

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6492178号

(P6492178)

(45) 発行日 平成31年3月27日(2019.3.27)

(24) 登録日 平成31年3月8日(2019.3.8)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 L 21/316 (2006.01)	H O 1 L 21/316 X
C 2 3 C 16/40 (2006.01)	C 2 3 C 16/40
C 2 3 C 16/18 (2006.01)	C 2 3 C 16/18
C 2 3 C 16/448 (2006.01)	C 2 3 C 16/448

請求項の数 12 (全 52 頁)

(21) 出願番号	特願2017-530175 (P2017-530175)	(73) 特許権者	591036572
(86) (22) 出願日	平成27年12月17日 (2015.12.17)		レール・リキード・ソシエテ・アノニム・
(65) 公表番号	特表2018-503247 (P2018-503247A)		ブール・レテュード・エ・レクスプロワタ
(43) 公表日	平成30年2月1日 (2018.2.1)		シオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロ
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/066450		ード
(87) 国際公開番号	W02016/106090		フランス国、75007 パリ、カイ・ド
(87) 国際公開日	平成28年6月30日 (2016.6.30)		ルセイ 75
審査請求日	平成30年9月21日 (2018.9.21)	(74) 代理人	100090398
(31) 優先権主張番号	14/580,352		弁理士 大淵 美千栄
(32) 優先日	平成26年12月23日 (2014.12.23)	(74) 代理人	100090387
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 布施 行夫
		(72) 発明者	クレマン・ランスロット・マトラス
			アメリカ合衆国 ニュージャージー州 O
			8540 プリンストン バッキンガム・
			ドライブ 28

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジルコニウム含有膜を蒸着するためのジルコニウム含有膜形成組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下のいずれかのケイ素およびジルコニウム含有前駆体を含むジルコニウム含有膜形成組成物；

(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (メチルアミノ) ジルコニウム (I V) (Z r (T M S - C p) (N H M e) ₃) ；

(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジエチルアミノ) ジルコニウム (I V) (Z r (T M S - C p) (N E t ₂) ₃) ；

(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (エチルアミノ) ジルコニウム (I V) (Z r (T M S - C p) (N H E t) ₃) ；

(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (エチルメチルアミノ) ジルコニウム (I V) (Z r (T M S - C p) (N E t M e) ₃) ；

(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ n - プロピルアミノ) ジルコニウム (I V) (Z r (T M S - C p) (N n P r ₂) ₃) ；

(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (n - プロピルアミノ) ジルコニウム (I V) (Z r (T M S - C p) (N H n P r) ₃) ；

(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジイソプロピルアミノ) ジルコニウム (I V) (Z r (T M S - C p) (N i P r ₂) ₃) ；

(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソプロピルアミノ) ジルコニウム (I V) (Z r (T M S - C p) (N H i P r) ₃) ；

10

20

(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ n -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (TMS-Cp) (NnBu₂)₃) ;

(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (n -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (TMS-Cp) (NHnBu)₃) ;

(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジイソブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (TMS-Cp) (NiBu₂)₃) ;

(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (TMS-Cp) (NHiBu)₃) ;

(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジsec-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (TMS-Cp) (NsBu₂)₃) ;

(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (sec-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (TMS-Cp) (NHsBu)₃) ;

(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジt-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (TMS-Cp) (NtBu₂)₃) ;

(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (t-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (TMS-Cp) (NHtBu)₃) ;

(ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジメチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (DMS-Cp) (NMe₂)₃) ;

(ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (メチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (DMS-Cp) (NHMe)₃) ;

(ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジエチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (DMS-Cp) (NEt₂)₃) ;

(ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (エチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (DMS-Cp) (NHEt)₃) ;

(ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (エチルメチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (DMS-Cp) (NEtMe)₃) ;

(ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ n -プロピルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (DMS-Cp) (NnPr₂)₃) ;

(ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (n -プロピルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (DMS-Cp) (NHnPr)₃) ;

(ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジイソプロピルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (DMS-Cp) (NiPr₂)₃) ;

(ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソプロピルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (DMS-Cp) (NHiPr)₃) ;

(ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ n -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (DMS-Cp) (NnBu₂)₃) ;

(ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (n -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (DMS-Cp) (NHnBu)₃) ;

(ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジイソブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (DMS-Cp) (NiBu₂)₃) ;

(ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (DMS-Cp) (NHiBu)₃) ;

(ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジsec-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (DMS-Cp) (NsBu₂)₃) ;

(ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (sec-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (DMS-Cp) (NHsBu)₃) ;

(ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジt-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (DMS-Cp) (NtBu₂)₃) ;

(ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (t-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (DMS-Cp) (NHtBu)₃) ;

10

20

30

40

50

(トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジメチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_3Si-Cp)(NMe_2)_3$);

(トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (メチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_3Si-Cp)(NHMe)_3$);

(トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジエチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_3Si-Cp)(NEt_2)_3$);

(トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (エチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_3Si-Cp)(NHEt)_3$);

(トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (エチルメチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_3Si-Cp)(NEtMe)_3$);

(トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ n -プロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_3Si-Cp)(NnPr_2)_3$);

(トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (n -プロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_3Si-Cp)(NHnPr)_3$);

(トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジイソプロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_3Si-Cp)(NiPr_2)_3$);

(トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソプロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_3Si-Cp)(NHIPr)_3$);

(トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ n -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_3Si-Cp)(NnBu_2)_3$);

(トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (n -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_3Si-Cp)(NHnBu)_3$);

(トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジイソブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_3Si-Cp)(NiBu_2)_3$);

(トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_3Si-Cp)(NHIBu)_3$);

(トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ s ec-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_3Si-Cp)(NsBu_2)_3$);

(トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (s ec-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_3Si-Cp)(NHsBu)_3$);

(トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ t -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_3Si-Cp)(NtBu_2)_3$);

(トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (t -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_3Si-Cp)(NHtBu)_3$);

(ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジメチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_2HSi-Cp)(NMe_2)_3$);

(ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (メチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_2HSi-Cp)(NHMe)_3$);

(ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジエチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_2HSi-Cp)(NEt_2)_3$);

(ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (エチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_2HSi-Cp)(NHEt)_3$);

(ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (エチルメチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_2HSi-Cp)(NEtMe)_3$);

(ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ n -プロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_2HSi-Cp)(NnPr_2)_3$);

(ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (n -プロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_2HSi-Cp)(NHnPr)_3$);

(ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジイソプロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_2HSi-Cp)(NiPr_2)_3$);

10

20

30

40

50

(ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソプロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_2HSi-Cp)(NH iPr)_3$);

(ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ n -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_2HSi-Cp)(NnBu_2)_3$);

(ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (n -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_2HSi-Cp)(NHnBu)_3$);

(ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジイソブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_2HSi-Cp)(NiBu_2)_3$);

(ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_2HSi-Cp)(NH iBu)_3$);

(ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ sec -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_2HSi-Cp)(NsBu_2)_3$);

(ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (sec -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_2HSi-Cp)(NHsBu)_3$);

(ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ t -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_2HSi-Cp)(NtBu_2)_3$);

(ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (t -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(F_2HSi-Cp)(NHtBu)_3$);

(モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジメチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FH_2Si-Cp)(NMe_2)_3$);

(モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (メチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FH_2Si-Cp)(NHMe)_3$);

(モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジエチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FH_2Si-Cp)(NEt_2)_3$);

(モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (エチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FH_2Si-Cp)(NHEt)_3$);

(モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (エチルメチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FH_2Si-Cp)(NEtMe)_3$);

(モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ n -プロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FH_2Si-Cp)(NnPr_2)_3$);

(モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (n -プロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FH_2Si-Cp)(NHnPr)_3$);

(モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジイソプロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FH_2Si-Cp)(NiPr_2)_3$);

(モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソプロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FH_2Si-Cp)(NH iPr)_3$);

(モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ n -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FH_2Si-Cp)(NnBu_2)_3$);

(モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (n -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FH_2Si-Cp)(NHnBu)_3$);

(モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジイソブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FH_2Si-Cp)(NiBu_2)_3$);

(モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FH_2Si-Cp)(NH iBu)_3$);

(モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ sec -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FH_2Si-Cp)(NsBu_2)_3$);

(モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (sec -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FH_2Si-Cp)(NHsBu)_3$);

(モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ t -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FH_2Si-Cp)(NtBu_2)_3$);

10

20

30

40

50

(モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (t-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FH_2Si-Cp)(NHtBu)_3$);

(フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジメチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FMe_2Si-Cp)(NMe_2)_3$);

(フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (メチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FMe_2Si-Cp)(NHMe)_3$);

(フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジエチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FMe_2Si-Cp)(NEt_2)_3$);

(フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (エチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FMe_2Si-Cp)(NHEt)_3$);

(フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (エチルメチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FMe_2Si-Cp)(NEtMe)_3$);

(フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジn-プロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FMe_2Si-Cp)(NnPr_2)_3$);

(フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (n-プロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FMe_2Si-Cp)(NHnPr)_3$);

(フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジイソプロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FMe_2Si-Cp)(NiPr_2)_3$);

(フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソプロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FMe_2Si-Cp)(NHipr)_3$);

(フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジn-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FMe_2Si-Cp)(NnBu_2)_3$);

(フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (n-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FMe_2Si-Cp)(NHnBu)_3$);

(フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジイソブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FMe_2Si-Cp)(NiBu_2)_3$);

(フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FMe_2Si-Cp)(NHibu)_3$);

(フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジsec-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FMe_2Si-Cp)(NsBu_2)_3$);

(フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (sec-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FMe_2Si-Cp)(NHsBu)_3$);

(フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジt-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FMe_2Si-Cp)(NtBu_2)_3$);

(フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (t-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr(FMe_2Si-Cp)(NHtBu)_3$);

(トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (ジメチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr((CF_3)_3Si-Cp)(NMe_2)_3$);

(トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (メチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr((CF_3)_3Si-Cp)(NHMe)_3$);

(トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (ジエチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr((CF_3)_3Si-Cp)(NEt_2)_3$);

(トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (エチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr((CF_3)_3Si-Cp)(NHEt)_3$);

(トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (エチルメチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr((CF_3)_3Si-Cp)(NEtMe)_3$);

(トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (ジn-プロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr((CF_3)_3Si-Cp)(NnPr_2)_3$);

(トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (n-プロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($Zr((CF_3)_3Si-Cp)(NHnPr)_3$);

10

20

30

40

50

(トリス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(ジイソプロピルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_3Si-Cp)(NiPr_2)_3$);

(トリス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(イソプロピルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_3Si-Cp)(NH_iPr)_3$);

