条件下、開示されたIn (I I I) 含有前駆体が十分に小さいR¹、R²及びR³を有する場合、構造は二量体構造

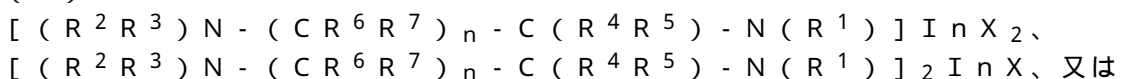
40

【化 5】

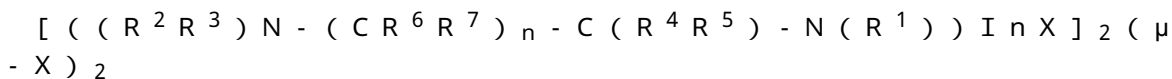


として存在し得る)、

(c)



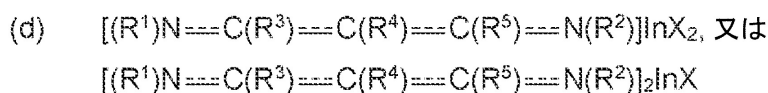
50



(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は-SiR⁸R⁹R¹⁰であってもよく、R⁸、R⁹、R¹⁰は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される。これらのIn(III)含有前駆体について、n=1又は2は、それぞれ5員又は6員のメタラサイクルのいずれかを提供する。各C上の基R⁶及びR⁷は、n=2である構造について同一である必要はない。特定の条件下、開示されたIn(III)含有前駆体が十分に小さいR¹、R²及びR³を有し、n=1である場合、構造は二量体構造[(R²R³)N - (CR⁶R⁷)_n - C(R⁴R⁵) - N(R¹)]₂(μ - X)₂として存在し得る)、

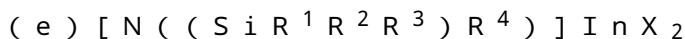
10

【化6】



(式中、Xは、ハロゲン、好ましくは塩素であり；R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され；R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は-SiR⁶R⁷R⁸であってもよく、R⁶、R⁷、R⁸は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される。基R¹、R²、R³及びR⁵は、フッ素化された直鎖状又は芳香族基(例えば、CF₃、m-(CF₃)₂-C₆H₃など)から選択されてもよい。基R⁴は、ハロゲン、例えば、Fから選択されてもよい)、
並びに

20



(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹、R²及びR³は、それぞれ独立して、水素、或いは直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され、R⁴は、水素、或いは直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基、又は-SiR⁵R⁶R⁷基であり、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、水素、或いは直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される)

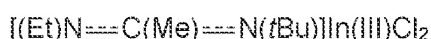
30

を有する方法が開示される。

開示された方法は、以下の態様：

- ・ Xが塩化物であること；
- ・ インジウム(III)含有前駆体が、

【化7】

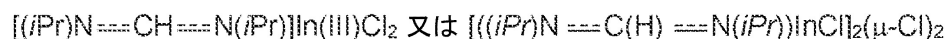


40

であること；

- ・ インジウム(III)含有前駆体が、

【化8】

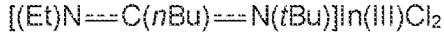


であること；

- ・ インジウム(III)含有前駆体が、

50

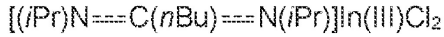
【化 9】



であること；

- ・インジウム（III）含有前駆体が、

【化 10】



であること；

・インジウム（III）含有膜が、酸化インジウム膜、又は2元、3元及び4元インジウム合金膜であること；

・インジウム（III）含有膜が、限定されないが、 $InGaAs$ 、 In_xO_y （ $x = 0.5 \sim 1.5$ 、 $y = 0.5 \sim 1.5$ ）、 $InSnO$ （ITO）、 $InGaZnO$ （IGZO）、 InN 、 InP 、 $InAs$ 、 $InSb$ 、 In_2S_3 又は $In(OH)_3$ の層であること；

・インジウム（III）含有膜が、純インジウム（ $In(0)$ ）層であること；

・インジウム含有膜が、P、N、S、Ga、As、B、Ta、Hf、Nb、Mg、Al、Sr、Y、Ba、Ca、As、Sb、Bi、Sn、Pb、Co、Zn、1種若しくは複数種のランタノイド、又はそれらの組み合わせから選択される第2の元素を含有すること；

・蒸着プロセスが、ALDプロセス、CVDプロセス、又はそれらの組み合わせであること；

・蒸着プロセスが、PEALDプロセス又は空間ALDプロセスであること；

・基板を共反応物に曝露するステップをさらに含むこと；

・共反応物が、 O_3 、 O_2 、 H_2O 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 、 H_2O_2 、ラジカル及びそれらの組み合わせから選択されること；

・共反応物が、 O_3 又は O_2 であること；

・共反応物が、 NH_3 、 NO 、 N_2O 、ヒドラジン、 N_2 プラズマ、 N_2/H_2 プラズマ、 NH_3 プラズマ、アミン及びそれらの組み合わせから選択されること；

・共反応物が NH_3 であること；

・共反応物が N_2 プラズマであること；

・共反応物がプラズマによって処理されること；

・基材が粉体であること；

・粉体が、NMC（酸化リチウムニッケルマンガンコバルト）、LCO（酸化リチウムコバルト）、LFP（リン酸リチウム鉄）、及び他のバッテリーカソード材料の1種又は複数種を含むこと；

・堆積圧力が、約 10^{-3} Torr～約100 Torrに保持されること；

・堆積圧力が、約 10^{-2} Torr～100 Torrに保持されること；

・堆積温度が、約100～約600に保持されること；

・堆積温度が、約150～約500に保持されること；並びに

・堆積反応器壁が、約50～約600まで加熱されること

の1つ又は複数を含み得る。

【0019】

また、基板上にインジウム（III）含有膜を形成する方法であって、基板の表面上に、式：

10

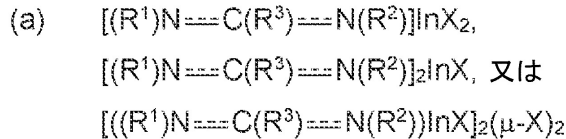
20

30

40

50

【化 1 1】



(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹及びR²は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基、或いは-SiR⁴R⁵R⁶から選択され、R⁴、R⁵、R⁶は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され；R³は、H、或いは直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基、又は-NR⁷R⁸から選択され、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、H、或いは直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される。特定の条件下、開示されたIn(III)含有前駆体が十分に小さいR¹、R²及びR³を有する場合、構造は二量体構造

10

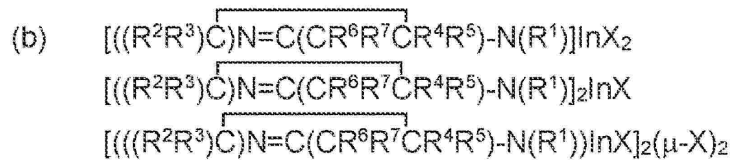
【化 1 2】



20

として存在し得る)、

【化 1 3】



(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は-SiR⁸R⁹R¹⁰であってもよく、R⁸、R⁹、R¹⁰は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される。特定の条件下、開示されたIn(III)含有前駆体が十分に小さいR¹、R²及びR³を有する場合、構造は二量体構造

30

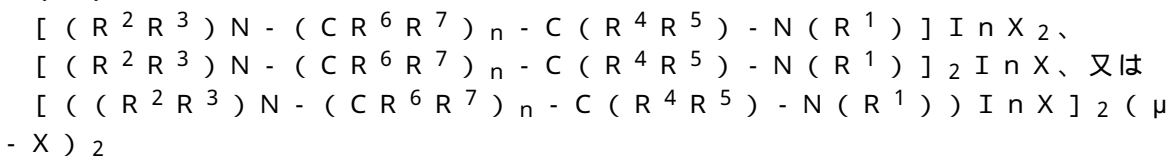
【化 1 4】



として存在し得る)、

40

(c)

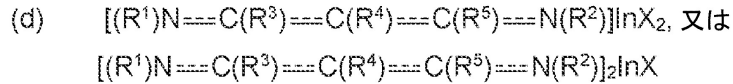


(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は-SiR⁸R⁹R¹⁰であってもよく、R⁸、R⁹、R¹⁰は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され

50

る。In (I I I) 含有前駆体について、それぞれ5員又は6員のメタラサイクルのいずれかを提供するために $n = 1$ 又は2である。基 R^6 及び R^7 は、 $n = 2$ である構造について同一である必要はない。特定の条件下、開示された In (I I I) 含有前駆体が十分に小さい R^1 、 R^2 及び R^3 を有し、 $n = 1$ である場合、構造は二量体構造 $[((R^2 R^3) N - (C R^6 R^7))_n - C (R^4 R^5) - N (R^1)]_2 I n X$ $[(\mu - X)_2$ として存在し得る)、

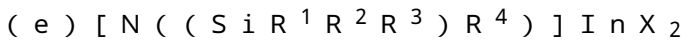
【化15】



10

(式中、Xは、ハロゲン、好ましくは塩素であり； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は $-SiR^6R^7R^8$ であってもよく、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される。基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^5 は、フッ素化された直鎖状又は芳香族基（例えば、 CF_3 、 $m - (CF_3)_2 - C_6H_3$ など）から選択されてもよい。基 R^4 は、ハロゲン、例えば、Fから選択されてもよい)、

並びに



20

(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され； R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素、或いは直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され、 R^4 は、水素、或いは直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基、又は $-SiR^5R^6R^7$ 基であり、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素、或いは直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される)

を有するインジウム (I I I) 含有前駆体の化学吸着膜及び / 又は物理吸着膜を形成するステップを含む方法も開示される。

開示された方法は、以下の態様：

・インジウム (I I I) 含有前駆体を含む化学吸着膜及び / 又は物理吸着膜を共反応物と化学反応させるステップをさらに含むこと；

30

・共反応物が、化学吸着膜及び / 又は物理吸着膜中のインジウム (I I I) 含有前駆体と反応して反応生成物を生成し、基板表面上にインジウム (I I I) 含有膜が形成されること；

・共反応物が、 O_3 、 O_2 、 H_2O 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 、 H_2O_2 、オラジカル及びそれらの組み合わせから選択されること；並びに

・共反応物が、 NH_3 、 NO 、 N_2O 、ヒドラジン、 N_2 プラズマ、 N_2 / H_2 プラズマ、 NH_3 プラズマ、アミン及びそれらの組み合わせから選択されること

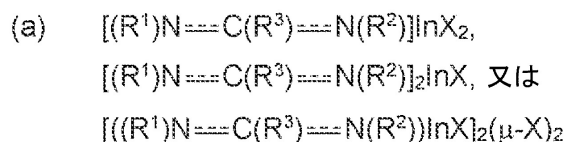
の1つ又は複数を含み得る。

【0020】

40

また、式：

【化16】

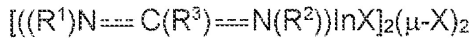


(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され； R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ビニル若しくはアリ

50

ール基、或いは - Si R⁴ R⁵ R⁶ から選択され、R⁴、R⁵、R⁶ は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 C₁ ~ C₉ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され；R³ は、H、或いは直鎖状、分岐状又は環状 C₁ ~ C₉ アルキル、ビニル若しくはアリール基、又は - N R⁷ R⁸ から選択され、R⁷ 及び R⁸ は、それぞれ独立して、H、或いは直鎖状、分岐状又は環状 C₁ ~ C₉ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される。特定の条件下、開示された In (I I I) 含有前駆体が十分に小さい R¹、R² 及び R³ を有する場合、構造は二量体構造

【化 1 7】



10

として存在し得る)、

【化 1 8】



(式中、X は、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 C₁ ~ C₉ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は - Si R⁸ R⁹ R¹⁰ であってもよく、R⁸、R⁹、R¹⁰ は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 C₁ ~ C₉ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される。特定の条件下、開示された In (I I I) 含有前駆体が十分に小さい R¹、R² 及び R³ を有する場合、構造は二量体構造

20

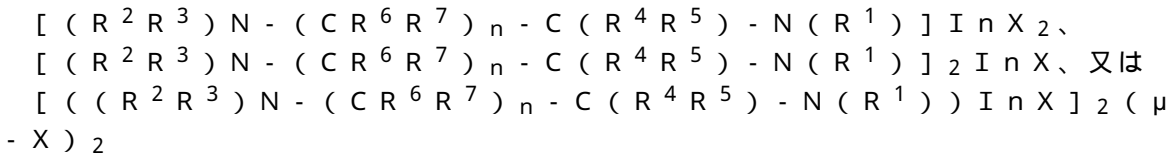
【化 1 9】



30

として存在し得る)、

(c)

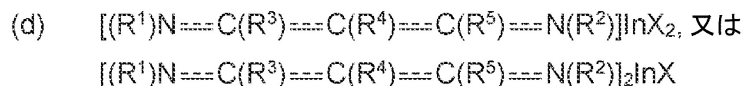


(式中、X は、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 C₁ ~ C₉ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 及び R⁷ は - Si R⁸ R⁹ R¹⁰ であってもよく、R⁸、R⁹、R¹⁰ は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 C₁ ~ C₉ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される。これらの In (I I I) 含有前駆体について、n = 1 又は 2 は、それぞれ 5 員又は 6 員のメタラサイクルのいずれかを提供する。基 R⁶ 及び R⁷ は、n = 2 である構造について同一である必要はない。特定の条件下、開示された In (I I I) 含有前駆体が十分に小さい R¹、R² 及び R³ を有し、n = 1 である場合、構造は二量体構造 [((R²R³)N - (CR⁶R⁷)_n - C(R⁴R⁵) - N(R¹))InX]₂(μ - X)₂ として存在し得る)、

40

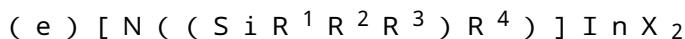
50

【化 2 0】



(式中、Xは、ハロゲン、好ましくは塩素であり；R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリー
ル基から選択され；R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は-SiR⁶R⁷R⁸であってもよく、R⁶、R⁷、R⁸は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、
ビニル若しくはアリール基から選択される。基R¹、R²、R³及びR⁵は、フッ素化され
た直鎖状又は芳香族基（例えば、CF₃、m-(CF₃)₂-C₆H₃など）から選択され
てもよい。基R⁴は、ハロゲン、例えば、Fから選択されてもよい）、

並びに



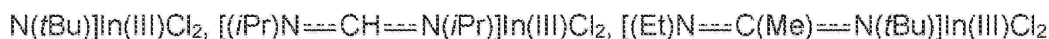
(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹、R²及びR³
は、それぞれ独立して、水素、或いは直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビ
ニル若しくはアリール基から選択され、R⁴は、水素、或いは直鎖状、分岐状又は環状C₁
～C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基、又は-SiR⁵R⁶R⁷基であり、R⁵、R⁶
及びR⁷は、それぞれ独立して、水素、或いは直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキ
ル、ビニル若しくはアリール基から選択される)

を有するインジウム(III)含有前駆体を含む膜堆積用組成物も開示される。

開示された方法は、以下の態様：

- ・Xが塩化物であること；
- ・インジウム(III)含有前駆体が、

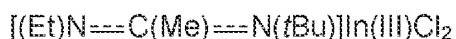
【化 2 1】



から選択されること；

- ・インジウム(III)含有前駆体が、

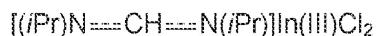
【化 2 2】



であること；

- ・インジウム(III)含有前駆体が、

【化 2 3】



であること；

- ・インジウム(III)含有前駆体が、

【化 2 4】



であること；

- ・インジウム(III)含有前駆体が、

10

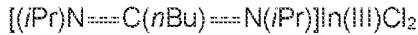
20

30

40

50

【化 2 5】



であること；

・インジウム（III）含有前駆体が、約 93% w/w ~ 約 100% w/w の範囲の純度を有すること；並びに

・インジウム（III）含有前駆体が、約 99% w/w ~ 約 99.999% w/w の範囲の純度を有すること

の 1 つ又は複数を含み得る。

10

【0021】

表記及び命名法

以下の詳細な説明及び特許請求の範囲では、当技術分野で一般に周知の多くの略語、記号、及び用語が利用されている。特定の略語、記号、及び用語は、以下の説明及び特許請求の範囲を通して使用され、以下が含まれる：

【0022】

本明細書において使用される場合、不定冠詞「1つの(a)」又は「1つの(an)」は、1つ以上を意味する。

【0023】

本明細書において使用される場合、本文中又は特許請求の範囲中の「約」又は「ほぼ」又は「およそ」は、記載の値の ±10% を意味する。

20

【0024】

本明細書において使用される場合、本文中又は特許請求の範囲中の「室温」は、約 20 ~ 約 25 を意味する。

【0025】

「周囲温度」という用語は、約 20 ~ 約 25 の環境温度を指す。

【0026】

「基板」という用語は、その上でプロセスが行われる 1 つ以上の材料を指す。基板は、その上でプロセスが行われる 1 つ以上の材料を有するウエハを指す場合がある。基板は、半導体、太陽電池、フラットパネル、又は LCD - TFT デバイスの製造に使用される任意の適切なウエハであってよい。基板は、その前の製造ステップからその上に既に堆積された異なる材料の 1 つ以上の層も有し得る。例えば、ウエハは、シリコン層（例えば結晶性、非晶質、多孔質など）、ケイ素含有層（例えば SiO₂、SiN、SiON、SiCOH など）、金属含有層（例えば銅、コバルト、ルテニウム、タングステン、白金、パラジウム、ニッケル、ルテニウム、金など）、又はこれらの組み合わせを含み得る。さらに、基板は平坦であっても又はパターン化されていてもよい。基板は、有機物でパターン化されたフォトリソ膜であってもよい。基板は、MEMS、3D NAND、MIM、DRAM、又は FeRAM デバイス用途で誘電体材料として使用される酸化物の層（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、三元酸化物ベースの材料など）又は電極として使用される窒化物ベースの膜（例えば TaN、TiN、NbN）を含み得る。当業者は、本明細書で使用される「膜」又は「層」という用語が、表面上に配置されているか広がっている何らかの材料の厚さを指し、その表面はトレンチ又はラインであってよいことを認識するであろう。本明細書及び特許請求の範囲全体を通して、ウエハ及びその上の任意の関連する層は、基板と呼ばれる。