(トリス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(ジ n -ブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_3Si-Cp)(NnBu_2)_3$);

(トリス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(n -ブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_3Si-Cp)(NHnBu)_3$);

(トリス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(ジイソブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_3Si-Cp)(NiBu_2)_3$);

(トリス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(イソブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_3Si-Cp)(NH_iBu)_3$);

(トリス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(ジ sec -ブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_3Si-Cp)(NsBu_2)_3$);

;

(トリス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(sec -ブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_3Si-Cp)(NHsBu)_3$);

(トリス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(ジ t -ブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_3Si-Cp)(NtBu_2)_3$);

(トリス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(t -ブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_3Si-Cp)(NHtBu)_3$);

(ビス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(ジメチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NMe_2)_3$);

(ビス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(メチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NHMe)_3$);

(ビス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(ジエチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NEt_2)_3$);

(ビス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(エチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NHEt)_3$);

(ビス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(エチルメチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NEtMe)_3$);

(ビス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(ジ n -プロピルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NnPr_2)_3$);

(ビス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(n -プロピルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NHnPr)_3$);

(ビス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(ジイソプロピルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NiPr_2)_3$);

(ビス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(イソプロピルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NH_iPr)_3$);

(ビス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(ジ n -ブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NnBu_2)_3$);

(ビス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(n -ブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NHnBu)_3$);

(ビス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(ジイソブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NiBu_2)_3$);

(ビス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(イソブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NH_iBu)_3$);

(ビス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(ジ sec -ブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NsBu_2)_3$);

;

10

20

30

40

50

(ビス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(sec-ブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NHsBu)_3$);

(ビス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(ジ-ブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NtBu)_3$);

(ビス(トリフルオロメチル)シリル)シクロペンタジエニルトリス(t-ブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NHtBu)_3$);

((トリフルオロメチル)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジメチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)Me_2Si-Cp)(NMe)_3$);

((トリフルオロメチル)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(メチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)Me_2Si-Cp)(NHMe)_3$);

((トリフルオロメチル)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジエチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)Me_2Si-Cp)(NEt)_3$);

((トリフルオロメチル)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(エチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)Me_2Si-Cp)(NHEt)_3$);

((トリフルオロメチル)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(エチルメチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)Me_2Si-Cp)(NEtMe)_3$);

((トリフルオロメチル)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジ-プロピルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)Me_2Si-Cp)(NnPr)_3$);

((トリフルオロメチル)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(n-プロピルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)Me_2Si-Cp)(NHnPr)_3$);

((トリフルオロメチル)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジイソプロピルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)Me_2Si-Cp)(NiPr)_3$);

((トリフルオロメチル)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(イソプロピルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)Me_2Si-Cp)(NHipr)_3$);

((トリフルオロメチル)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジ-ブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)Me_2Si-Cp)(NnBu)_3$);

((トリフルオロメチル)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(n-ブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)Me_2Si-Cp)(NHnBu)_3$);

((トリフルオロメチル)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジイソブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)Me_2Si-Cp)(NiBu)_3$);

((トリフルオロメチル)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(イソブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)Me_2Si-Cp)(NHibu)_3$);

((トリフルオロメチル)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジsec-ブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)Me_2Si-Cp)(NsBu)_3$);

((トリフルオロメチル)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(sec-ブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)Me_2Si-Cp)(NHsBu)_3$);

((トリフルオロメチル)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジ-ブチルアミノ)ジルコニウム(IV) ($Zr((CF_3)Me_2Si-Cp)(NtBu)_3$);

10

20

30

40

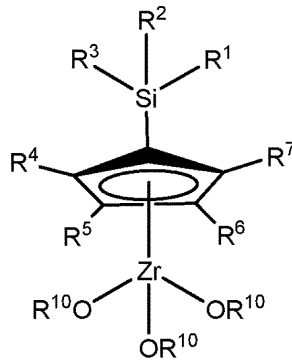
50

および（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*t*-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NH*t*Bu）₃）。

【請求項2】

式II：

【化3】



式II

（式中、各R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR¹⁰は、H；C1-C5直鎖、分岐もしくは環式アルキル基；または、C1-C5直鎖、分岐もしくは環式フルオロアルキル基から独立して選択される）

を有するケイ素およびジルコニウム含有前駆体を含むジルコニウム含有膜形成組成物。

【請求項3】

前記前駆体が、（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（メトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（OMe）₃）；

（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（エトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（OEt）₃）；

（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-プロポキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（OnPr）₃）；

（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソプロポキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（OiPr）₃）；

（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*t*-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（OtBu）₃）；

（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*sec*-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（OsBu）₃）；

（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（OnBu）₃）；

（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（OiBu）₃）；

（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（メトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（OMe）₃）；

（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（エトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（OEt）₃）；

（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-プロポキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（OnPr）₃）；

（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソプロポキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（OiPr）₃）；

（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*t*-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（OtBu）₃）；