30

40

【0027】

「ウエハ」又は「パターン化されたウエハ」という用語は、基板上に膜の積層を有するウエハであって、少なくとも最上の膜が、インジウム含有膜の堆積前のステップで作成されたというトポグラフィック特徴を有するものを意味する。

【0028】

50

「アスペクト比」という用語は、トレンチ（又は開口部）の高さと、トレンチの幅（又は開口部の直径）との比を意味する。

【0029】

なお、本明細書においては、「膜」及び「層」という用語は交換可能に使用され得る。膜が層に対応するか、又は関連している場合があり、層が膜を指す場合があることが理解される。さらに、当業者は、本明細書で使用される「膜」又は「層」という用語が、表面上に配置されているか広がっている何らかの材料の厚さを指し、その表面はウエハ全体ほどの大きい大きさからトレンチ又はラインほどの小さい大きさであってよいことを認識するであろう。

【0030】

なお、本明細書では、「アパーチャ」、「ビア」、「ホール」及び「トレンチ」という用語は、半導体構造に形成される開口部を意味するように互換的に使用されてよい。

【0031】

本明細書で使用される場合、「NAND」という略語は、「Negative AND」又は「Not AND」ゲートを指し；「2D」という略語は、平坦基板上の2次元ゲート構造を指し；「3D」という略語は、ゲート構造が垂直方向にスタックされた3次元又は垂直ゲート構造を指す。

【0032】

なお、本明細書においては、「堆積温度」及び「基板温度」という用語は交換可能に使用される場合がある。基板温度は、堆積温度に対応するか、又は関連付けることができ、堆積温度は基板温度を意味し得ることが理解される。

【0033】

なお、本明細書においては、「前駆体」、及び「堆積化合物」、及び「堆積ガス」という用語は、前駆体が室温及び周囲圧力で気体状態にある場合には交換可能に使用することができる。前駆体は、堆積化合物若しくは堆積ガスに対応するか、又は関連付けることができ、堆積化合物又は堆積ガスは、前駆体を意味し得ることが理解される。

【0034】

元素周期表からの元素の標準的な略語が本明細書で使用される。元素がこれらの略語によって言及され得ることは理解されるべきである（例えば、Siはケイ素を指し、Nは窒素を指し、Oは酸素を指し、Cは炭素を指し、Hは水素を指し、Fはフッ素を指す、など）。

【0035】

開示された特定の分子を識別するために、Chemical Abstract Serviceによって割り当てられた固有のCAS登録番号（すなわち「CAS」）が示される。

【0036】

SiN及びSiOなどのケイ素含有膜は、それらの適切な化学量論を言及することなく、明細書及び特許請求の範囲全体にわたって記載されていることに留意されたい。ケイ素含有膜には、結晶Si、ポリケイ素（p-Si若しくは多結晶Si）、又は非晶質ケイ素などの純粋なケイ素（Si）層；窒化ケイ素（Si_kN_l）層；又は酸化ケイ素（Si_nO_m）層；或いはそれらの混合物が含まれ得、ここでk、l、m、及びnは、包括的に0.1~6の範囲である。好ましくは、窒化ケイ素は、k及びlがそれぞれ0.5~1.5の範囲であるSi_kN_lである。より好ましくは、窒化珪素はSi₃N₄である。本明細書中、以下の説明におけるSiNは、Si_kN_l含有層を表すために使用され得る。好ましくは、酸化ケイ素は、nが0.5~1.5、mが1.5~3.5の範囲であるSi_nO_mである。より好ましくは、酸化ケイ素はSiO₂である。本明細書中、以下の説明におけるSiOは、Si_nO_m含有層を表すために使用され得る。また、ケイ素含有膜は、SiOCHの式を有するApplied Materials, Inc.のBlack Diamond II又はIII材料などの有機ベース又は酸化ケイ素ベースの低誘電率材料であることも可能である。ケイ素含有膜としては、a、b、cが0.1~6の範囲であるS

10

20

30

40

50

i a O b N c も含まれ得る。ケイ素含有膜は、B、C、P、As 及び / 又は Ge などの I I I、I V、V 及び V I 族からのドーパントを含んでもよい。

【0037】

本明細書で使用される場合、「炭化水素」という用語は、炭素原子及び水素原子のみを含む飽和又は不飽和の官能基を意味する。本明細書で使用される場合、「アルキル基」という用語は、炭素原子及び水素原子のみを含む飽和官能基を意味する。アルキル基は、炭化水素の一種である。さらに、「アルキル基」という用語は、直鎖状、分岐状、又は環状アルキル基を意味する。直鎖状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、ブチル基などが挙げられる。分岐状アルキル基の例としては、限定されないが、t-ブチルが挙げられる。環状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挙げられる。

10

【0038】

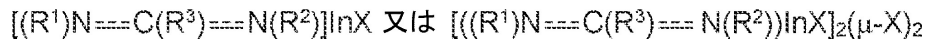
本明細書で使用される場合、略号「Me」はメチル基を意味し；略号「Et」はエチル基を意味し；略号「Pr」は任意のプロピル基（すなわち、n-プロピル又はイソプロピル）を意味し；略号「iPr」はイソプロピル基を意味し；略号「Bu」は任意のブチル基（n-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチル、sec-ブチル）を意味し；略号「tBu」はtert-ブチル基を意味し；略号「sBu」はsec-ブチル基を意味し；略号「iBu」はiso-ブチル基を意味し；略号「Ph」はフェニル基を意味し；略号「Am」はアミル基（iso-アミル、sec-アミル、tert-アミル）を意味し；略号「Cy」は環状炭化水素基（シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなど）を意味し；略号「Ar」は芳香族炭化水素基（フェニル、キシリル、メシチルなど）を意味する。

20

【0039】

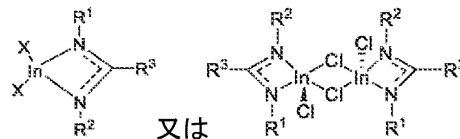
本明細書で使用される場合、式、

【化26】



は、以下の構造：

【化27】

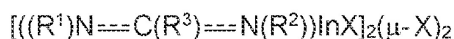


又は

(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹及びR²は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基、或いは-SiR⁴R⁵R⁶から選択され、R⁴、R⁵、R⁶は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル基から選択され；R³は、H、或いは直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基、又は-NR⁷R⁸から選択され、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、H、或いは直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される)によって表される。特定の条件下、開示されたIn(I I I)含有前駆体が十分に小さいR¹、R²及びR³を有する場合、構造は二量体構造

40

【化28】



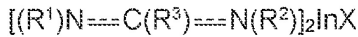
として存在し得る。

50

【 0 0 4 0 】

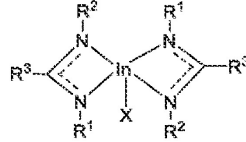
本明細書で使用される場合、式

【化 2 9 】



は、以下の構造：

【化 3 0 】



10

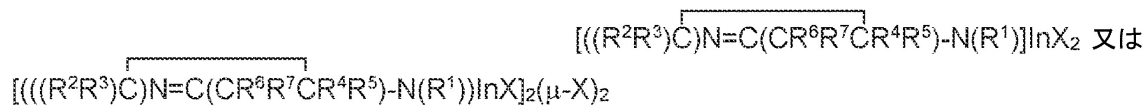
(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹及びR²は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基、或いは-SiR⁴R⁵R⁶から選択され、R⁴、R⁵、R⁶は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され；R³は、H、或いは直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基、又は-NR⁷R⁸から選択され、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、H、或いは直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される) によって表される。

20

【 0 0 4 1 】

本明細書で使用される場合、式

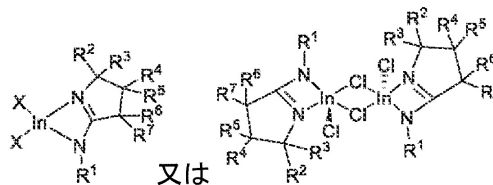
【化 3 1 】



30

は、以下の構造：

【化 3 2 】



又は

(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は-SiR⁸R⁹R¹⁰であってもよく、R⁸、R⁹、R¹⁰は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁～C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される。特定の条件下、開示されたIn(III)含有前駆体が十分に小さいR¹、R²及びR³を有する場合、構造は二量体構造

40

【化 3 3 】



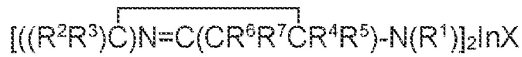
50

として存在し得る) によって表される。

【0042】

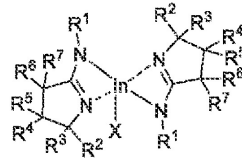
本明細書で使用される場合、式

【化34】



は、以下の構造：

【化35】



10

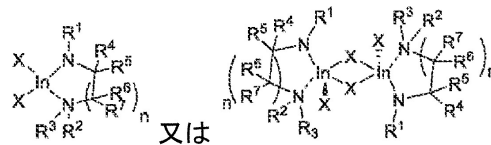
(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、直鎖状、分枝状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は-SiR⁸R⁹R¹⁰であってもよく、R⁸、R⁹、R¹⁰は、それぞれ独立して、直鎖状、分枝状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される) によって表される。

20

【0043】

本明細書で使用される場合、式 $[(R^2R^3)N - (CR^6R^7)_n - C(R^4R^5) - N(R^1)] InX_2$ 又は $[(R^2R^3)N - (CR^6R^7)_n - C(R^4R^5) - N(R^1)] InX]_2 (\mu - X)_2$ は、以下の構造：

【化36】



30

(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は-SiR⁸R⁹R¹⁰であってもよく、R⁸、R⁹、R¹⁰は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される。これらのIn(III)含有前駆体について、n=1又は2は、それぞれ5員又は6員のメタラサイクルのいずれかを提供する。基R⁶及びR⁷は、n=2である構造について同一である必要はない。特定の条件下、開示されたIn(III)含有前駆体が十分に小さいR¹、R²及びR³を有し、n=1である場合、構造は二量体構造 $[(R^2R^3)N - (CR^6R^7)_n - C(R^4R^5) - N(R^1)] InX]_2 (\mu - X)_2$ として存在し得る) によって表される。

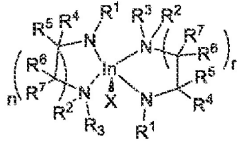
40

【0044】

本明細書で使用される場合、式 $[(R^2R^3)N - (CR^6R^7)_n - C(R^4R^5) - N(R^1)]_2 InX$ は、以下の構造：

50

【化 3 7】



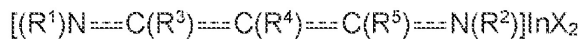
(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は $-SiR^8R^9R^{10}$ であってもよく、 R^8 、 R^9 、 R^{10} は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される)によって表される。

10

【0045】

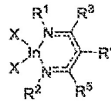
本明細書で使用される場合、式

【化 3 8】



は、以下の構造：

【化 3 9】



20

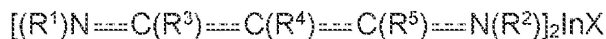
(式中、Xは、ハロゲン、好ましくは塩素であり； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は $-SiR^6R^7R^8$ であってもよく、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される。基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^5 は、フッ素化された直鎖状又は芳香族基(例えば、 CF_3 、 $m-(CF_3)_2-C_6H_3$ など)によって表される。基 R^4 は、ハロゲン、例えば、Fから選択されてもよい。

30

【0046】

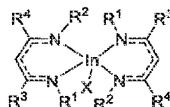
本明細書で使用される場合、式

【化 4 0】



は、以下の構造：

【化 4 1】



40

(式中、Xは、ハロゲン、好ましくは塩素であり； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は $-SiR^6R^7R^8$ であってもよく、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される。基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^5 は、フッ素化され

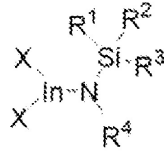
50

た直鎖状又は芳香族基（例えば、 CF_3 、 $m - (\text{CF}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_3$ など）によって表される。基 R^4 は、ハロゲン、例えば、 F から選択されてもよい。

【0047】

本明細書で使用される場合、式 $[\text{N}((\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3)\text{R}^4)]\text{InX}_2$ は、以下の構造：

【化42】



10

（式中、 X は、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され； R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素、或いは直鎖状、分岐状又は環状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され、 R^4 は、水素、或いは直鎖状、分岐状又は環状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基、又は $-\text{SiR}^5\text{R}^6\text{R}^7$ 基であり、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素、或いは直鎖状、分岐状又は環状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される）によって表される。

【0048】

範囲は、本明細書において、約ある特定の値から、及び/又は約別の特定の値までとして表現される場合がある。そのような範囲が表現される場合、別の実施形態は、前記範囲内のすべての組み合わせと共に、ある特定の値から、及び/又は別の特定の値までのものであることが理解されるべきである。本明細書で列挙されているあらゆる範囲は、「すべてを含む」という用語が使用されるか否かにかかわらず、それらの終点を含む（すなわち、 $x = 1 \sim 4$ 又は x は $1 \sim 4$ の範囲であるは、 $x = 1$ 、 $x = 4$ 、及び $x =$ それらの間の任意の数を含む）。

20

【0049】

本明細書における「一実施形態」又は「ある実施形態」への言及は、実施形態に関連して記載されている特定の特徵、構造、又は特性が、本発明の少なくとも1つの実施形態に含まれ得ることを意味する。本明細書の様々な場所における「一実施形態では」という語句の出現は、必ずしもすべてが同じ実施形態を指すわけではなく、また別の又は代替の実施形態は、必ずしも他の実施形態と相互に排他的ではない。同じことが「実施」という用語にも当てはまる。

30

【0050】

本明細書で使用される場合、 R 基の記載に関連して使用される場合の「独立して」という用語は、対象の R 基が、同じ又は異なる下付き文字又は上付き文字を有する別の R 基に対して独立して選択されるだけでなく、その同じ R 基のあらゆる追加の種類に対しても独立して選択されることを示すものと理解されたい。例えば、式 $\text{MR}^1_x(\text{NR}^2\text{R}^3)_{(4-x)}$ （ここで、 x は、2又は3である）中、2つ又は3つの R^1 基は、互いに又は R^2 若しくは R^3 と同じ場合があるが、同じである必要はない。さらに、別段の明記がない限り、 R 基の値は、異なる式で使用される場合、互いに独立していると理解すべきである。

40

【0051】

本出願で使用される「例示的」という用語は、本明細書では、実施例、実例、又は例示として機能することを意味するために使用される。本明細書で「例示的」と記載されている態様又は設計は、必ずしも他の態様又は設計よりも好ましい又は有利であるものとして解釈されるべきではない。むしろ、例示的という言葉の使用は、具体的な形式で概念を提示することが意図されている。

【0052】

さらに、「又は」という用語は、排他的「又は」ではなく、包括的な「又は」を意味することが意図されている。すなわち、別段の明記がない限り、或いは文脈から明らかで

50

ない限り、「XはA又はBを使用する」は、自然な包括的順序のいずれかを意味することが意図されている。つまり、XがAを使用する場合、XはBを使用する場合、或いはXがAとBの両方を使用する場合；前述した場合のいずれにおいても「XはA又はBを使用する」が満たされる。加えて、本出願及び添付の特許請求の範囲で使用される冠詞「1つの(a)」及び「1つの(an)」は、別段の明記がない限り、或いは文脈から単数形に関するものであることが明確でない限り、通常「1つ以上」を意味すると解釈されるべきである。

【0053】

請求項における「含む (comprising)」は、オープンな移行用語であり、その後指定される請求項要素が非排他的なリストである（すなわち、他のものが追加的に含まれて、「comprising」の範囲内に留まり得る）ことを意味する。「含む (comprising)」は、本明細書中、より限定的な移行用語である「から本質的になる (consisting essentially of)」及び「からなる (consisting of)」を必ず包含するものとして定義される。したがって、「含む (comprising)」は、「から本質的になる (consisting essentially of)」又は「からなる (consisting of)」で置き換えられても、「含む (comprising)」の明示的に定義される範囲内に留まり得る。

10

【0054】

請求項における「提供する (Providing)」は、何かを備え付ける、供給する、利用可能にする、又は準備することを意味すると定義される。このステップは、特許請求の範囲にこれに反する明示的な文言がない限り、いかなる行為者によっても実行され得る。

20

【0055】

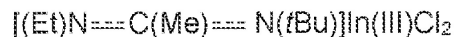
本発明の性質及び目的の更なる理解のために、同様の要素に同じ又は類似の参照番号が付与されている添付の図面と併せて、以下の詳細な説明を参照されたい：

【図面の簡単な説明】

【0056】

【図1】

【化43】

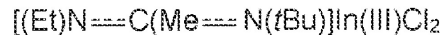


30

の真空熱重量分析 (TGA) 結果である。

【図2】

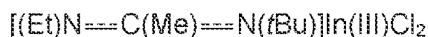
【化44】



の示差走査熱量測定 (DSC) 結果である。

【図3】 C₆D₆ 中の

【化45】

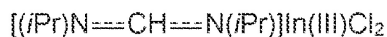


40

の¹H NMRである。

【図4】

【化46】

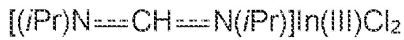


のTGA結果である。

50

【図 5】

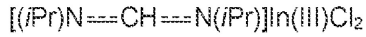
【化 4 7】



の D S C の結果である。

【図 6】 T H F - d ₈ 中の

【化 4 8】

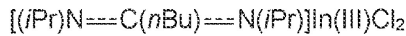


10

の ¹H N M R である。

【図 7】

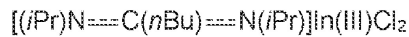
【化 4 9】



の T G A の結果である。

【図 8】

【化 5 0】

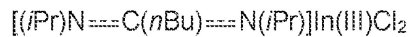


20

の D S C の結果である。

【図 9】 C ₆ D ₆ 中の

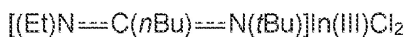
【化 5 1】



の ¹H N M R である。

【図 1 0】

【化 5 2】

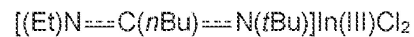


30

の T G A の結果である。

【図 1 1】 C ₆ D ₆ 中の

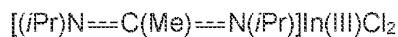
【化 5 3】



の ¹H N M R である。

【図 1 2】

【化 5 4】

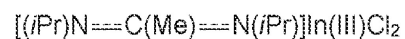


40

の T G A 結果である。

【図 1 3】 C ₆ D ₆ 中の

【化 5 5】



の ¹H N M R である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 5 7】

ハロゲンを含む In (I I I) 含有前駆体を含むインジウム (I n) 含有膜及び / 又はインジウム含有合金膜形成組成物、それらの合成方法、並びにそれらを使用してイ

50

ンジウム含有膜及び/又はインジウム含有合金膜を堆積する方法が開示される。

【0058】

いくつかのホモレプチックインジウム前駆体が存在するが、前駆体として使用可能なハロゲンを含むヘテロレプチック錯体は不足している。ヘテロレプチック化合物を使用する利点は、有機配位子、並びに所望の表面化学に有益となり得るハロゲンなどの他の反応性配位子を組み込むことができることである。堆積に InCl_3 が使用されてきたが、 InCl_3 は非常に低揮発性（沸点 800 、 310 での蒸気圧 1 torr ）を有し、ほとんどの用途に使用することが困難である。開示された $\text{In}(\text{III})$ 含有前駆体は、少なくとも1つのハロゲンを含むだけでなく、有機配位子を含み、 InCl_3 と比較して、開示された $\text{In}(\text{III})$ 含有前駆体の蒸気圧が商業的に実行可能な気相堆積（例えば： CVD 及び ALD ）プロセスのために十分である点まで揮発性が大幅に増加している。本明細書において開示される $\text{In}(\text{III})$ 含有前駆体はインジウム（ III ）含有前駆体であり、これは特許出願全体を通して $\text{In}(\text{III})$ 含有前駆体と表記される。

10

【0059】

開示された $\text{In}(\text{III})$ 含有前駆体は、1個又は2個のハロゲン配位子を含む。より好ましくは、開示された $\text{In}(\text{III})$ 含有前駆体は、窒素ベースの配位子とともに塩素を含有し、これは、インジウム含有膜及び/又はインジウム含有合金膜の気相堆積に適切である。

【0060】

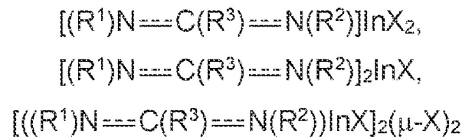
開示された $\text{In}(\text{III})$ 含有前駆体は、以下の分類を含む。

20

【0061】

第1の実施形態において、開示された $\text{In}(\text{III})$ 含有前駆体は、式：

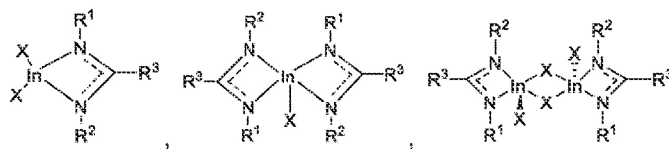
【化56】



又は

30

【化57】



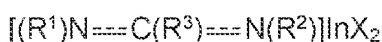
（式中、 X は、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され； R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基、或いは $-\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ から選択され、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され； R^3 は、 H 、或いは直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_8$ アルキル、ビニル若しくはアリール基、又は $-\text{NR}^7\text{R}^8$ から選択され、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、 H 、或いは直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される）を有する1個又は2個のアミジネート配位子を含有する。

40

【0062】

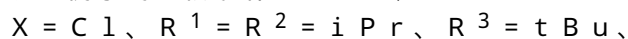
式

【化58】

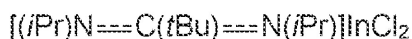


50

を有する例示的な前駆体としては、



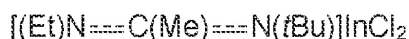
【化59】



(N, N' - ジイソプロピル - tert - ブチルアミジネート) インジウム (III) ジクロリド) ;

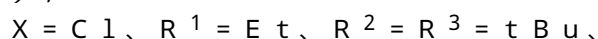


【化60】

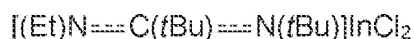


10

(N - tert - ブチル - N' - エチルアセトアミジネート) インジウム (III) ジクロリド) ;

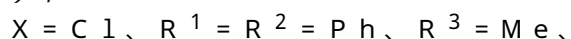


【化61】

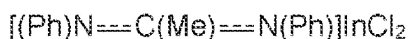


20

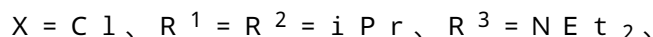
(N - tert - ブチル - N' - エチルブチルアミジネート) インジウム (III) ジクロリド) ;



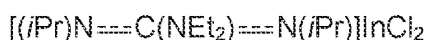
【化62】



(N, N' - ジフェニルアセトアミジネート) インジウム (III) ジクロリド) ;

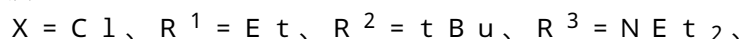


【化63】

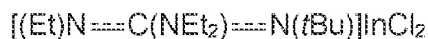


30

(N, N' - ジイソプロピル - 2 - ジエチルアミド - グアニジナト) インジウムジクロリド) ; 及び



【化64】



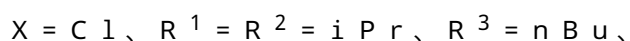
40

(N - tert - ブチル - N' - エチル - 2 - ジエチルアミド - グアニジナト) インジウムジクロリド)

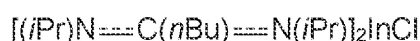
が含まれる。

【0063】

式 $[(R^1)N \equiv C(R^3) - N(R^2)]_2 In X$ を有する例示的な前駆体としては

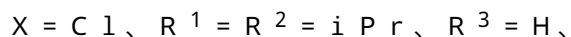


【化65】

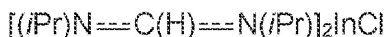


50

(ビス - (N , N ' - ジイソプロピルブチルアミジネート) インジウム (I I I) クロリド)) ;



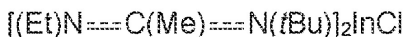
【化66】



(ビス - (N , N ' - ジイソプロピルホルムアミジネート) インジウム (I I I) クロリド)) ;

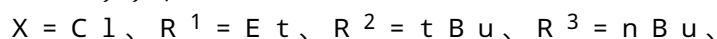


【化67】

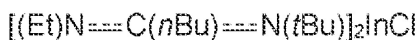


10

(ビス - (N - tert - ブチル - N ' - エチルアセトアミジネート) インジウム (I I I) クロリド)) ;

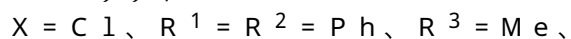


【化68】

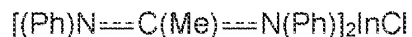


20

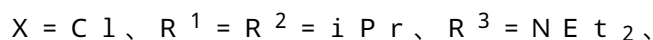
(ビス - (N - tert - ブチル - N ' - エチルブチルアミジネート) インジウム (I I I) クロリド)) ;



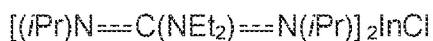
【化69】



(ビス - (N , N ' - ジフェニルアセトアミジネート) インジウム (I I I) クロリド)) ;

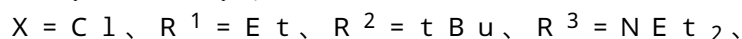


【化70】

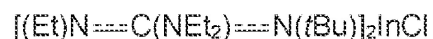


30

(ビス - (N , N ' - ジイソプロピル - 2 - ジエチルアミド - グアニジナト)) インジウム (I I I) クロリド) ; 及び



【化71】



40

(ビス - (N - tert - ブチル - N ' - エチル - 2 - ジエチルアミド - グアニジナト) インジウムクロリド))

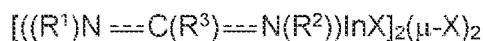
が含まれる。

【0064】

開示された In (I I I) 含有前駆体が十分に小さい R^1 、 R^2 及び R^3 を有する場合、その構造は、特定の条件下、式

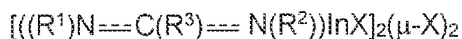
50

【化 7 2】

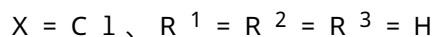


を有する二量体として存在し得る。式

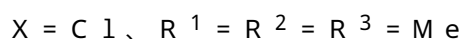
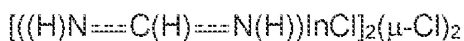
【化 7 3】



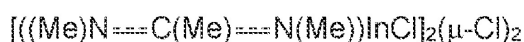
を有する例示的な前駆体としては、



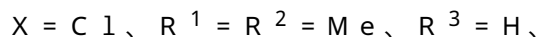
【化 7 4】



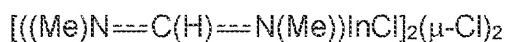
【化 7 5】



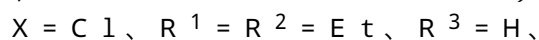
(N, N' - ジメチル - アセトアミジネート) インジウム (III) ジクロリド ;



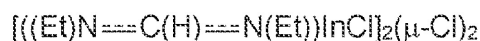
【化 7 6】



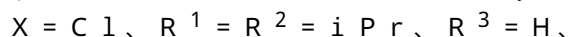
(N, N' - ジメチルホルムアミジネート) インジウム (III) ジクロリド ;



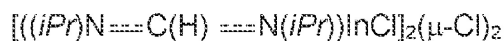
【化 7 7】



(N, N' - ジエチルホルムアミジネート) インジウム (III) ジクロリド ; 及び



【化 7 8】

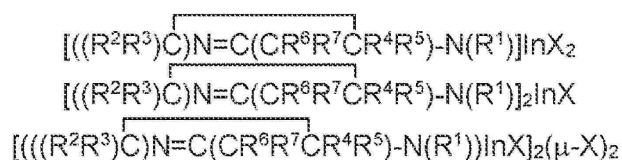


(N, N' - ジイソプロピルホルムアミジネート) インジウム (III) ジクロリド ;
が含まれる。

【0065】

第 2 の実施形態において、開示された In (III) 含有化合物は、式

【化 7 9】



又は

10

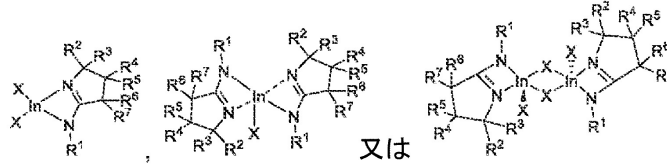
20

30

40

50

【化 8 0】



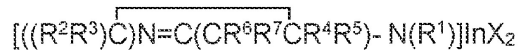
(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、直鎖状、分枝状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は-SiR⁸R⁹R¹⁰であってもよく、R⁸、R⁹、R¹⁰は、それぞれ独立して、直鎖状、分枝状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される)を有する1個又は2個のイミノピロリジン酸配位子を含有する。

10

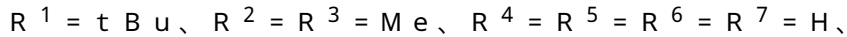
【0066】

式

【化 8 1】

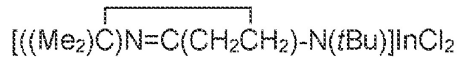


を有する例示的な前駆体としては、

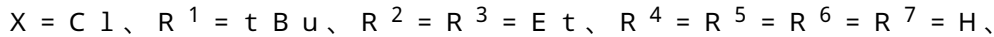


20

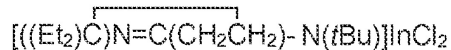
【化 8 2】



(tert-ブチル-イミノ-2,2-ジメチルピロリジナト-N,N')インジウム(III)ジクロリド；



【化 8 3】

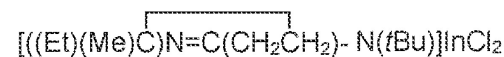


30

(tert-ブチル-イミノ-2,2-ジエチルピロリジナト-N,N')インジウム(III)ジクロリド；及び



【化 8 4】



(tert-ブチル-イミノ-2-エチル-2-メチルピロリジナト-N,N')インジウム(III)ジクロリド

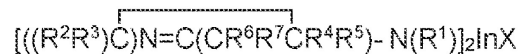
40

が含まれる。

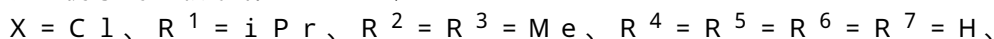
【0067】

式

【化 8 5】

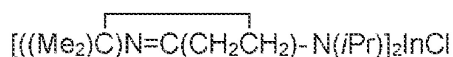


を有する例示的な前駆体としては、

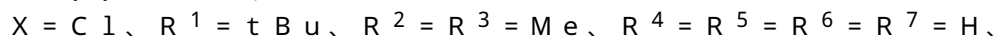


50

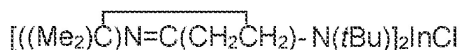
【化 8 6】



(ビス - (イソプロピル - イミノ - 2, 2 - ジメチルピロリジナト - N, N') インジウム (III)) クロリド ;

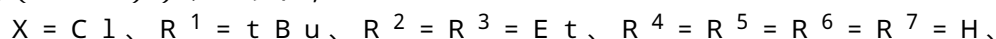


【化 8 7】

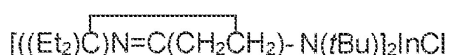


10

(ビス - (tert - ブチル - イミノ - 2, 2 - ジメチルピロリジナト - N, N') インジウム (III)) クロリド ;



【化 8 8】

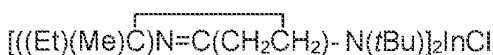


(ビス - (tert - ブチル - イミノ - 2, 2 - ジエチルピロリジナト - N, N') インジウム (III)) クロリド ; 及び

20



【化 8 9】



(ビス - (tert - ブチル - イミノ - 2 - エチル - 2 - メチルピロリジナト - N, N') インジウム (III)) クロリド
が含まれる。

【0068】

開示されたインジウム (III) 含有前駆体が十分に小さい R^1 、 R^2 及び R^3 を有する場合、その構造は、特定の条件下、式

30

【化 9 0】



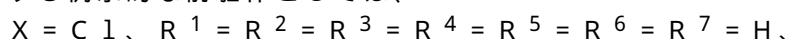
を有する二量体として存在し得る。式

【化 9 1】

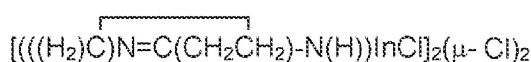


40

を有する例示的な前駆体としては、

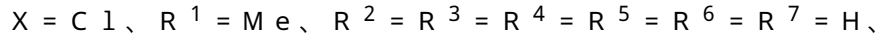


【化 9 2】

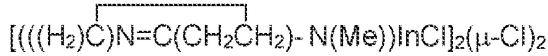


50

【化 9 3】



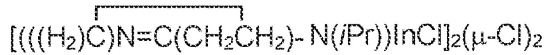
【化 9 4】



及び



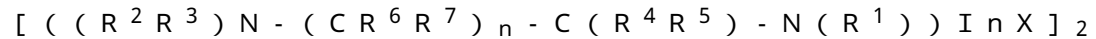
【化 9 5】



が含まれる。

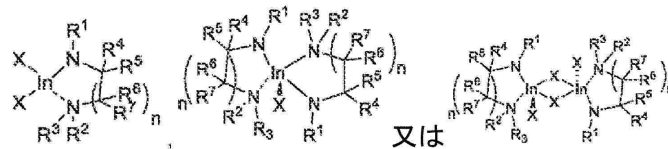
【0069】

第3の実施形態において、開示されたIn(III)含有化合物は、式

(μ-X)₂、

又は

【化 9 6】



又は

(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリアル基から選択され；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は-SiR⁸R⁹R¹⁰であってもよく、R⁸、R⁹、R¹⁰は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリアル基から選択される。これらのIn(III)含有前駆体について、n=1又は2は、それぞれ5員又は6員のメタラサイクルのいずれかを提供する。基R⁶及びR⁷は、n=2である構造について同一である必要はない。)を有する1個又は2個のアミドアミノアルカン配位子を含有する。

【0070】

式[(R²R³)N-(CR⁶R⁷)_n-C(R⁴R⁵)-N(R¹)]InX₂を有する例示的な前駆体としては、

X=Cl、R¹=R²=R³=iPr、R⁴=R⁵=R⁶=R⁷=H、n=1、[(iP₂)N-CH₂-CH₂-N(iPr)]InCl₂(1-イソプロピルアミド-2-ジイソプロピルアミノエタン-N,N')インジウム(III)ジクロリド)；

X=Cl、R¹=tBu、R²=R³=Me、R⁴=R⁵=R⁶=R⁷=H、n=1、[(Me₂)N-CH₂-CH₂-N(tBu)]InCl₂(1-tert-ブチルアミド-2-ジメチルアミノエタン-N,N')インジウム(III)ジクロリド)；