（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*sec*-ブトキシ）ジルコニウム（I

10

20

30

40

50

- V) (Zr (DMS-Cp) (OsBu)₃) ;
 (ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (n-ブトキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (DMS-Cp) (OnBu)₃) ;
 (ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソブトキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (DMS-Cp) (OiBu)₃) ;
 (トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (メトキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (F₃Si-Cp) (OMe)₃) ;
 (トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (エトキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (F₃Si-Cp) (OEt)₃) ;
 (トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (n-プロポキシ) ジルコニウム (IV) 10
 (Zr (F₃Si-Cp) (OnPr)₃) ;
 (トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソプロポキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (F₃Si-Cp) (OiPr)₃) ;
 (トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (t-ブトキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (F₃Si-Cp) (OtBu)₃) ;
 (トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (sec-ブトキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (F₃Si-Cp) (OsBu)₃) ;
 (トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (n-ブトキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (F₃Si-Cp) (OnBu)₃) ;
 (トリフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソブトキシ) ジルコニウム (IV) 20
 (Zr (F₃Si-Cp) (OiBu)₃) ;
 (ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (メトキシ) ジルコニウム (IV) (Zr (F₂HSi-Cp) (OMe)₃) ;
 (ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (エトキシ) ジルコニウム (IV) (Zr (F₂HSi-Cp) (OEt)₃) ;
 (ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (n-プロポキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (F₂HSi-Cp) (OnPr)₃) ;
 (ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソプロポキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (F₂HSi-Cp) (OiPr)₃) ;
 (ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (t-ブトキシ) ジルコニウム (IV) 30
 (Zr (F₂HSi-Cp) (OtBu)₃) ;
 (ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (sec-ブトキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (F₂HSi-Cp) (OsBu)₃) ;
 (ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (n-ブトキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (F₂HSi-Cp) (OnBu)₃) ;
 (ジフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソブトキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (F₂HSi-Cp) (OiBu)₃) ;
 (モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (メトキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (FH₂Si-Cp) (OMe)₃) ;
 (モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (エトキシ) ジルコニウム (IV) 40
 (Zr (FH₂Si-Cp) (OEt)₃) ;
 (モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (n-プロポキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (FH₂Si-Cp) (OnPr)₃) ;
 (モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソプロポキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (FH₂Si-Cp) (OiPr)₃) ;
 (モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (t-ブトキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (FH₂Si-Cp) (OtBu)₃) ;
 (モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (sec-ブトキシ) ジルコニウム (IV)
 (Zr (FH₂Si-Cp) (OsBu)₃) ;
 (モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (n-ブトキシ) ジルコニウム (IV) 50

- V) (Zr (FH₂ Si-Cp) (OnBu)₃) ;
 (モノフルオロシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソブトキシ) ジルコニウム (I
 V) (Zr (FH₂ Si-Cp) (OiBu)₃) ;
 (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (メトキシ) ジルコニウム (I
 V) (Zr (FMe₂ Si-Cp) (OMe)₃) ;
 (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (エトキシ) ジルコニウム (I
 V) (Zr (FMe₂ Si-Cp) (OEt)₃) ;
 (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (n-プロポキシ) ジルコニウ
 ム (IV) (Zr (FMe₂ Si-Cp) (OnPr)₃) ;
 (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソプロポキシ) ジルコニウ 10
 ム (IV) (Zr (FMe₂ Si-Cp) (OiPr)₃) ;
 (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (t-ブトキシ) ジルコニウム
 (IV) (Zr (FMe₂ Si-Cp) (OtBu)₃) ;
 (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (sec-ブトキシ) ジルコニ
 ウム (IV) (Zr (FMe₂ Si-Cp) (OsBu)₃) ;
 (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (n-ブトキシ) ジルコニウム
 (IV) (Zr (FMe₂ Si-Cp) (OnBu)₃) ;
 (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソブトキシ) ジルコニウム
 (IV) (Zr (FMe₂ Si-Cp) (OiBu)₃) ;
 (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (メトキシ) ジル 20
 コニウム (IV) (Zr ((CF₃)₃ Si-Cp) (OMe)₃) ;
 (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (エトキシ) ジル
 コニウム (IV) (Zr ((CF₃)₃ Si-Cp) (OEt)₃) ;
 (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (n-プロポキシ
) ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃)₃ Si-Cp) (OnPr)₃) ;
 (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (イソプロポキシ
) ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃)₃ Si-Cp) (OiPr)₃) ;
 (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (t-ブトキシ)
 ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃)₃ Si-Cp) (OtBu)₃) ;
 (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (sec-ブトキ 30
 シ) ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃)₃ Si-Cp) (OsBu)₃) ;
 (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (n-ブトキシ)
 ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃)₃ Si-Cp) (OnBu)₃) ;
 (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (イソブトキシ)
 ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃)₃ Si-Cp) (OiBu)₃) ;
 (ビス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (メトキシ) ジルコ
 ニウム (IV) (Zr ((CF₃)₂ HSi-Cp) (OMe)₃) ;
 (ビス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (エトキシ) ジルコ
 ニウム (IV) (Zr ((CF₃)₂ HSi-Cp) (OEt)₃) ;
 (ビス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (n-プロポキシ) 40
 ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃)₂ HSi-Cp) (OnPr)₃) ;
 (ビス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (イソプロポキシ)
 ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃)₂ HSi-Cp) (OiPr)₃) ;
 (ビス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (t-ブトキシ) ジ
 ルコニウム (IV) (Zr ((CF₃)₂ HSi-Cp) (OtBu)₃) ;
 (ビス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (sec-ブトキシ
) ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃)₂ HSi-Cp) (OsBu)₃) ;
 (ビス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (n-ブトキシ) ジ
 ルコニウム (IV) (Zr ((CF₃)₂ HSi-Cp) (OnBu)₃) ;
 (ビス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (イソブトキシ) ジ 50