X=Cl、R¹=tBu、R²=R³=Me、R⁴=R⁵=R⁶=R⁷=H、n=2、[(Me₂)N-CH₂-CH₂-CH₂-N(tBu)]InCl₂(1-tert-

10

20

30

40

50

ブチルアミド - 3 - ジメチルアミノプロパン - N , N ') インジウム (I I I) ジクロリド) ; 及び

$X = Cl$ 、 $R^1 = tBu$ 、 $R^2 = R^3 = R^4 = Me$ 、 $R^5 = R^6 = R^7 = H$ 、 $n = 1$ 、 $[(Me_2)N - CH_2 - CH_2 - CH_2 - N(tBu)]_2 InCl_2$ (1 - tert - ブチルアミド - 2 - ジメチルアミノプロパン - N , N ') インジウム (I I I) ジクロリド)

が含まれる。

【0071】

式 $[(R^2R^3)N - (CR^6R^7)_n - C(R^4R^5) - N(R^1)]_2 InX$ を有する例示的な前駆体としては、

$X = Cl$ 、 $R^1 = iPr$ 、 $R^2 = R^3 = Me$ 、 $R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = H$ 、 $n = 1$ 、 $[(Me_2)N - CH_2 - CH_2 - N(iPr)]_2 InCl$ (ビス - (1 - イソプロピルアミド - 2 - ジメチルアミノエタン - N , N ') インジウム (I I I) クロリド)) ;

$X = Cl$ 、 $R^1 = R^2 = R^3 = Et$ 、 $R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = H$ 、 $n = 1$ 、 $[(Et_2)N - CH_2 - CH_2 - N(Et)]_2 InCl$ (ビス - (1 - エチルアミド - 2 - diエチルアミノエタン - N , N ') インジウム (I I I) クロリド)) ;

$X = Cl$ 、 $R^1 = R^2 = R^3 = Me$ 、 $R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = H$ 、 $n = 2$ 、 $[(Me_2)N - CH_2 - CH_2 - CH_2 - N(Me)]_2 InCl$ (ビス - (1 - メチルアミド - 2 - ジメチルアミノプロパン - N , N ') インジウム (I I I) クロリド)) ;

$X = Cl$ 、 $R^1 = tBu$ 、 $R^2 = R^3 = Me$ 、 $R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = H$ 、 $n = 2$ 、 $[(Me_2)N - CH_2 - CH_2 - CH_2 - N(tBu)]_2 InCl$ (ビス - (1 - tert - ブチルアミド - 2 - ジメチルアミノプロパン - N , N ') インジウム (I I I) クロリド))

が含まれる。

【0072】

式 $[(R^2R^3)N - (CR^6R^7)_n - C(R^4R^5) - N(R^1)]_2 InX_2$ ($\mu - X$)₂ を有する例示的な前駆体としては、

$X = Cl$ 、 $R^1 = Me$ 、 $R^2 = R^3 = H$ 、 $R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = H$ 、 $n = 1$ 、 $[(H_2)N - CH_2 - CH_2 - N(Me)]_2 InCl_2$ ($\mu - Cl$)₂ ;

$X = Cl$ 、 $R^1 = R^2 = R^3 = Me$ 、 $R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = H$ 、 $n = 1$ 、 $[(Me_2)N - CH_2 - CH_2 - N(Me)]_2 InCl_2$ ($\mu - Cl$)₂ ; 及び

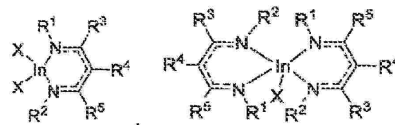
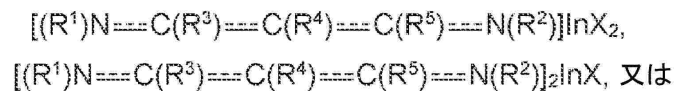
$X = Cl$ 、 $R^1 = R^2 = R^3 = Et$ 、 $R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = H$ 、 $n = 1$ 、 $[(Et_2)N - CH_2 - CH_2 - N(Et)]_2 InCl_2$ ($\mu - Cl$)₂

が含まれる。

【0073】

第4の実施形態において、開示された In (I I I) 含有化合物は、式

【化97】



(式中、 X は、ハロゲン、好ましくは塩素であり； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は $-SiR^6R^7R^8$ であってもよく、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、それぞれ独立して、直鎖状、分岐状又は環状 $C_1 \sim C_9$ アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される。基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^5 は、フッ素化され

10

20

30

40

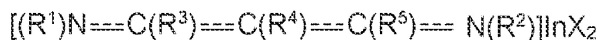
50

た直鎖状又は芳香族基（例えば、 CF_3 、 $m\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3$ など）から選択されてもよい。基 R^4 は、ハロゲン、例えば、 F から選択されてもよい）を有する 1 個又は 2 個の μ -ジケトイミネート配位子を含む。

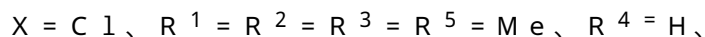
【0074】

式

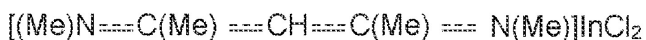
【化98】



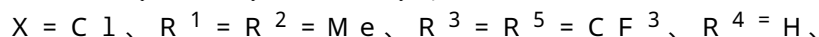
を有する例示的な前駆体としては、



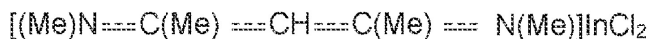
【化99】



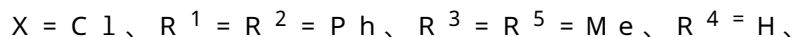
（[N, N' - (1, 3 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジイリデン) ビス [メタンアミン] インジウム (III) クロリド）；



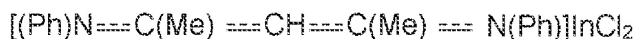
【化100】



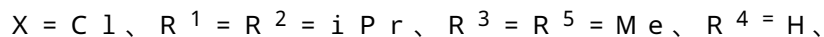
（[N, N' - (1, 3 - ビス (トリフルオロメチル) - 1, 3 - プロパンジイリデン) ビス [メタンアミン] インジウム (III) クロリド）；



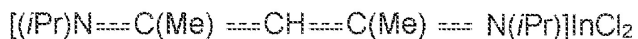
【化101】



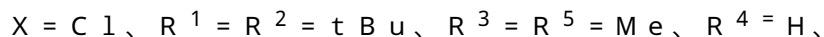
（[N, N' - (1, 3 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジイリデン) ビス [ベンゼンアミン] インジウム (III) クロリド）；



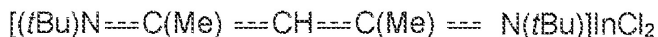
【化102】



（[N, N' - (1, 3 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジイリデン) ビス [イソプロピルアミン] インジウム (III) クロリド）；及び



【化103】



（[N, N' - (1, 3 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジイリデン) ビス [tert-ブチルアミン] インジウム (III) クロリド）

が含まれる。

【0075】

式

10

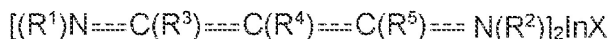
20

30

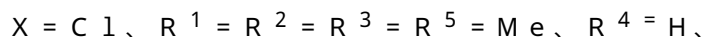
40

50

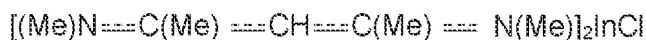
【化104】



を有する例示的な前駆体としては、



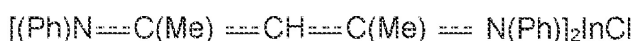
【化105】



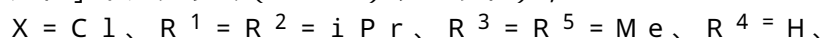
(ビス-[N, N'-(1,3-ジメチル-1,3-プロパンジイリデン)ビス[メタンアミン]インジウム(III)クロリド) ;



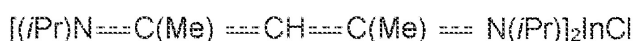
【化106】



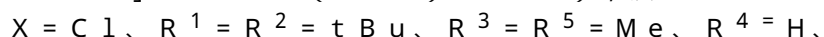
(ビス-[N, N'-(1,3-ジメチル-1,3-プロパンジイリデン)ビス[ベンゼンアミン]インジウム(III)クロリド) ;



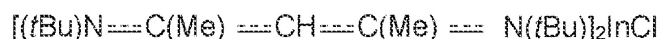
【化107】



(ビス-[N, N'-(1,3-ジメチル-1,3-プロパンジイリデン)ビス[イソプロピルアミン]インジウム(III)クロリド) ; 及び



【化108】

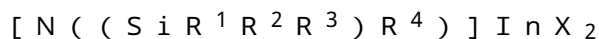


(ビス-[N, N'-(1,3-ジメチル-1,3-プロパンジイリデン)ビス[tert-ブチルアミン]インジウム(III)クロリド)

が含まれる。

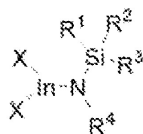
【0076】

第5の実施形態において、開示されたIn(III)含有化合物は、式



又は

【化109】



(式中、Xは、塩素、臭素及びヨウ素、好ましくは塩素から選択され；R¹、R²及びR³は、それぞれ独立して、水素、或いは直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択され、R⁴は、水素、或いは直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基、又は-SiR⁵R⁶R⁷基であり、R⁵、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、水素、或いは直鎖状、分岐状又は環状C₁~C₉アルキル、ビニル若しくはアリール基から選択される)を有するシリルアミン配位子を含有する。

10

20

30

40

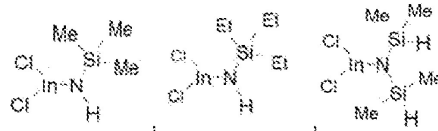
50

【0077】

式 $[N((SiR^1R^2R^3)R^4)]InX_2$ を有する例示的な前駆体としては、
 $X = Cl$ 、 $R^1 = R^2 = R^3 = Me$ 、 $R^4 = H$ 、 $[N((SiMe_3)H)]InCl_2$ (トリメチルシリル)アミノ)インジウム(III)ジクロリド；
 $X = Cl$ 、 $R^1 = R^2 = R^3 = Et$ 、 $R^4 = H$ 、 $[N((SiEt_3)H)]InCl_2$ (トリエチルシリル)アミノ)インジウム(III)ジクロリド；及び
 $X = Cl$ 、 $R^1 = R^2 = Me$ 、 $R^3 = H$ 、 $R^4 = SiHMe_2$ 、 $[N(SiMe_2H)_2]InCl_2$ (ビス(ジメチルシリル)アミノ)インジウム(III)クロリド
 が含まれる。

【化110】

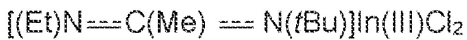
10



【0078】

より好ましくは、開示された $In(III)$ 含有前駆体は、

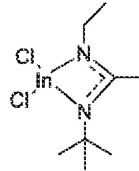
【化111】



20

であり、次の構造：

【化112】



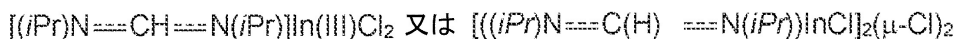
を有する。

30

【0079】

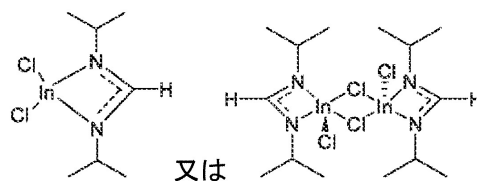
開示された $In(III)$ 含有前駆体は、

【化113】



であり、所与の条件次第で、次の構造：

【化114】



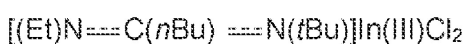
40

を有する。

【0080】

開示された $In(III)$ 含有前駆体は、

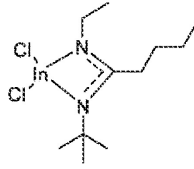
【化115】



50

であり、次の構造：

【化 1 1 6】



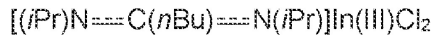
を有する。

【0081】

10

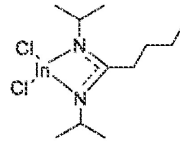
開示された In (III) 含有前駆体は、

【化 1 1 7】



であり、次の構造：

【化 1 1 8】



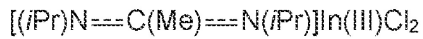
20

を有する。

【0082】

開示された In (III) 含有前駆体は、

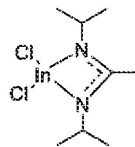
【化 1 1 9】



30

であり、次の構造：

【化 1 2 0】

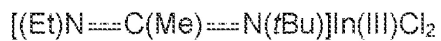


を有する。

【0083】

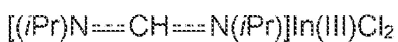
【化 1 2 1】

40



の蒸気圧は、145 において 1 torr である。

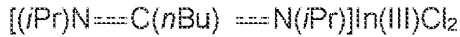
【化 1 2 2】



の蒸気圧は、128 において 1 torr である。

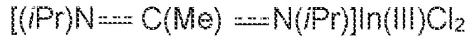
50

【化 1 2 3】



の蒸気圧は、155 において 1 torr である。

【化 1 2 4】



の蒸気圧は、127 において 1 torr である。表 1 を参照のこと。

【0084】

【表 1】

表1. In(III)-含有前駆体

In(III)前駆体	構造	DSC (吸熱)	真空TGA	温度 (1 torr VP)
$[(Et)N\equiv C(Me)\equiv N(iBu)]In(III)Cl_2$		89°C及び 303°C	220°Cで < 3%残留	145°C
$[(iPr)N\equiv CH\equiv N(iPr)]In(III)Cl_2$ 又は $[(iPr)N\equiv C(H)\equiv N(iPr)]InCl_2(\mu-Cl)_2$		91°C及び 284°C	210°Cで < 5%残留	128°C
$[(iPr)N\equiv C(nBu)\equiv N(iPr)]In(III)Cl_2$		296°C	250°Cで < 3%残留	155°C
$[(iPr)N\equiv C(Me)\equiv N(iPr)]In(III)Cl_2$		101°C及び 303°C	200°Cで < 5%残留	127°C
$InCl_3$		456°C	400°Cで < 3%残留	(310°C)

【0085】

開示された In (I I I) 含有前駆体の合成方法は、以下の実施例に示すように、塩メタセシス反応を含む。開示された In (I I I) 含有前駆体は、1 当量又は 2 当量のリチウム化配位子を InX_3 ($X = Cl, Br, I$) とを混合することによる塩メタセシス反応によって合成され得る。この反応は、エーテル系溶媒中に所望の窒素配位子を有する反応フラスコを装填し、0 又は - 78 に冷却することによって行われる。必要なアルキルリチウム試薬を添加し、配位子の反応性リチウム化種を生成させる。このリチウム化配位子を、- 78 又は 0 で、エーテル系溶媒中の所望の In (I I I) ハロゲン化物の懸濁液に移す。反応物を 12 時間攪拌させる。その後、セライトを濾過剤として用いて溶液を濾過し、続いて、溶媒を真空中で除去して生成物を単離する。リチウム化アミジネート配位子 (例えば、

10

20

30

40

50

【化125】

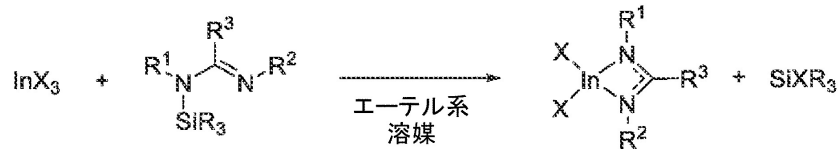


の場合、所望の出発物質は対応するカルボジイミド $[(\text{R}^1)\text{N}=\text{C}=\text{N}(\text{R}^2)]$ であり、アルキルリチウム試薬は LiR^3 である。

【0086】

開示された $\text{In}(\text{III})$ 含有前駆体の合成方法としては、以下の実施例に示すように、 SiR_3-X の生成を伴う $\text{In}(\text{III})\text{Cl}$ の配位子交換反応が挙げられる。

【化126】



【0087】

開示された $\text{In}(\text{III})$ 含有前駆体は、1当量又は2当量のシリル化配位子を InX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) と混合することによる配位子交換反応によって合成され得る。この反応は、室温でエーテル系溶媒中に所望の $\text{In}(\text{III})$ ハライドを反応フラスコに装填することによって行われる。必要なシリル化窒素配位子を室温で反応物に添加し、2~12時間攪拌する。溶媒を真空中で除去して生成物を単離し、炭化水素溶媒中で抽出し、残存するハロゲン化インジウム (III) を除去する。

【0088】

開示された $\text{In}(\text{III})$ 含有前駆体は、それらをインジウム及びインジウム合金膜堆積に適切にさせる以下の特徴を有し得る。一態様において、開示された $\text{In}(\text{III})$ 含有前駆体は、ヘテロレブチックな性質及び窒素配位子骨格を有し、開示された $\text{In}(\text{III})$ 含有前駆体を、三塩化インジウム (InCl_3) よりもはるかに揮発性にさせ、低温で十分な蒸気圧を有する。別の態様において、開示された $\text{In}(\text{III})$ 含有前駆体中のハロゲン (例えば、クロリド) 含有リガンドの存在により、室温~500、好ましくは100~400の低温でのALDを達成するための脱ハロシリル化化学物質の使用が可能となる。開示された $\text{In}(\text{III})$ 含有前駆体は、半導体産業における新規製品ラインの可能性を表す。

【0089】

開示された $\text{In}(\text{III})$ 含有前駆体は、高い熱安定性を有し、高速、高感度の半導体層、例えばCMOSシステム、3D NANDチャネルを形成するために、又は光検出器において使用され得る。開示された $\text{In}(\text{III})$ 含有前駆体及び開示された膜形成組成物は、対応する元素含有膜の堆積及び対応する元素含有層の堆積に関するその関連用途に適切である。