ルコニウム (IV) (Zr ((CF₃)₂HSi-Cp) (OiBu)₃) ;
 ((トリフルオロメチル) ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (メトキシ) ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃) Me₂ Si-Cp) (OMe)₃) ;
 ((トリフルオロメチル) ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (エトキシ) ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃) Me₂ Si-Cp) (OEt)₃) ;
 ((トリフルオロメチル) ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (n-プロポキシ) ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃) Me₂ Si-Cp) (OnPr)₃) ;
 ((トリフルオロメチル) ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソプロポキシ) ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃) Me₂ Si-Cp) (OiPr)₃) ;
 ((トリフルオロメチル) ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (t-ブトキシ) ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃) Me₂ Si-Cp) (OtBu)₃) ;
 ((トリフルオロメチル) ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (sec-ブトキシ) ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃) Me₂ Si-Cp) (OsBu)₃) ;
 ((トリフルオロメチル) ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (n-ブトキシ) ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃) Me₂ Si-Cp) (OnBu)₃) ;
 および ((トリフルオロメチル) ジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソブトキシ) ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃) Me₂ Si-Cp) (OiBu)₃) からなる群から選択される、請求項2に記載のジルコニウム含有膜形成組成物。

【請求項4】

前記前駆体が、(トリメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソ-プロポキシ) ジルコニウム (IV) [Zr (TMS-Cp) (OiPr)₃] である、請求項3に記載のジルコニウム含有膜形成組成物。

【請求項5】

前記組成物が、95%w/w~100%w/wの前記前駆体を含む、請求項1~4のいずれか一項に記載のジルコニウム含有膜形成組成物。

【請求項6】

前記組成物が、0.0%w/w~5.0%w/wの不純物を含む、請求項1~5のいずれか一項に記載のジルコニウム含有膜形成組成物。

【請求項7】

前記不純物が、アルコール；アルキルアミン；ジアルキルアミン；アルキルイミン；シクロペンタジエン；ジシクロペンタジエン；アルキルゲルマン；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；塩化金属化合物；リチウム、ナトリウムもしくはカリウムアルキルアミド；リチウム、ナトリウムもしくはカリウムアルコキシ；および／または、リチウム、ナトリウムもしくはカリウムシクロペンタジエニルを含む、請求項6に記載のジルコニウム含有膜形成組成物。

【請求項8】

前記組成物が、0ppbw~1ppmwの金属不純物を含む、請求項1~7のいずれか一項に記載のジルコニウム含有膜形成組成物。

【請求項9】

前記金属不純物が、アルミニウム (Al)、砒素 (As)、バリウム (Ba)、ベリリウム (Be)、ビスマス (Bi)、カドミウム (Cd)、カルシウム (Ca)、クロム (Cr)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge)、ハフニウム (Hf)、ジルコニウム (Zr)、インジウム (In)、鉄 (Fe)、鉛 (Pb)、リチウム (Li)、マグネシウム (Mg)、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)、ウランウム (U)、および／または亜鉛 (Zn) を含む、請求項8に記載のジルコニウム含有膜形成組成物。

【請求項10】

ジルコニウム含有膜を基板上に堆積するプロセスであって、請求項1~9のいずれか一項に記載のジルコニウム含有膜形成組成物の蒸気を基板が中に入れられた反応器に導入す

10

20

30

40

50

るステップと、ケイ素およびジルコニウム含有前駆体の少なくとも一部を前記基板上に堆積するステップとを含むプロセス。

【請求項 11】

少なくとも 1 種の反応体を前記反応器に導入するステップをさらに含み、前記反応体が、 H_2 、 H_2CO 、 N_2H_4 、 NH_3 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 SiH_2Me_2 、 SiH_2Et_2 、 $N(SiH_3)_3$ 、これらの水素ラジカル、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 10 に記載のプロセス。

【請求項 12】

少なくとも 1 種の反応体を前記反応器に導入するステップをさらに含み、前記反応体が、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 、これらの酸素ラジカル、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 10 に記載のプロセス。

10

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、本明細書においてその全体がすべての目的のために参照により援用されている、2014 年 12 月 23 日に出願の米国特許出願公開第 14/580,352 号明細書の利益を主張する。

【0002】

ケイ素およびジルコニウム含有前駆体を含むジルコニウム含有膜形成組成物が開示されている。また、本開示の組成物を合成する方法、および本開示の組成物を用いて、蒸着プロセスでジルコニウム含有膜を基板上に堆積する方法も開示されている。

20

【技術分野】

【0003】

ダイナミックランダムアクセスメモリ (DRAM) などの半導体素子の小型化に伴い、誘電率が高い新規の材料が求められている。実際に、小さい表面積を有するコンデンサで十分な静電容量を達成するために、誘電率がより高いコンデンサが必要とされている。高 k 誘電体のうち、誘電率が SiO_2 または Al_2O_3 よりも高いために、 HfO_2 または ZrO_2 などの第 4 族系の材料がきわめて有望である。しかしながら、これらの誘電率は結晶形態によって様々である (Thin Solid Films 486 (2005) 125-128)。

30

【0004】

厚い ZrO_2 層は、不安定な結晶相を有すると共に漏れ電流が高い傾向にある (Applied Physics Reviews (2012) version 14-9-2012)。これらの欠点を防ぐために、 ZrO_2 の 2 つの層の間に Al_2O_3 の薄い層を導入して、いわゆる ZAZ コンデンサを形成することで、結晶相を安定化させ、漏れ電流を低減することが行われている (Applied Physics Letters 93, 033511 (2008); J. Vac. Sci. Technol. A 4 (6), 1986; Microelectronic Engineering 86 (2009) 1789-1795)。