【0090】

開示された $\text{In}(\text{III})$ 前駆体及び開示された膜形成組成物は、電子分野で用いられる InGaAs 、 In_xO_y ($x = 0.5 \sim 1.5$ 、 $y = 0.5 \sim 1.5$)、 InSnO (ITO)、 InGaZnO (IGZO)、 InN 、 InP 、 InAs 、 InSb 、 In_2S_3 などのインジウム含有薄膜の形成に適切である。開示された $\text{In}(\text{III})$ 前駆体及び開示された膜形成組成物は、ディスプレイ、太陽燃料、高速電子 (InN)、光電子部品、高速電子、光起電力 (InP)、赤外線検出器、ダイオードレーザー (InAs)、高速トランジスタ、磁場、熱画像検出器 (InSb)、光電子デバイス、光電気化学的水分解 (In_2S_3)、LED用途におけるインジウムスズ酸化物の製造、光起電力及び光学用途の銅インジウムガリウムセレン化物 (CIGS)、ディスプレイ、半導体、ロジック及びメモリ産業におけるインジウムガリウム亜鉛酸化物 (IGZO) の製造などに

10

20

30

40

50

有用である。

【0091】

本開示はまた、インジウム含有膜を形成するためのプロセス、及び開示されるIn(III)前駆体を使用してALD又はCVDなど、蒸着法によって酸素化又は無酸素インジウム含有膜を形成する方法も含む。開示されるのは堆積プロセスであり、このプロセスでは、開示されるIn(III)前駆体を使用され、これは、同時に及び/又は逐次的に導入される1種以上の酸化剤(例えば、 O_2 と O_3 、又は H_2O と O_3)と組み合わせて、若しくは酸化剤なしで、又は1種以上の還元剤若しくは窒化剤(例えば H_2 と NH_3 、 N_2 と NH_3 、又は NH_3 と N_2H_4)と組み合わせて、ALD、CVD、スピノン、スプレー、ディップコーティング、スリットコーティング、又は任意の他の堆積技術により膜を堆積するために反応チャンバーに導入されて膜を形成する。開示されるIn(III)前駆体を使用する開示される堆積プロセスは、加熱、光、直接若しくは遠隔プラズマ、又はそれらの組み合わせによって支援され得る。

10

【0092】

対象が誘電体膜である場合、共反応物は、酸化気体、例えば、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 、 O^- 又は OH^- などの酸素含有ラジカル、アルコール、シラノール、アミノアルコール、カルボン酸、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、パラホルムアルデヒド、他の酸化化合物及びこれらの混合物であり得る。好ましくは、酸化気体は、 O_2 、 O_3 、 H_2O_2 、及び H_2O からなる群から選択される。好ましくは、ALDプロセスを行う場合、共反応物は、プラズマ処理された酸素、オゾン、又はこれらの組み合わせである。共反応物として酸化剤を用いる場合、得られるIn(III)含有膜は、酸素も含むことになる。

20

【0093】

対象が導電膜である場合、共反応物は、 NH_3 、 N_2 、 H_2 又は N_2/H_2 、アミン、ジアミン、シアニド、ジイミン、ヒドラジン(例えば、 N_2H_4 、 $MeHNH_2$ 、 $MeHNHMe$)、有機アミン(例えば、 $H_2N(CH_3)$ 、 $H_2N(CH_2CH_3)$ 、 $H_2NC(CH_3)_3$ 、 $N(CH_3)H_2$ 、 $N(C_2H_5)H_2$ 、 $N(CH_3)_2H$ 、 $N(C_2H_5)_2H$ 、 $N(CH_3)_3$ 、 $N(C_2H_5)_3$ 、 $(SiMe_3)_2NH$)、ピラゾリン、ピリジン、ラジカル及びプラズマ種、及びそれらの混合物であり得る。共反応物は、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、トリシリルアミン、それらのラジカル、及びそれらの混合物であってもよい。好ましくは、共反応物は、 NH_3 又は H_2 である。Nを含有する還元剤を使用する場合、得られるIn(III)含有膜は、窒素も含むことになる。

30

【0094】

所望のIn(III)含有膜が、別の元素、例えば、限定されないが、P、Ga、As、B、Ge、Ta、Hf、Nb、Mg、Al、Sr、Y、Ba、Ca、Sb、Bi、Sn、Pb、Co、ランタノイド(Erなど)、又はそれらの組み合わせも含む場合、共反応物は別の前駆体を含み得る。

【0095】

さらに、反応物をそのラジカル形態へと分解するために、共反応物をプラズマによって処理することができ、プラズマで処理したときに、 H_2 、 N_2 、及び O_2 のうちの少なくとも1つを、それぞれ水素、窒素、又は酸素の供給源ガスとして利用することができる。プラズマ源は、 N_2 プラズマ、 N_2/He プラズマ、 N_2/Ar プラズマ、 NH_3 プラズマ、 NH_3/He プラズマ、 NH_2/Ar プラズマ、 He プラズマ、 Ar プラズマ、 H_2 プラズマ、 H_2/He プラズマ、 H_2 /有機アミンプラズマ、及びそれらの混合物であってもよい。例えば、プラズマは、約10W~約1000W、好ましくは約50W~約500Wの範囲の電力で生成することができる。プラズマは、反応器自体の内部で生成され又は存在することができる。或いは、プラズマは、例えば遠隔に配置されたプラズマシステムなど、通常反応器から離れた位置にあってもよい。当業者は、そのようなプラズマ処理に適した方法及び装置を認識するであろう。

40

【0096】

50

例えば、反応チャンバー中でプラズマが発生する直接プラズマ反応器中に共反応物を導入して、反応チャンバー中でプラズマ処理された反応物を生成することができる。共反応物は、プラズマ処理前に反応チャンバー中に導入し維持することができる。或いは、反応物の導入と同時にプラズマ処理が行われてもよい。

【0097】

代わりに、プラズマ処理された共反応物は、反応チャンバーの外部で生成することができ、例えば反応チャンバー内を通過する前に共反応物を処理するための遠隔プラズマである。

【0098】

蒸着プロセスを使用して基板上にインジウム（III）含有層を形成する方法も開示される。出願人は、開示される膜形成組成物がALDに適していると考えている。より具体的には、開示される膜形成組成物は、表面飽和、1サイクル当たりの自己限定的成長、及び約2:1~約200:1、好ましくは約60:1~約150:1の範囲のアスペクト比での完全なステップカバレッジが可能である。加えて、開示される膜形成組成物は、ALDを可能にするための良好な熱安定性を示す高い分解温度を有する。高い分解温度は、より高い純度の膜をもたらすより高い温度でのALDを可能にする。開示される方法は、半導体、太陽電池、LCD-TFT、フラットパネルタイプのデバイスの製造に有用であることができる。

10

【0099】

開示されたIn（III）含有膜形成組成物は、当業者に既知の任意の堆積方法を用いてIn（III）含有膜を堆積するために使用され得る。適切な堆積方法の例としては、化学気相堆積法（CVD）又はプラズマ強化を伴うか伴わない原子層堆積法（ALD）が挙げられる。例示的なALD法には、熱ALD、プラズマ強化ALD（PEALD）、空間分離ALD、テンポラルALD、選択的又は非選択的ALD、ホットワイヤーALD（HWAALD）、ラジカル組み込み（radicals incorporated）ALD、及びこれらの組み合わせが含まれる。堆積方法は、適切なステップカバレッジ及び膜厚制御を提供するために、ALD、PEALD、又は空間ALDが好ましい。例示的なCVD法としては、有機金属CVD（MOCVD）、熱CVD、パルスCVD（PCVD）、低圧CVD（LPCVD）、亜大気圧CVD（SACVD）又は大気圧CVD（APCVD）、ホットワイヤーCVD又はホットフィラメントCVD（cat-CVDとしても知られており、熱線が堆積プロセスのエネルギー源として機能する）、ホットウォールCVD、コールドウォールCVD、エアロゾルアシストCVD、直接液体注入CVD、燃焼CVD、ハイブリッド物理CVD、有機金属CVD、急熱CVD、光開始CVD、レーザーCVD、ラジカル組み込みCVD、限定されないがフロー式PECVDを含むプラズマ強化CVD（PECVD）及びそれらの組み合わせが含まれる。

20

30

【0100】

開示されたIn（III）含有膜形成組成物は、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、さらに好ましくは0.01%v/v未満のその類似体又は他の反応生成物のいずれかを含む。この実施形態は、より良好なプロセス再現性を提供し得る。この実施形態は、In（III）含有膜形成組成物の精製（例えば、蒸留、昇華、クロマトグラフィーなど）により製造され得る。

40

【0101】

開示される膜形成組成物の純度は、93%w/w超（すなわち95.0%w/w~100.0%w/w）、好ましくは98%w/w超（すなわち98.0%w/w~100.0%w/w）、より好ましくは99%w/w超（すなわち99.0%w/w~約99.999%w/w又は99.0%w/w~100.0%w/w）である。当業者は、純度がNMR分光法及び質量分析付きの気体又は液体クロマトグラフィーによって決定され得ることを認識するであろう。開示される膜形成組成物は、次の不純物：ピラゾール；ピリジン；アルキルアミン；アルキルイミン；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；塩素化金属化合物；リチウム、ナトリウム、若しくはカリ

50

ウムピラゾリルのいずれかを含有し得る。これらの不純物の合計量は、好ましくは5% w/w未満(すなわち0.0% w/w ~ 5.0% w/w)、好ましくは2% w/w未満(すなわち0.0% w/w ~ 2.0% w/w)、より好ましくは1% w/w未満(すなわち0.0% w/w ~ 1.0% w/w)である。開示される膜形成組成物は、再結晶、昇華、蒸留、及び/又は4Aモレキュラーシーブなどの適切な吸着材にガスや液体を通すことによって精製され得る。

【0102】

開示された膜形成組成物の精製により、金属不純物は、それぞれ独立して、0 ppbw ~ 1 ppmw、好ましくは約0 ~ 約500 ppbw (10億分率)レベル、より好ましくは約0 ppbw ~ 約100 ppbw、さらに好ましくは約0 ppbw ~ 約10 ppbwの範囲となり得る。これらの金属又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)、鉄(Fe)、鉛(Pb)、リチウム(Li)、マグネシウム(Mg)、マンガン(Mn)、タングステン(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)及び亜鉛(Zn)が含まれる。

10

【0103】

In(III)含有前駆体の酸化インジウム(例えば、 In_2O_3)への分解をもたらす可能性があるため、開示されたIn(III)含有膜形成組成物を水にさらさないように注意する必要がある。

20

【0104】

開示される膜形成組成物は、ニート形態又はエチルベンゼン、キシレン、メシチレン、デカリン、デカン、ドデカンなどの適切な溶媒とのブレンド物のいずれかで供給され得る。開示される前駆体は、溶媒中に様々な濃度で存在し得る。

【0105】

ニートブレンド膜形成組成物は、配管及び/又は流量計などの従来手段によって蒸気形態で反応器中に導入される。蒸気形態は、直接気化、蒸留、バブリングによる従来の気化ステップによって、又はXuらへの国際公開第2009/087609号パンフレットに開示されているもののような昇華器を使用することによって、ニートブレンド組成物を気化することによって製造されて得る。ニートブレンド組成物は、液体状態で、反応器に導入する前にそれを気化させる気化器に供給してもよい。代わりに、組成物を収容する容器中にキャリアガスを流すことにより、キャリアガスを組成物中にバブリングすることにより、ニートブレンド組成物を気化させることができる。キャリアガスとしては、Ar、He、 N_2 及びそれらの混合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。キャリアガスのバブリングにより、ニート又はブレンド組成物溶液中に存在するあらゆる溶存酸素を除去することもできる。キャリアガスと組成物とは、次に蒸気として反応器中に導入される。

30

【0106】

必要に応じて、組成物が十分な蒸気圧を有することができる温度まで、開示される膜形成組成物を収容する容器を加熱することができる。容器は、例えば、約0 ~ 約200の範囲内の温度に維持することができる。当業者は、気化させる前駆体の量を制御するために周知の方法で容器の温度を調節できることを認識する。

40

【0107】

反応器は、限定するものではないが、化合物を反応させ、層を形成させるのに適切な条件下において、平行板型反応器、コールドウォール型反応器、ホットウォール型反応器、枚葉式反応器、多葉式反応器、他のタイプの堆積システムなどの装置内で堆積方法が行われるあらゆるエンクロージャーチャンバーであり得る。当業者は、これらの反応器のいずれかがALD又はCVD堆積プロセスのいずれかのために使用され得ることを認めるで

50

あろう。

【0108】

反応器には、膜がその上に堆積される1つ以上の基板が収容される。基板は、プロセスが行われる材料として一般に定義される。基板は、半導体、光起電力、フラットパネル、LCD-TFTのデバイスの製造に使用されるあらゆる適切な基板であり得る。適切な基板の例としては、シリコン、シリカ、ガラスなどのウエハ、GaAsウエハが挙げられる。ウエハは、前の製造ステップでその上に堆積された異なる材料の1つ以上の層を有し得る。例えば、ウエハは、誘電体層を含み得る。さらに、ウエハは、シリコン層（結晶性、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、炭素ドープ酸化ケイ素（SiCOH）層、金属、金属酸化物金属窒化物層（Ti、Ru、Taなど）及びそれらの組み合わせを含み得る。さらに、ウエハは、銅層、貴金属層（例えば、白金、パラジウム、ロジウム、金）を含み得る。ウエハは、マンガン、酸化マンガンなどの障壁層を含み得る。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得る。層は、平面である場合もパターン化される場合もある。開示される方法により、ウエハの上に直接又はパターン化された層が基板上に形成される場合、ウエハの上面上の1つ若しくは複数の層の上に直接、層を堆積することができる。パターン化された層は、3D NANDで使用される In_2O_3 と ZrO_2 などの2つの特定の層の交互の層であってもよい。さらに、当業者であれば、本明細書において使用される「膜」、「層」という用語は、表面上に配置され、又は広げられるある厚さのある材料を意味し、この表面は、トレンチ、線であり得ることを認識するであろう。本明細書及び請求項の全体にわたって、ウエハ及びその上の任意の関連する層が基板と呼ばれる。例えば、酸化インジウム膜は、 ZrO_2 層、 HfO_2 層、又は MoO_2 層などの金属酸化物層上に堆積され得る。

10

20

【0109】

基板の最終用途は本発明に限定されないが、この技術は、以下のタイプの基板で特に利点を見出すことができる：シリコンウエハ、ガラスウエハ及びパネル、ビーズ、粉末及びナノ粉末、モノリシック多孔質媒体、プリント回路基板、プラスチックシートなど。例示的な粉末基板としては、充電式電池技術で使用される粉末が挙げられる。非限定的な数の粉末材料としては、NMC（リチウムニッケルマンガンコバルト酸化物）、LCO（リチウムコバルト酸化物）、LFP（リン酸鉄リチウム）、及び他の電池カソード材料が挙げられる。

30

【0110】

反応器内の温度及び圧力は、ALD及びCVDなどの蒸着に適した条件に保持される。換言すると、気化した開示される膜形成組成物をチャンパー中に導入した後、チャンパー内の条件は、前駆体の一部が基板上に堆積して層を形成するような条件である。例えば、反応器内の圧力又は堆積圧力は、堆積パラメーターに準拠して必要に応じて約 10^{-3} torr ~ 約100 torr、より好ましくは約 10^{-2} torr ~ 10 torrに維持することができる。同様に、反応器内の温度又は堆積温度は、約100 ~ 約600、好ましくは約150 ~ 約500に維持することができる。当業者であれば、「前駆体の少なくとも一部が堆積する」とは、前駆体の一部又はすべてが基板と反応するか又は基板に付着することを意味することを認識するであろう。

40

【0111】

最適な膜成長を実現する温度は、基板ホルダーの温度の制御のいずれかによって制御することができる。基板の加熱に使用される装置は、当技術分野において周知である。基板は、十分な成長速度において、所望の物理的状态及び組成を有する所望の膜を得るのに十分な温度に加熱される。基板を加熱できる非限定的で代表的な温度範囲としては、約50 ~ 約600を挙げることができる。プラズマ堆積プロセスが使用される場合、堆積温度は、好ましくは400未満であり得る。代わりに、熱プロセスが行われる場合、堆積温度は、約100 ~ 約600の範囲であり得る。

【0112】

50

或いは、基板は、十分な成長速度で、所望の物理的状態及び組成を有する所望のIn (III)含有膜を得るために、十分な温度まで加熱されてもよい。基板が加熱され得る非限定的な例示的な温度範囲には、室温から約600℃までが含まれる。好ましくは、基板の温度は500℃以下のままである。

【0113】

ALD条件は、基板表面上に吸着された又は化学吸着された開示される膜形成組成物を反応させ、基板の上に膜を形成させる。幾つかの実施形態では、本出願人は、共反応物のプラズマ処理により、開示される膜形成組成物との反応に必要なエネルギーを有する共反応物を得ることができると考えている。この例示的なALDプロセスにおいて共反応物がプラズマで処理される場合、例示的なALDプロセスは例示的なPEALDプロセスになる。共反応物は、チャンパー内への導入の前後にプラズマで処理することができる。

10

【0114】

膜形成組成物及び共反応物は、逐次反応器中に導入され得る(ALD)。反応器は、膜形成組成物、任意の追加の前駆体及び共反応物のそれぞれの導入間に不活性ガスでパージされ得る。別の例は、膜形成組成物と非活性化共反応物とがチャンパー温度及び圧力条件で実質的に反応しないという条件で、共反応物をプラズマで逐次活性化しながら、共反応物を連続的に導入すること及び膜形成組成物をパルスで導入することである(CW PEALD)。