40

【0005】

k 値が最も高い相である ZrO_2 層の立方晶相/正方結晶相はまた、少量のケイ素またはゲルマニウムを ZrO_2 にドーピングすることにより安定化が行われている (ケイ素については米国特許公報 2013/0208403 A1 号明細書、およびゲルマニウムについては Journal of Applied Physics, 2009, 106, 024107; Microelectronic Engineering, 2009, 86, 1626; Applied Physics Letters, 2011, 99, 121909)。

【0006】

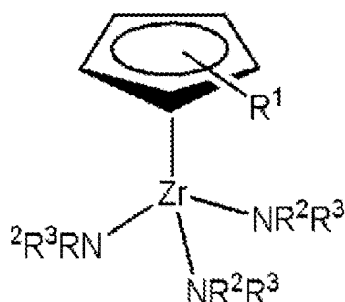
以下のものなどの、シクロペンタジエニルリガンドを含有する第 4 族アルキルアミド前

50

駆体が開発されている（国際公開第2007/141059号パンフレット（Dussarrat et al.）；Niinisto et al., Journal of Materials Chemistry（2008）, 18（43）, 5243-5247）。これらの前駆体は、テトラキスアルキルアミド前駆体と比して高い熱安定性を示す。

【0007】

【化1】



10

【0008】

（式中、 $R^1 = H, Me$ または Et ； R^2 および $R^3 = C_1 - C_4$ アルキル基）。

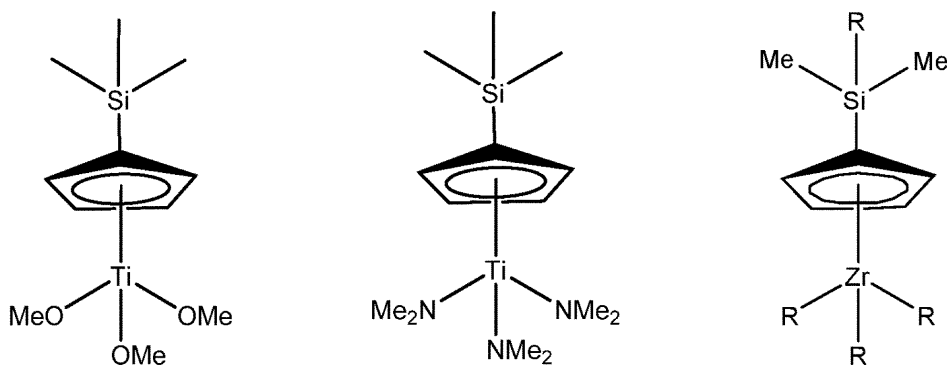
【0009】

これらの化合物と同様に、シリルシクロペンタジエニルリガンドを含む第4族前駆体が以下に示す文献に記載されている。

20

【0010】

【化2】



30

【0011】

（式中、 $R = Cl, NMe_2, OSiMe_3, CH_2SiMe_3, C_6H_5$ および CH_2Ph ）（Tiメトキシ化合物についてはJournal of Organometallic Chemistry, 2004, 689, 1503、Tiアルキルアミノ化合物については特開2005/171291号公報（東ソー株式会社）、Zr化合物については韓国特許出願番号第2008/0101040号明細書（UP Chemical Co. Ltd.）およびJournal of Organometallic Chemistry, 1997, 547, 287）。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

高温で厚さおよび組成が制御される気相薄膜堆積に好適である、液体または低融点（＜50℃）で、熱安定が高く、粘度が低いジルコニウム前駆体分子の開発に対する必要性が残っている。

【課題を解決するための手段】

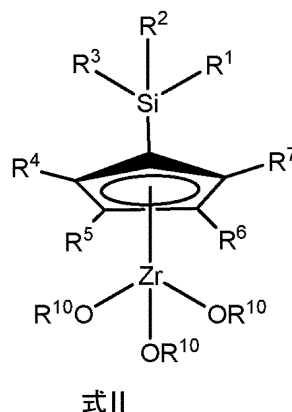
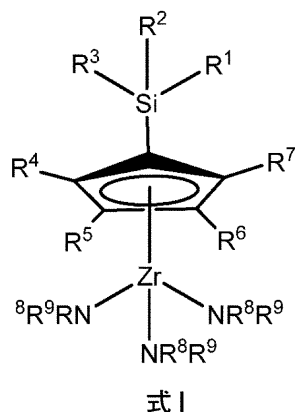
50

【0013】

以下の式を有するケイ素およびジルコニウム含有前駆体を含むジルコニウム含有膜形成組成物が開示されている。

【0014】

【化3】



10

【0015】

式中、各 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、H；C1-C5直鎖、分岐もしくは環式アルキル基；または、C1-C5直鎖、分岐もしくは環式フルオロアルキル基から独立して選択される。 R^1 、 R^2 および R^3 は同等であっても異なってもよい。 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は同等であっても異なってもよい。各 R^8 および R^9 は同等であっても異なってもよい。各 R^{10} は同等であっても異なってもよい。本開示のジルコニウム含有膜形成組成物は、以下の態様の1種または複数種をさらに含んでもよい。

20

【0016】

- ・ R^1 および R^2 および R^3 は、独立して、H、F、 CF_3 、Me、Et、nPr、iPr、nBu、iBu、sBuまたはtBuであり；
- ・ R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、独立して、H、F、 CF_3 、Me、Et、nPr、iPr、nBu、iBu、sBuまたはtBuであり；
- ・ R^8 および R^9 は、独立して、H、Me、Et、nPr、iPr、nBu、iBu、sBuまたはtBuであり；
- ・ R^{10} は、Me、Et、nPr、iPr、nBu、iBu、sBu、またはtBuであり；

30

【0017】

- ・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジメチルアミノ)ジルコニウム(IV)(Zr(TMS-Cp)(NMe₂)₃)であり；
- ・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(メチルアミノ)ジルコニウム(IV)(Zr(TMS-Cp)(NHMe)₃)であり；
- ・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジエチルアミノ)ジルコニウム(IV)(Zr(TMS-Cp)(NEt₂)₃)であり；
- ・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(エチルアミノ)ジルコニウム(IV)(Zr(TMS-Cp)(NHEt)₃)であり；
- ・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(エチルメチルアミノ)ジルコニウム(IV)(Zr(TMS-Cp)(NEtMe)₃)であり；

40

50

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ*n*-プロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（N*n*Pr₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-プロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（NH*n*Pr）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジイソプロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（NiPr₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソプロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（NH*i*Pr）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ*n*-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（N*n*Bu₂）₃）であり；

【0018】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（NH*n*Bu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジイソブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（NiBu₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（NH*i*Bu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ*sec*-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（NsBu₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*sec*-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（NH*s*Bu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ*tert*-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（N*t*Bu₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*tert*-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（NH*t*Bu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（メトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（OMe）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（エトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（OEt）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-プロポキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（OnPr）₃）であり；

【0019】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソ-プロポキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（OiPr）₃）であり；

10

20

30

40

50

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*t*-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（OtBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（sec-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（OsBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（OnBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（TMS-Cp）（OiBu）₃）であり；

10

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジメチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（NMe₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（メチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（NHMe）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジエチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（NEt₂）₃）であり；

20

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（エチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（NHEt）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（エチルメチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（NEtMe）₃）であり；

【0020】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ*n*-プロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（NnPr₂）₃）であり；

30

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-プロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（NHnPr）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジイソプロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（NiPr₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソプロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（NHIPr）₃）であり；

40

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ*n*-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（NnBu₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（NHnBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジイソブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（NiBu₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルト

50

リス（イソブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（NH*i*Bu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジsec-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（NsBu）₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（sec-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（NHsBu）₃）であり；

【0021】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジt-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（NtBu）₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（t-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（NHtBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（メトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（OMe）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（エトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（OEt）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（n-プロポキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（OnPr）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソプロポキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（OiPr）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（t-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（OtBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（sec-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（OsBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（n-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（OnBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（DMS-Cp）（OiBu）₃）であり；

【0022】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジメチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₃Si-Cp）（NMe₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（メチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₃Si-Cp）（NHMe）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジエチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₃Si-Cp）（NEt₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（エチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₃Si-Cp）（NHEt）₃）であり；

10

20

30

40

50

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（エチルメチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(NEtMe)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ*n*-プロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(NnPr)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-プロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(NHnPr)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジイソプロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(NiPr)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソプロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(NHIPr)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ*n*-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(NnBu)_3$ ）であり；

【0023】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(NHnBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジイソブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(NiBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(NHIBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ*sec*-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(NsBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（*sec*-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(NHsBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ*t*-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(NtBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（*t*-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(NHtBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（メトキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(OMe)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（エトキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(OEt)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-プロポキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(OnPr)_3$ ）であり；

【0024】

10

20

30

40

50

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソプロポキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(OiPr)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（tertブトキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(OtBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（secブトキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(OsBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（nブトキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(OnBu)_3$ ）であり；

10

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソブトキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_3Si-Cp)(OiBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジメチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_2HSi-Cp)(NMe_2)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（メチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_2HSi-Cp)(NHMe)_3$ ）であり；

20

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジエチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_2HSi-Cp)(NEt_2)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（エチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_2HSi-Cp)(NHEt)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（エチルメチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_2HSi-Cp)(NEtMe)_3$ ）であり；

30

【0025】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジn-プロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_2HSi-Cp)(NnPr_2)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（n-プロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_2HSi-Cp)(NHnPr)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジイソプロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_2HSi-Cp)(NiPr_2)_3$ ）であり；

40

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソプロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_2HSi-Cp)(NHIPr)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジn-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_2HSi-Cp)(NnBu_2)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（n-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_2HSi-Cp)(NHnBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（n-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr(F_2HSi-Cp)(NHnBu)_3$ ）であり；

50

トリス（ジイソブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₂HSi-Cp）（NiBu₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₂HSi-Cp）（NH₂iBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジsec-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₂HSi-Cp）（NsBu₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（sec-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₂HSi-Cp）（NHsBu）₃）であり；

10

【0026】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジt-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₂HSi-Cp）（NtBu₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（t-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₂HSi-Cp）（NHtBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（メトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₂HSi-Cp）（OMe）₃）であり；

20

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（エトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₂HSi-Cp）（OEt）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（n-プロポキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₂HSi-Cp）（OnPr）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソプロポキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₂HSi-Cp）（OiPr）₃）であり；

30

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（t-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₂HSi-Cp）（OtBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（sec-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₂HSi-Cp）（OsBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（n-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₂HSi-Cp）（OnBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ジフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（F₂HSi-Cp）（OiBu）₃）であり；