【0115】

開示される膜形成組成物のそれぞれのパルスは、約0.001秒～約120秒、代わりに約1秒～約80秒、代わりに約5秒～約30秒の範囲の時間にわたって続くことができる。共反応物もパルスで反応器中に送ることができる。このような実施形態では、それぞれのパルスは、約0.01秒～約120秒、代わりに約1秒～約30秒、代わりに約2秒～約20秒の範囲の期間にわたって続くことができる。別の代替形態では、気化した膜形成組成物及び共反応物は、数枚のウエハを保持するサセプターがその下で回転するシャワーヘッドの異なるセクターから(組成物と反応物との混合なしに)同時に噴霧され得る(空間ALD)。

20

【0116】

特定のプロセスパラメーターに応じて、堆積は、種々の長さの時間にわたって行われ得る。一般に、堆積は、必要な性質を有する膜を生成するために所望の必要な長さで続けられ得る。典型的な膜厚は、具体的な堆積プロセスに応じて、数オングストローム～数百ミクロン、典型的には1nm～100nmで変動し得る。堆積プロセスは、所望の膜を得るために必要な回数でも行われ得る。

30

【0117】

基板上にIn (III)含有層を形成するための開示された方法は、反応器内に基板を配置すること、開示されたIn (III)含有膜形成組成物の蒸気を反応器内に送達すること、及び(典型的には蒸気を基板に向けて)蒸気を基板に接触/吸着させ、基板の表面上にIn (III)含有層を形成することを含む。或いは、基板上にIn (III)含有層を形成するための開示された方法は、開示されたIn (III)含有膜形成組成物の蒸気に基板を暴露すること、及び基板の表面上にIn (III)含有層を堆積させることを含む。

40

【0118】

In (III)含有膜形成組成物の蒸気を発生させ、次いで、基板を含む反応チャンパーに導入する。反応チャンパー内の温度及び圧力、並びに基板の温度は、開示されたIn (III)含有前駆体の少なくとも一部を基板上に蒸着させるのに適切な条件に保持される。言い換えれば、気化した組成物を反応チャンパー中に導入した後、反応チャンパー内の条件を、前駆体の少なくとも一部が基板上に堆積してIn (III)含有層を形成するように調整する。当業者であれば、「前駆体の少なくとも一部が堆積する」とは、前駆体の一部又は全部が基板と反応するか、又は基板に付着することを意味すると認識するであろう。本明細書では、In (III)含有層の形成を助けるために、共反応物を使用し

50

てもよい。

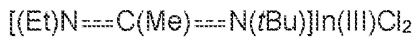
【0119】

開示される膜形成組成物及び共反応物は、同時に(CVD)、逐次的に(ALD)、又はそれらの異なる組み合わせのいずれかで反応器に導入することができる。反応器は、膜形成組成物の導入と共反応物の導入との間に不活性ガス(例えばN₂又はAr)でパージされてもよい。或いは、共反応物と膜形成組成物を一緒に混合して共反応物/化合物混合物を形成し、その後混合物の形態で反応器に導入することができる。別の例は、共反応物を連続的に導入し、開示される膜形成組成物をパルス(パルスCVD)によって導入することである。

【0120】

In₂O₃、InN、InSなどの2種の元素を含むインジウム含有膜を形成する非限定的な例示的ALDプロセスにおいて、開示された膜形成組成物の蒸気相、例えば、

【化127】



が反応器中に導入されて、そこで、その上に化学吸着又は物理吸着される適切な基板と接触する。過剰の組成物は、次に、反応器をパージ及び/又は排気することによって、すなわち、不活性ガス(例えばN₂、Ar、Kr、又はXe)で反応器をパージすること又は高真空及び/若しくはキャリアガスカートン下の区域で基板を通過させることによって反応器から除去することができる。共反応物(例えば、O₃又はNH₃)が反応器中に導入され、反応器において、それは、吸着された膜形成組成物と自己限定的に反応する。いかなる過剰の共反応物も、反応器をパージすること及び/又は排気することによって反応器から除去される。所望の膜が酸化物、例えば、In₂O₃である場合、この2ステッププロセスは、所望の厚さを有する膜が得られるまで繰り返されることにより、所望の膜厚を提供し得る。インジウム膜形成組成物と共反応物とを交互に供給することによって、目的の組成及び厚さの膜を堆積させることができる。

【0121】

或いは、所望のインジウム含有膜がInGa_nNなどの3種の元素を含む場合、反応器に追加の前駆体化合物の蒸気を導入することによって、上記の2ステッププロセス(例えば、InN膜の形成)が挿入されてもよい(3ステッププロセス)。追加の前駆体化合物は、堆積される膜の性質に応じて選択される。追加元素としては、ガリウム(Ga)、窒素(N)、硫黄(S)、リン(P)、スズ(Sn)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)、亜鉛(Zn)、及びこれらの混合物が含まれ得る。追加の前駆体化合物が利用される場合、基板上に堆積された結果の膜は、追加の元素と組み合わせてインジウム及び共反応物を含む。追加前駆体及びIn(III)前駆体が2つ以上のALDスーパーサイクルシーケンスで使用される場合、ナノラミネート膜が得られる。反応器に導入した後、追加前駆体化合物を基板に接触又は吸着させる。その後、反応器をパージ及び/又は排気することにより、過剰量の前駆体化合物は反応器から除去される。プロセスの必要要件に応じて、NH₃などの共反応物又は追加の前駆体を反応器に導入して、インジウム前駆体化合物と反応させてもよい。反応器をパージ及び/又は排気することによって、過剰量の共反応物又は前駆体は反応器から除去される。サイクルの最終ステップで、残りの共反応物又は前駆体を反応器に導入してもよく、反応器のパージ及び/又は排気によって過剰量の残りの共反応物又は前駆体は除去される。この3段階のプロセス全体を、所望の膜厚が得られるまで繰り返してもよい。インジウム膜形成組成物、追加の前駆体化合物、及び共反応物の供給を交互に行うことにより、所望の組成及び厚さの膜を堆積させることができる。

【0122】

或いは、所望のインジウム含有膜がInGaZnO(IGZO)などの4種の元素を含む場合、反応器に別の追加の前駆体化合物の蒸気を導入することによって、上記の3ステッププロセスが挿入されてもよい(4ステッププロセス)。他の追加の前駆体化合物は

10

20

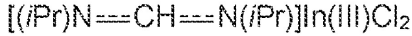
30

40

50

、堆積される膜の性質に基づいて選択される。追加元素としては、ガリウム (Ga)、窒素 (N)、硫黄 (S)、リン (P)、スズ (Sn)、ヒ素 (As)、アンチモン (Sb)、亜鉛 (Zn)、及びこれらの混合物が含まれ得る。別の追加の前駆体化合物が利用される場合、基板上に堆積された結果の膜は、追加の3種の元素と組み合わせてインジウムを含む。追加の2種の前駆体及びIn(III)前駆体が2つ以上のALDスーパーサイクルシーケンスで使用される場合、ナノラミネート膜が得られる。IGZO膜を形成する場合、前駆体は、

【化128】



10

などのインジウム前駆体、 $GaCl_3$ 又は $Ga(NO_3)_3$ などのGa前駆体、 $Zn(NO_3)_2$ などのZn前駆体を共反応物 O_3 とを組み合わせることで含む得る。インジウム膜形成用組成物、追加の前駆体化合物、別の追加の前駆体及び共反応物の供給を交互に行うことにより、所望の組成及び厚さの膜を堆積させることができる。

【0123】

上記プロセスから得られるインジウム含有膜には、 In_xO_y ($x = 0.5 \sim 1.5$ 、 $y = 0.5 \sim 1.5$)、 $InSnO$ (ITO)、 $InGaZnO$ (IGZO)、 InN 、 InP 、 $InAs$ 、 $InSb$ 、 In_2S_3 、又はそれらの組み合わせ、又は純粋なインジウム ($In(0)$) 層が含まれ得る。インジウム含有膜は、P、N、S、Ga、As、B、Ta、Hf、Nb、Mg、Al、Sr、Y、Ba、Ca、As、Sb、Bi、Sn、Pb、Co、Zn、1種若しくは複数種のランタノイド、又はこれらの組み合わせから選択される第2の元素を含んでもよい。当業者であれば、膜形成組成物及び共反応物の適切な選択により、所望の膜組成物が得られ得ることを認識するであろう。開示された方法は、半導体材料の製造に有用であり、例えば、酸化インジウムは半導体材料として有用であり、 $p-InP$ 、 $n-GaAs$ 、 $n-Si$ 、及び他の材料とヘテロ接合を形成する。酸化インジウムの薄膜は、半導体の拡散バリア(「バリアメタル」)として使用することができる(例えば、アルミニウム及びケイ素の間の拡散を抑制するため)。

20

【0124】

所望の膜厚を得た後、膜は、熱アニール、炉内アニール、高速熱アニール、UV、eビーム硬化及び/又はプラズマガス曝露などの更なる処理を行うことができる。当業者であれば、これらの更なる処理ステップを行うために用いられるシステム及び方法を認識するであろう。例えば、 In_2O_3 膜は、不活性雰囲気、O含有雰囲気、及びそれらの組み合わせの下で、約200 ~ 約1000 の範囲の温度に0.1秒 ~ 約7200秒の範囲の時間にわたって曝露することができる。最も好ましくは、不活性雰囲気下又はO含有雰囲気下において、温度の範囲は、350 ~ 450 で3600 ~ 7200秒である。結果として得られる膜は、より少ない不純物を含むことができ、したがって密度を改善して漏れ電流を改善することができる。アニールステップは、蒸着プロセスが実行されるものと同一反応チャンバー内で実行されてもよい。或いは、基板を反応チャンバーから取り出して、アニール/フラッシュアニールプロセスを別の装置で行ってもよい。上記のいずれかの後処理方法、特に熱アニールは、 In_2O_3 膜の炭素及び窒素による汚染の軽減に有効であることが分かっている。これにより、したがって膜の抵抗率が改善される傾向にある。

30

40

【0125】

アニリング後、開示されるプロセスのいずれかによって堆積された膜は、約50 $\mu\text{ohm}\cdot\text{cm}$ ~ 約1,000 $\mu\text{ohm}\cdot\text{cm}$ の室温でのバルク抵抗率を有し得る。室温は、季節に応じて約20 ~ 約25 である。バルク抵抗率は、体積抵抗率としても知られる。当業者は、バルク抵抗率が典型的には約50 nm厚さである膜に関して室温で測定されることを認めるであろう。バルク抵抗率は、典型的には、電子輸送メカニズムの変化のためにより薄い膜について増加する。バルク抵抗率は、より高い温度でも増加する。

50

【実施例】

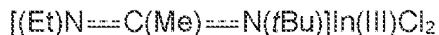
【0126】

以下の非限定的な実施例は、本発明の実施形態を更に例示するために提供される。しかし、これらの実施例は、すべてを含むことを意図するものではなく、本明細書において記載される本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

【0127】

実施例 1 :

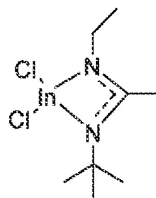
【化129】



10

の合成

【化130】



20

滴下ロートを取り付けた窒素下のシュレンクフラスコ中、1-tert-ブチル-3-エチルカルボジイミド(0.95当量、0.038mol、4.79グラム)をエーテル系溶媒(120mL)、好ましくはジエチルエーテルに溶解させ、-78℃まで冷却した。ジエチルエーテル中のメチルリチウム(1.6M、0.97当量、0.039mol、24.3mL)をフラスコにゆっくりと添加した。混合物を2時間攪拌させ、攪拌しながら室温まで温めた。別のシュレンクフラスコ中、エーテル系溶媒(200mL)、好ましくはジメトキシエタン中の塩化インジウム(III)(1.0当量、0.040mol、8.87g)の懸濁液を入れ、-78℃まで冷却した。リチウム溶液を懸濁液にゆっくりと添加し、反応物を室温まで温め、12時間攪拌した。この時、溶媒を減圧下で除去し、次いで250mLのペンタンを添加した。反応物をセライトで濾過し、真空下で容量を減少させた。残った溶液を冷却し、所望の生成物を溶液から-20℃で結晶化させた。生成物

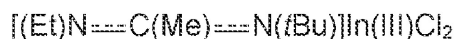
30

【化131】



は白色固体として単離され、これは88℃で融解する(5.84グラム、収率45%)。¹H-NMR(ベンゼン-d₆, (ppm)) : 0.94(3H, t, 7.2Hz), 1.30(9H, s), 1.57(3H, s), 3.29(2H, q, 7.0Hz)。

【化132】



40

の真空TGA結果を図1に示す。これは、

【化133】



に関して220℃において<3%が残留する単一ステップ蒸発を示す。比較のために、InCl₃の真空TGAの結果も追加する。このように、

50

【化 1 3 4】



前駆体の揮発性は、 $InCl_3$ の揮発性に比べて増加している。図 2 に、

【化 1 3 5】



の DSC の結果を示す。

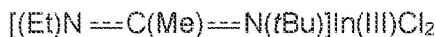
10

【化 1 3 6】



は、145 で 1 torr の蒸気圧を有する。図 3 は、 C_6D_6 中の

【化 1 3 7】



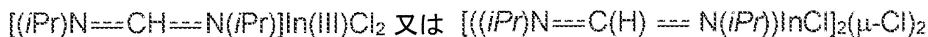
の 1H NMR である。

20

【0 1 2 8】

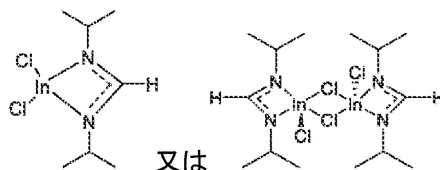
実施例 2 :

【化 1 3 8】



の合成

【化 1 3 9】

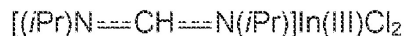


30

実施例 1 と同様の手順で行った。使用した試薬は、 N, N' -ビス(1-メチルエチル)メタンイミダミド(0.95 当量、0.039 mol、5.00 g)、メチルリチウム(0.97 当量、0.040 mol、24.9 ml) 及び塩化インジウム(III)(1.0 当量、0.041 mol、9.09 g)であった。生成物は白色固体として単離され、これは 91 で融解する(6.10 g、収率 50%)。 1H -NMR (THF- d_8 , (ppm)) : 1.16 (12H, d, 6.5 Hz), 3.57 (2H, spt, 6.5 Hz), 7.69 (1H, s)。

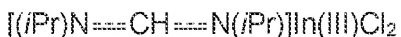
40

【化 1 4 0】



の TGA 結果を図 4 に示す。これは、

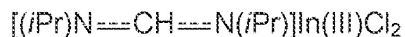
【化 1 4 1】



50

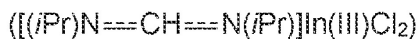
に関して 210 において < 5 % が残留する単一ステップ蒸発を示す。比較のために、 InCl_3 の真空 TGA の結果も追加する。このように、

【化 142】



前駆体の揮発性は、 InCl_3 の揮発性に比べて増加している。 $^1\text{H NMR}$ スペクトルの取得に使用した溶媒の同一性に応じて、構造は、単量体

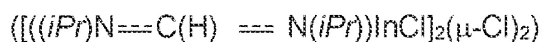
【化 143】



10

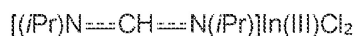
又は二量体

【化 144】



として観察された。また、

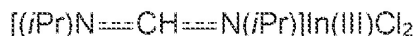
【化 145】



20

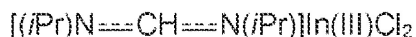
の DSC の結果を図 5 に示す。

【化 146】



は、128 において 1 torr の蒸気圧を有する。図 6 は、THF- d_8 中の

【化 147】



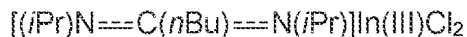
30

の $^1\text{H NMR}$ である。

【0129】

実施例 3 :

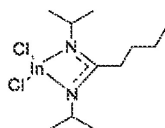
【化 148】



の合成

【化 149】

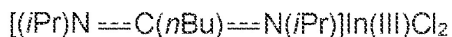
40



実施例 1 と同様の手順で行った。使用した試薬は、 N, N' -ジイソプロピルカルボジイミド (0.95 当量、0.046 mol、5.75 g)、 n -ブチルリチウム (0.97 当量、0.047 mol、29.1 ml) 及び塩化インジウム (III) (1.0 当量、0.048 mol、10.64 g) であった。前駆体

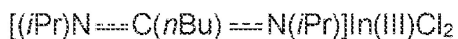
50

【化 1 5 0】



を粘性液体として単離した (12.91 g、収率 73%)。¹H-NMR (ベンゼン-d₆, (ppm)) : 0.80 (3H, t, 7.3 Hz), 1.19 (2H, m), 1.27 (12H, d, 6.5 Hz), 1.33 (2H, m), 1.35 (2H, m), 2.05 (2H, m), 3.60 (2H, quint, 6.2 Hz)。

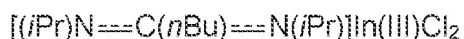
【化 1 5 1】



10

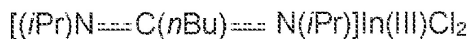
の TGA 結果を図 7 に示す。これは、

【化 1 5 2】



に関して 250 において < 3% が残留する単一ステップ蒸発を示す。比較のために、InCl₃ の真空 TGA の結果も追加する。このように、

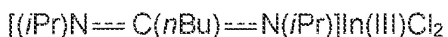
【化 1 5 3】



20

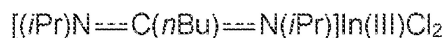
前駆体の揮発性は、InCl₃ の揮発性に比べて増加している。

【化 1 5 4】



の DSC 結果を図 8 に示す。

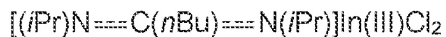
【化 1 5 5】



30

は、155 において 1 torr の蒸気圧を有する。図 9 は、C₆D₆ 中の

【化 1 5 6】

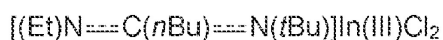


の ¹H-NMR である。

【0 1 3 0】

実施例 4 :

【化 1 5 7】

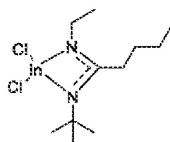


40

の合成

50

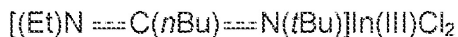
【化 1 5 8】



実施例 1 と同様の手順で行った。使用した試薬は、1 - tert - ブチル - 3 - エチルカルボジイミド (0 . 9 5 当量、0 . 0 4 8 m o l、5 . 9 9 g)、n - ブチルリチウム (0 . 9 7 当量、0 . 0 4 9 m o l、3 0 . 3 m l) 及び塩化インジウム (I I I) (1 . 0 当量、0 . 0 5 m o l、1 1 . 0 9 g) であった。前駆体

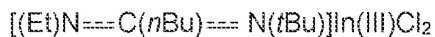
10

【化 1 5 9】



を粘性液体として単離した (1 2 . 1 8 g、収率 6 6 %)。 1H -NMR (ベンゼン - d_6 , (ppm)) : 0 . 7 7 (3 H, t, 7 . 3 H z), 1 . 1 0 (3 H, t, 7 . 2 H z), 1 . 1 6 (2 H, m), 1 . 3 0 (2 H, m), 1 . 3 8 (9 H, s), 2 . 1 7 (2 H, m), 3 . 1 1 (2 H, q, 7 . 0 H z)。

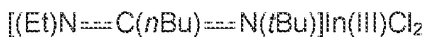
【化 1 6 0】



20

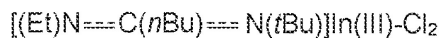
の TGA 結果を図 1 0 に示す。これは

【化 1 6 1】



に関して 2 4 0 において < 8 % が残留する単一ステップの蒸発を示す。比較のために、 $InCl_3$ の真空 TGA の結果も追加する。このように、

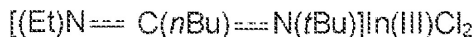
【化 1 6 2】



30

前駆体の揮発性は、 $InCl_3$ の揮発性に比べて増加している。図 1 1 は、 C_6D_6 中の

【化 1 6 3】

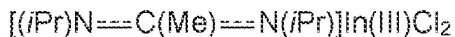


の 1H NMR である。

【0 1 3 1】

実施例 5 : リチウムアミジネート経路による

【化 1 6 4】

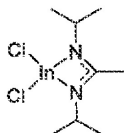


40

の合成

50

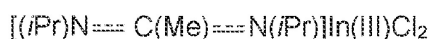
【化 1 6 5】



実施例 1 と同一の手順で行った。使用した試薬は、ジイソプロピルカルボジイミド (0.95 当量、0.14 mol、22.7 mL)、メチルリチウム (0.97 当量、0.15 mol、90.9 mL) 及び塩化インジウム (III) (1.0 当量、0.15 mol、33.3 g) であった。生成物は白色固体として単離され、これは 110 で融解した (25.1 g、収率 51%)。¹H-NMR (ベンゼン-d₆, (ppm)) : 1.20 (13H, d, 6.5 Hz), 1.41 (3H, s), 3.46 (2H, spt, 6.5 Hz)。

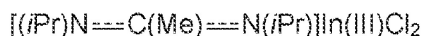
10

【化 1 6 6】



の TGA 結果を図 1 2 に示す。これは、

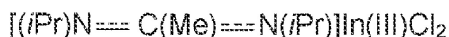
【化 1 6 7】



20

に関して 200 において < 5% が残留する単一段階の蒸発を示す。比較のために、InCl₃ の真空 TGA の結果も追加した。このように、

【化 1 6 8】



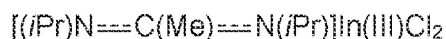
前駆体の揮発性は、InCl₃ の揮発性に比べて増加している。

【0 1 3 2】

30

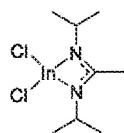
実施例 6 : 配位子交換経路による

【化 1 6 9】



の合成

【化 1 7 0】

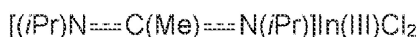


40

窒素下のシュレンクフラスコに中、N, N' - ジイソプロピル - N - (トリメチルシリル) アセトイミダミド (1.4 当量、0.31 mol、66 グラム) をエーテル系溶媒 (500 mL)、好ましくはテトラヒドロフランに溶解させた。窒素下の別のシュレンクフラスコ中、塩化インジウム (III) (1.0 当量、0.22 mol、48.8 グラム) をエーテル系溶媒 (250 mL)、好ましくはテトラヒドロフランに溶解させた。攪拌しながら、N, N' - ジイソプロピル - N - (トリメチルシリル) アセトイミダミド混合物をハロゲン化インジウムにゆっくりと添加し、室温で 12 時間攪拌させた。この時、溶媒を減圧下で除去し、粗生成物を単離した。800 mL のペンタンでソックスレー抽出を行い

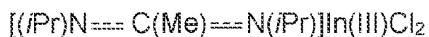
50

、微量の残留塩化インジウム (I I I) から目的の生成物を単離した。溶媒を除去し、
【化 1 7 1】



を白色固体として単離した (5 6 , 3 グラム、収率 8 3 %) 。配位子交換経路を使用す
ることで、

【化 1 7 2】



10

の収率が大幅に改善された。図 1 3 は、C₆D₆ 中の

【化 1 7 3】

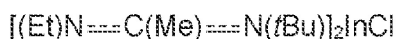


の ¹H NMR である。

【0 1 3 3】

予想実施例 1 :

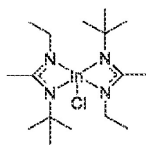
【化 1 7 4】



20

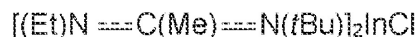
の合成

【化 1 7 5】



滴下ロートを取り付けた窒素下のシュレンクフラスコ中、1 - tert - ブチル - 3
- エチルカルボジイミド (2 . 0 当量、0 . 0 8 m o l 、 1 0 . 1 0 g) をエーテル系溶
媒 (1 2 0 m L) 、好ましくはジエチルエーテルに溶解させ、- 7 8 まで冷却する。ジ
エチルエーテル中のメチルリチウム (2 . 0 当量、0 . 0 8 m o l 、 5 0 m L) 1 . 6 M
をフラスコにゆっくりと添加する。混合物を 2 時間攪拌し、攪拌しながら室温まで温める
。別のシュレンクフラスコ中、エーテル系溶媒 (2 0 0 m L) 、好ましくはジメトキシエ
タン中の塩化インジウム (I I I) (1 . 0 当量、0 . 0 4 0 m o l 、 8 . 8 7 g) の懸
濁液を入れ、- 7 8 まで冷却する。リチウム溶液を懸濁液にゆっくりと添加し、反応物
を室温まで温め、1 2 時間攪拌する。この時、溶媒を減圧下で除去し、次いで 2 5 0 m L
のペンタンを添加する。反応物をセライトで濾過することができる。溶媒を除去した後、
【化 1 7 6】

30



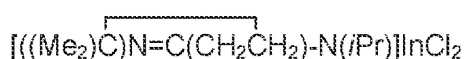
40

は、固体材料に対する結晶化若しくは昇華、又は液体材料に対する蒸留によってさらに
精製することができる。

【0 1 3 4】

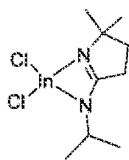
予想実施例 2 :

【化 1 7 7】



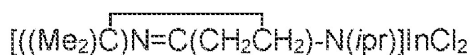
50

の合成
【化 1 7 8】



滴下ロートを取り付けた窒素下のシュレンクフラスコ中、イソプロピル - イミノ - 2 , 2 - ジメチルピロリジン (1 . 0 当量、 0 . 0 4 0 m o l、 6 . 1 7 g) をエーテル系溶媒 (1 2 0 m L)、好ましくはジエチルエーテルに溶解させ、 - 7 8 まで冷却する。ジエチルエーテル中のメチルリチウム (1 . 0 当量、 0 . 0 4 0 m o l、 2 5 m L) 1 . 6 M をフラスコにゆっくりと添加する。混合物を 2 時間攪拌し、攪拌しながら室温まで温める。別のシュレンクフラスコ中、エーテル系溶媒 (2 0 0 m L) 中の塩化インジウム (I I I) (1 . 0 当量、 0 . 0 4 0 m o l、 8 . 8 7 g) の懸濁液を入れ、 - 7 8 まで冷却する。リチウム溶液を懸濁液にゆっくりと添加し、反応物を室温まで温め、 1 2 時間攪拌する。この時、溶媒を減圧下で除去し、次いで 2 5 0 m L のペンタンを添加する。反応物をセライトで濾過する。溶媒を除去した後、

【化 1 7 9】

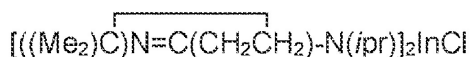


は、固体材料に対する結晶化若しくは昇華、又は液体材料に対する蒸留によってさらに精製することができる。

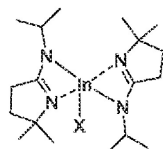
【 0 1 3 5】

予想実施例 3 :

【化 1 8 0】



の合成
【化 1 8 1】



滴下ロートを取り付けた窒素下のシュレンクフラスコ中、イソプロピル - イミノ - 2 , 2 - ジメチルピロリジン (2 . 0 当量、 0 . 0 8 0 m o l、 1 2 . 3 4 g) をエーテル系溶媒 (1 2 0 m L)、好ましくはジエチルエーテルに溶解させ、 - 7 8 まで冷却する。ジエチルエーテル中のメチルリチウム (2 . 0 当量、 0 . 0 8 0 m o l、 5 0 m L) 1 . 6 M をフラスコにゆっくりと添加する。混合物を 2 時間攪拌し、攪拌しながら室温まで温める。別のシュレンクフラスコに、エーテル系溶媒 (2 0 0 m L) 中の塩化インジウム (I I I) (1 . 0 当量、 0 . 0 4 0 m o l、 8 . 8 7 g) の懸濁液を入れ、 - 7 8 まで冷却する。リチウム溶液を懸濁液にゆっくりと添加し、反応物を室温まで温め、 1 2 時間攪拌する。この時、溶媒を減圧下で除去し、次いで 2 5 0 m L のペンタンを添加する。反応物をセライトで濾過する。溶媒を除去した後、

10

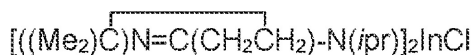
20

30

40

50

【化182】

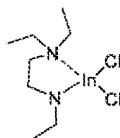


は、固体材料に対する結晶化若しくは昇華、又は液体材料に対する蒸留によってさらに精製することができる。

【0136】

予想実施例4：[(Et₂)N-CH₂-CH₂-N(Et)]InCl₂の合成

【化183】

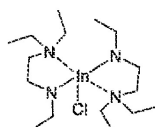


滴下ロートを取り付けた窒素下のシュレンクフラスコ中、N, N, N' - トリエチルエチレンジアミン (1.0 当量、0.040 mol、5.77 g) をエーテル系溶媒 (120 mL)、好ましくはジエチルエーテルに溶解させ、-78 まで冷却する。ジエチルエーテル中のメチルリチウム (1.0 当量、0.040 mol、25 mL) 1.6 M をフラスコにゆっくりと添加する。混合物を2時間攪拌し、攪拌しながら室温まで温める。別のシュレンクフラスコ中、エーテル系溶媒 (200 mL) 中の塩化インジウム (III) (1.0 当量、0.040 mol、8.87 g) の懸濁液を入れ、-78 まで冷却する。リチウム溶液を懸濁液にゆっくりと添加し、反応を室温まで温め、12時間攪拌する。この時、溶媒を減圧下で除去し、次いで250 mL のペンタンを添加する。反応物をセライトで濾過する。溶媒を除去した後、[(Et₂)N-CH₂-CH₂-N(Et)]InCl₂ は、固体材料に対する結晶化若しくは昇華、又は液体材料に対する蒸留によってさらに精製することができる。

【0137】

予想実施例5：[(Et₂)N-CH₂-CH₂-N(Et)]₂InClの合成

【化184】

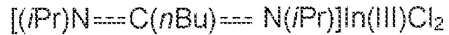


滴下ロートを取り付けた窒素下のシュレンクフラスコ中、N, N, N' - トリエチルエチレンジアミン (1.0 当量、0.080 mol、11.54 g) をエーテル系溶媒 (120 mL)、好ましくはジエチルエーテルに溶解させ、-78 まで冷却する。ジエチルエーテル中のメチルリチウム (1.0 等量、0.080 mol、50 mL) 1.6 M をフラスコにゆっくりと添加する。混合物を2時間攪拌し、攪拌しながら室温まで温める。別のシュレンクフラスコ中、エーテル系溶媒 (200 mL) 中の塩化インジウム (III) (1.0 当量、0.040 mol、8.87 g) の懸濁液を入れ、-78 まで冷却する。リチウム溶液を懸濁液にゆっくりと添加し、反応を室温まで温め、12時間攪拌する。この時、溶媒を減圧下で除去し、次いで250 mL のペンタンを添加する。反応物をセライトで濾過する。溶媒の除去に続いて、[(Et₂)N-CH₂-CH₂-N(Et)]InCl₂ は、固体材料に対する結晶化若しくは昇華、又は液体材料に対する蒸留によってさらに精製することができる。

【0138】

予想実施例6：前駆体

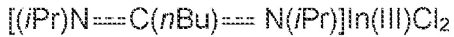
【化 1 8 5】



を用いた In_2O_3 膜の ALD

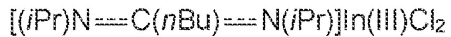
In_2O_3 ALD は、ALD 反応器内で

【化 1 8 6】



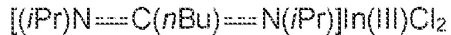
及び O_3 の交互暴露を使用して実施した。

【化 1 8 7】



の蒸気を ALD 反応器に輸送するために N_2 キャリアガスを使用する。ALD シーケンスは、前駆体

【化 1 8 8】

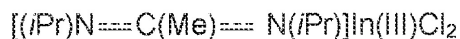


に関する暴露、前駆体曝露後のパージ、その後、共反応物 O_3 の暴露、 O_3 への暴露後のパージを表す。 In_2O_3 ALD 膜は、 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ の $Si(100)$ 及びガラス基板上に堆積されてよい。堆積温度は、 1 torr で 250°C であり得る。得られた In_2O_3 膜の SEM 画像を得る。元素分析を得るために、X 線エネルギー分散分析 (EDAX) 検出器が使用される。 $Si(100)$ 表面上に堆積させた得られた In_2O_3 膜の AFM、XRD 及びエリプソメトリック測定を行う。その他、原子吸光 (AA)、MS-GC、NMR、FT-IR、中性子放射化分析 (NAA)、X 線によるエネルギー分散分析 (EDAX)、ラザフォード後方散乱分析 (RBS)、X 線分析などの各種特性評価技術を使用して、得られる In_2O_3 膜の基本メカニズムの理解を助ける。

【0 1 3 9】

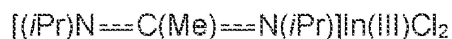
参考例 7 : 前駆体

【化 1 8 9】



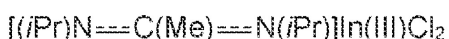
を用いた InP 膜の熱 ALD

【化 1 9 0】



及び $P(SiMe_3)_3$ を、それぞれ In 及び P の供給源として使用する。膜堆積は、前駆体供給用のキャリアガスとして N_2 を用いて行われる。それぞれの前駆体を熱 ALD 反応器に注入した後、十分な時間のパージステップが行われる。サイクルは、

【化 1 9 1】



前駆体を反応器に注入することで開始される。その後、 $P(SiMe_3)_3$ を反応器に導入し、サイクルを終了させる。前駆体を基板に輸送することで、前駆体は基板表面に吸

10

20

30

40

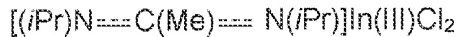
50

着される。こうして反応種は、表面で優先的な部位に拡散し、不均一な相で反応し、InP膜の形成を生じさせる。この堆積は、触媒を必要とせず、薄いSi基板又は酸化物基板など、様々な基板上で実施され得る。基板温度は約150に維持される。得られたInP膜は、その後、熱アニールステップなどの更なる処理を受けることができる。InP膜は、ALD成長の基本メカニズムの理解を助けるために使用される、原子吸光(AA)、MS-GC、NMR、FT-IR、中性子放射化分析(NAA)、X線によるエネルギー分散分析(EDAX)、ラザフォード後方散乱分析(RBS)、X線分析などの様々な技術によって特性評価される。

【0140】

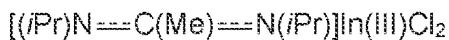
提案例8：前駆体

【化192】



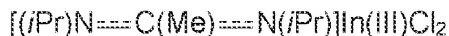
を用いたInGaAs膜の熱ALD

【化193】



GaCl₃、及びAs(SiMe₃)₃を、それぞれIn、Ga及びAsの供給源として使用する。膜堆積は、ACBCタイプのスーパーサイクルで行われ、前駆体供給用のキャリアガスとしてN₂が使用される。それぞれの前駆体を熱ALD反応器に注入した後、十分な時間のパージステップが行われる。サイクルは、

【化194】



前駆体を反応器に注入することで開始される。As(SiMe₃)₃が反応器に導入される。その後、GaCl₃がチャンバーに注入される。As(SiMe₃)₃の最終注入によってサイクルを終了させる。前駆体を基板に輸送することで、前駆体は基板表面に吸着される。こうして反応種は、表面で優先的な部位に拡散し、不均一な相で反応し、InGaAs膜の形成を生じさせる。このようなサイクルを使用して、In_{0.5}Ga_{0.5}As₁の組成の膜を提供することができる。また、InGaAsの熱ALDのステップは、様々な組成の膜を提供するために調整することができる。この堆積は、触媒を必要とせず、薄いSi基板又は酸化物基板など、様々な基板上で実施され得る。基板温度は約150に維持される。得られたInGaAs膜は、その後、熱アニールステップなどの更なる処理を受けることができる。InGaAs膜は、ALD成長の基本メカニズムの理解を助けるために使用される、原子吸光(AA)、MS-GC、NMR、FT-IR、中性子放射化分析(NAA)、X線によるエネルギー分散分析(EDAX)、ラザフォード後方散乱分析(RBS)、X線分析などの様々な技術によって特性評価される。

【0141】

本明細書で説明される主題は、ユーザ対話型コンポーネントを有するコンピューティングアプリケーションのための1つ以上のコンピューティングアプリケーション機能/動作を処理するための例示的な実装との関係で説明され得るが、主題はこれらの特定の実施形態に限定されない。むしろ、本明細書に記載の技術は、任意の適切なタイプのユーザ対話型コンポーネント実行管理方法、システム、プラットフォーム、及び/又は装置に適用することができる。

【0142】

本発明の性質を説明するために本明細書に記載され例示された詳細、材料、ステップ及び部品の配置の多くの更なる変更形態は、添付の請求項に示される本発明の原理及び範

10

20

30

40

50

困から逸脱せずに当業者によってなされ得ることを理解されたい。したがって、本発明は、前述の実施例及び/又は添付の図面中の特定の実施形態に限定されることを意図するものでない。

【図面】

【図 1】

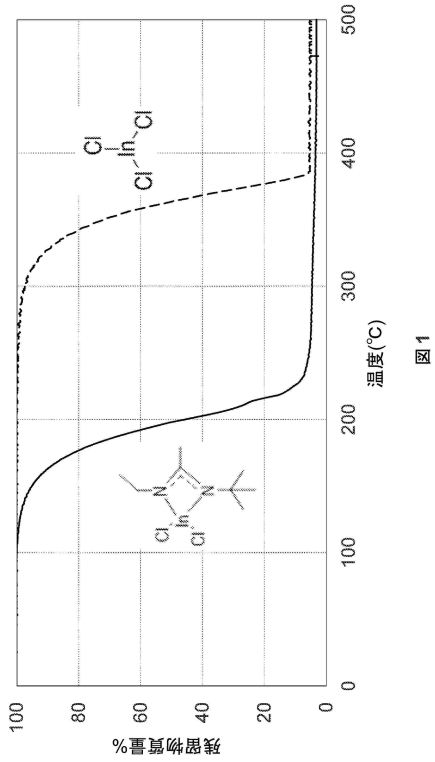


図 1

【図 2】

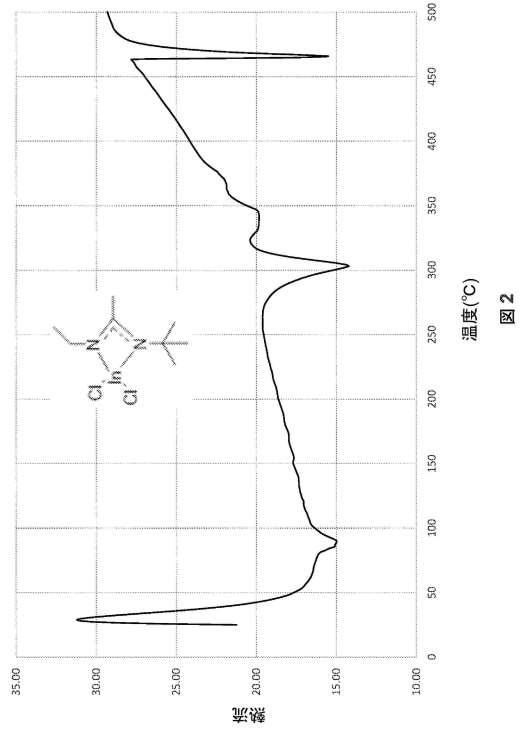


図 2

10

20

30

40

50

【 図 3 】

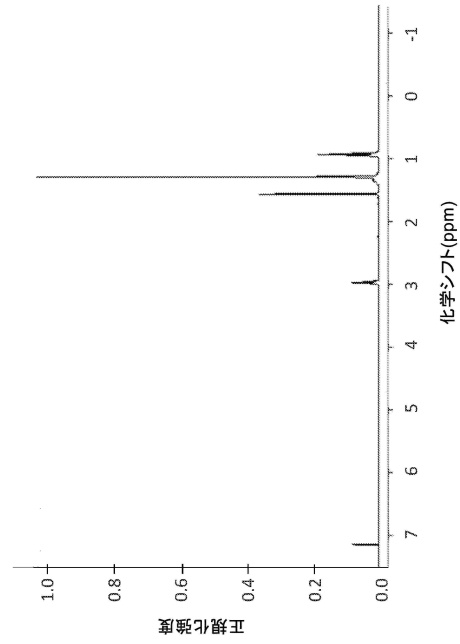


図 3

【 図 4 】

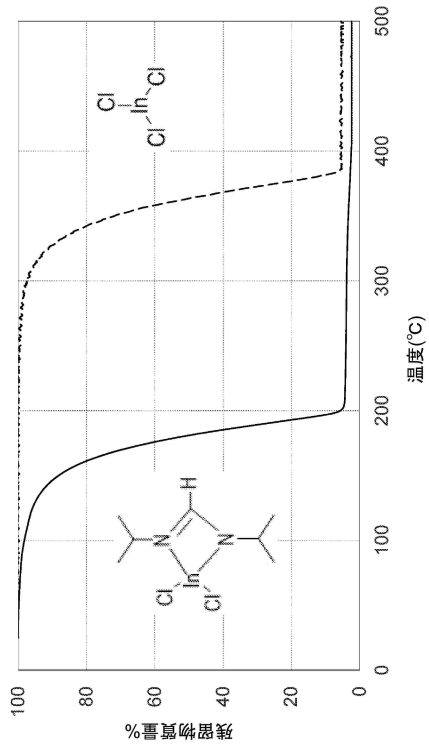


図 4

【 図 5 】

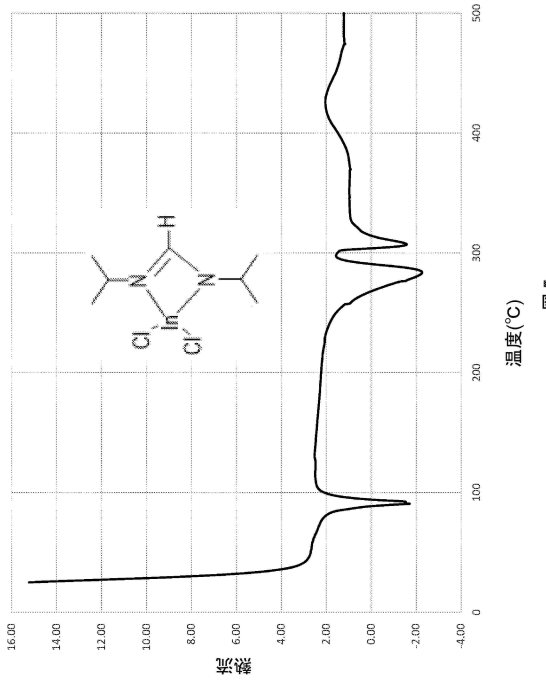


図 5

【 図 6 】

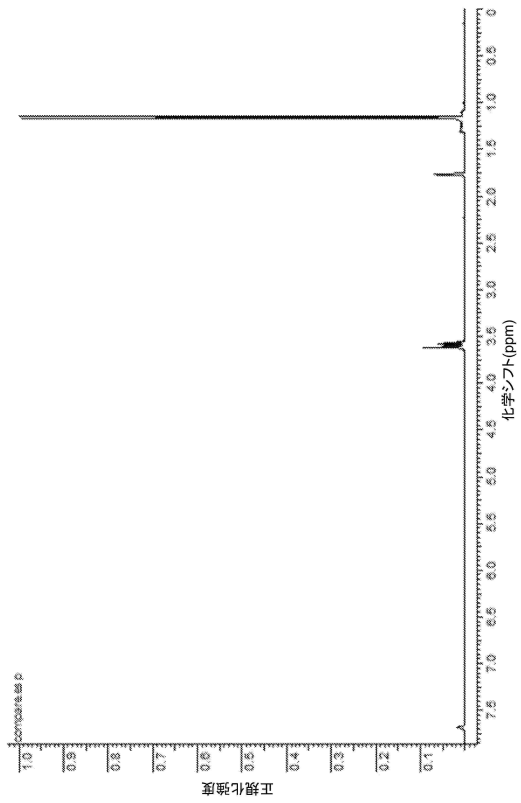


図 6

10

20

30

40

50

【 図 7 】

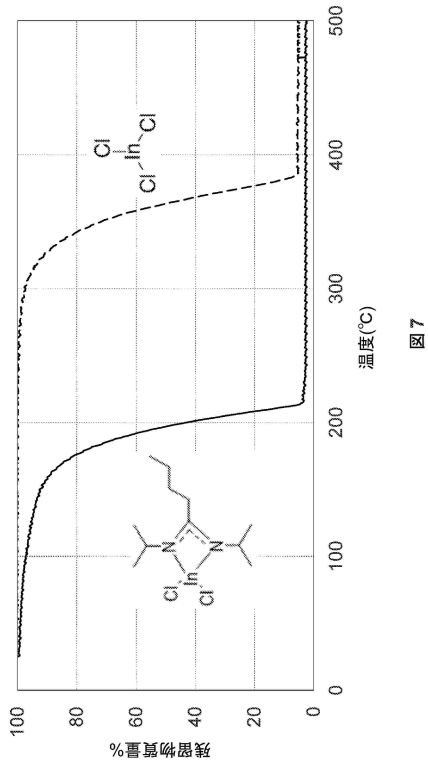


図 7

【 図 8 】

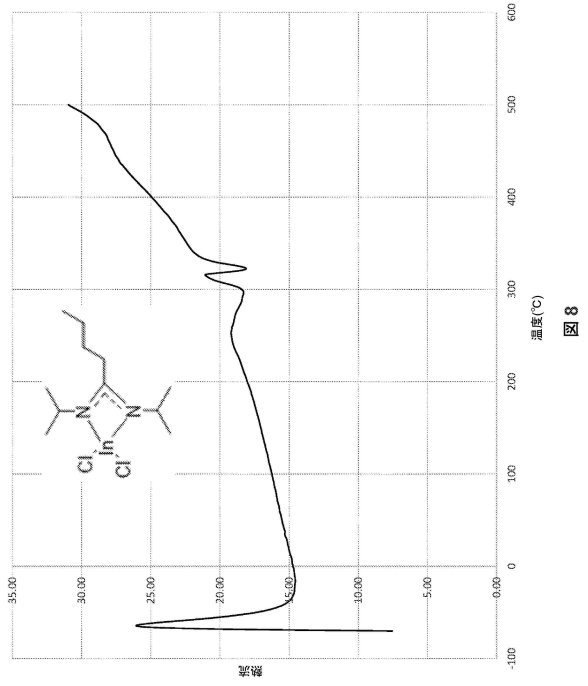


図 8

【 図 9 】

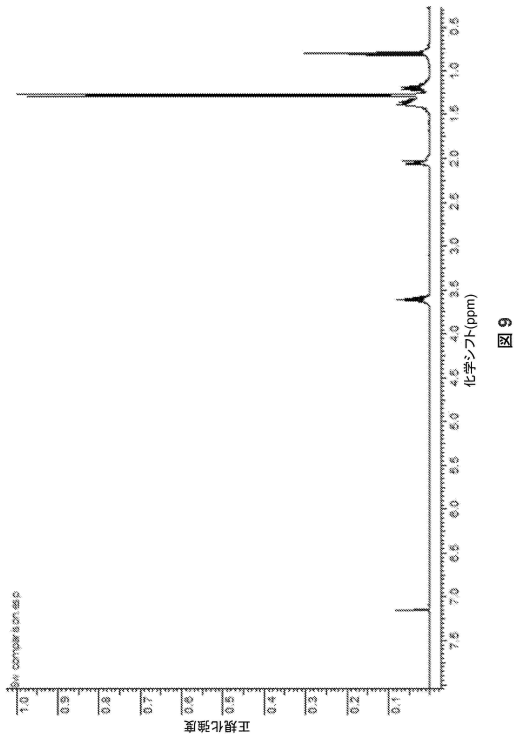


図 9

【 図 10 】

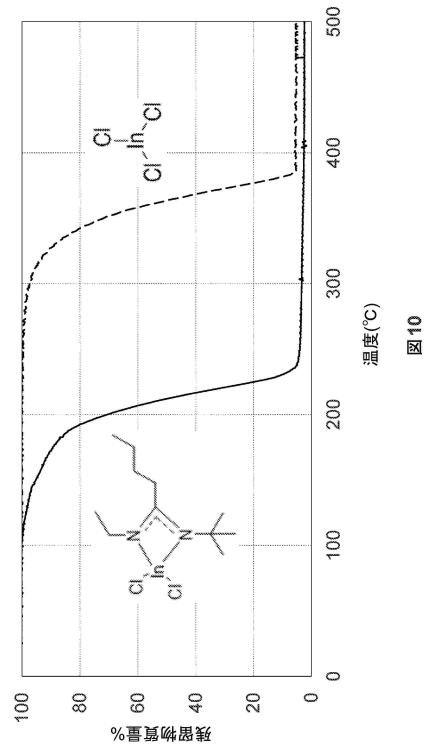


図 10

10

20

30

40

50

【 1 1 】

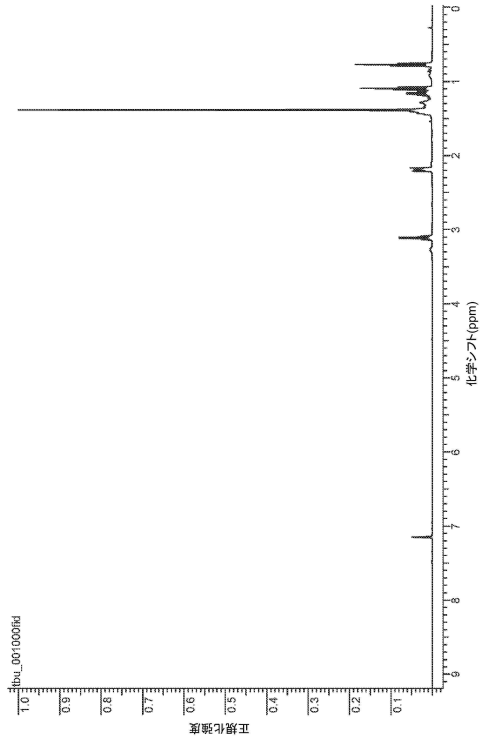


図 11

【 1 2 】

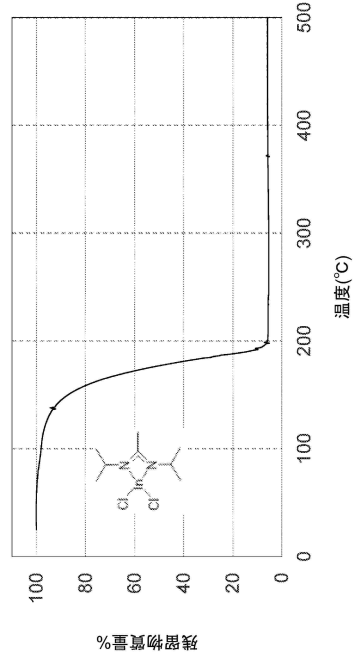


図 12

【 1 3 】

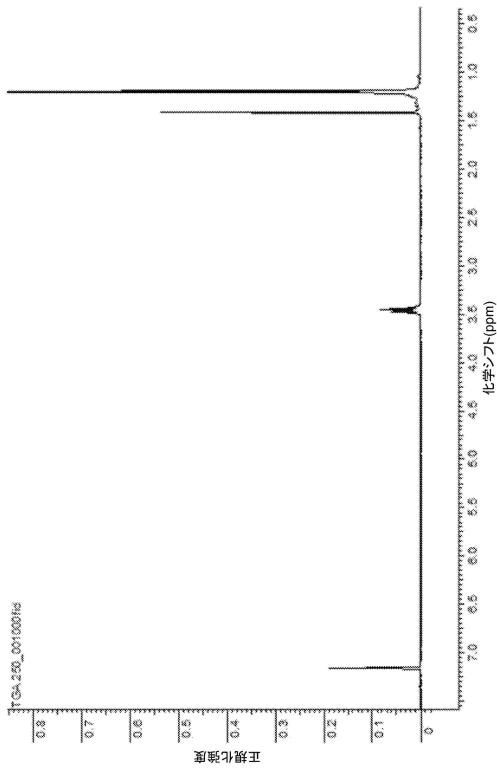


図 13

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 マキューン、ブラッドリー
アメリカ合衆国 デラウェア州 19702 ニューアーク, ジービーシー ドライブ 200
- (72)発明者 ファファード、クラウディア
アメリカ合衆国 デラウェア州 19702 ニューアーク, ジービーシー ドライブ 200
- (72)発明者 パレム、ヴェンカテスワラ、アール.
アメリカ合衆国 デラウェア州 19702 ニューアーク, ジービーシー ドライブ 200
- 審査官 高 橋 真由
- (56)参考文献 韓国登録特許第10-0122186(KR, B1)
特表2016-500674(JP, A)
特表2015-514918(JP, A)
特表2010-514918(JP, A)
米国特許出願公開第2018/0230592(US, A1)
欧州特許出願公開第02492272(EP, A1)
米国特許出願公開第2009/0023940(US, A1)
Dalton Transactions, 2017年, Vol.46, pp.10220-10231, DOI:10.1039/c7dt01280b
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C23C 16/18
C23C 16/455
H01L 21/205
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)
CAplus/REGISTRY(STN)