40

【0027】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジメチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（NMe₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（メチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（NHMe）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニ

50

ルトリス（ジエチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（NEt₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（エチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（NHEt）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（エチルメチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（NEtMe）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ n -プロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（NnPr₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ n -プロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（NHnPr）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジイソプロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（NiPr₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソプロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（NH_iPr）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ n -ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（NnBu₂）₃）であり；

【0028】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ n -ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（NHnBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジイソブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（NiBu₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（NH_iBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジsec-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（NsBu₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（sec-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（NHsBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ t -ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（NtBu₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（ t -ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（NH_tBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（メトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（OMe）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（エトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（OEt）₃）

10

20

30

40

50

であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-プロポキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（OnPr）₃）であり；

【0029】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソプロポキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（OiPr）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（*t*-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（OtBu）₃）であり；

10

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（*sec*-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（OsBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（OnBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（モノフルオロシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（FH₂Si-Cp）（OiBu）₃）であり；

20

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（フルオロジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジメチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FMe₂Si-Cp）（NMe₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（フルオロジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（メチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FMe₂Si-Cp）（NHMe）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（フルオロジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジエチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FMe₂Si-Cp）（NEt₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（フルオロジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（エチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FMe₂Si-Cp）（NHEt）₃）であり；

30

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（フルオロジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（エチルメチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FMe₂Si-Cp）（NEtMe）₃）であり；

【0030】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（フルオロジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*gn*-プロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FMe₂Si-Cp）（NnPr₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（フルオロジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-プロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FMe₂Si-Cp）（NHnPr）₃）であり；

40

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（フルオロジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジイソプロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FMe₂Si-Cp）（NiPr₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（フルオロジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソプロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FMe₂Si-Cp）（NHipr）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（フルオロジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（*gn*-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（FMe₂Si-Cp

50

) (NnBu₂)₃) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (n-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (FMe₂Si-Cp) (NHnBu)₃) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジイソブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (FMe₂Si-Cp) (NiBu₂)₃) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (FMe₂Si-Cp) (NHIBu)₃) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジsec-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (FMe₂Si-Cp) (NsBu₂)₃) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (sec-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (FMe₂Si-Cp) (NHsBu)₃) であり;

【0031】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (ジt-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (FMe₂Si-Cp) (NtBu₂)₃) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (t-ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr (FMe₂Si-Cp) (NHtBu)₃) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (メトキシ) ジルコニウム (IV) (Zr (FMe₂Si-Cp) (OMe)₃) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (エトキシ) ジルコニウム (IV) (Zr (FMe₂Si-Cp) (OEt)₃) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (n-プロポキシ) ジルコニウム (IV) (Zr (FMe₂Si-Cp) (OnPr)₃) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソプロポキシ) ジルコニウム (IV) (Zr (FMe₂Si-Cp) (OiPr)₃) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (t-ブトキシ) ジルコニウム (IV) (Zr (FMe₂Si-Cp) (OtBu)₃) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (sec-ブトキシ) ジルコニウム (IV) (Zr (FMe₂Si-Cp) (OsBu)₃) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (n-ブトキシ) ジルコニウム (IV) (Zr (FMe₂Si-Cp) (OnBu)₃) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (フルオロジメチルシリル) シクロペンタジエニルトリス (イソブトキシ) ジルコニウム (IV) (Zr (FMe₂Si-Cp) (OiBu)₃) であり;

【0032】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (ジメチルアミノ) ジルコニウム (IV) (Zr ((CF₃)

10

20

30

40

50

$3 \text{ Si-Cp) (NMe}_2)_3$) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (メチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($\text{Zr ((CF}_3)_3 \text{ Si-Cp) (NHMe)}_3$) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (ジエチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($\text{Zr ((CF}_3)_3 \text{ Si-Cp) (NEt}_2)_3$) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (エチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($\text{Zr ((CF}_3)_3 \text{ Si-Cp) (NHEt)}_3$) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (エチルメチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($\text{Zr ((CF}_3)_3 \text{ Si-Cp) (NEtMe)}_3$) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ n -プロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($\text{Zr ((CF}_3)_3 \text{ Si-Cp) (NnPr}_2)_3$) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (n -プロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($\text{Zr ((CF}_3)_3 \text{ Si-Cp) (NHnPr)}_3$) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (ジイソプロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($\text{Zr ((CF}_3)_3 \text{ Si-Cp) (NiPr}_2)_3$) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (イソプロピルアミノ) ジルコニウム (IV) ($\text{Zr ((CF}_3)_3 \text{ Si-Cp) (NHiPr)}_3$) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ n -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($\text{Zr ((CF}_3)_3 \text{ Si-Cp) (NnBu}_2)_3$) であり;

【0033】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (n -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($\text{Zr ((CF}_3)_3 \text{ Si-Cp) (NHnBu)}_3$) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (ジイソブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($\text{Zr ((CF}_3)_3 \text{ Si-Cp) (NiBu}_2)_3$) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (イソブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($\text{Zr ((CF}_3)_3 \text{ Si-Cp) (NHiBu)}_3$) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ $s e c$ -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($\text{Zr ((CF}_3)_3 \text{ Si-Cp) (NsBu}_2)_3$) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス ($s e c$ -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($\text{Zr ((CF}_3)_3 \text{ Si-Cp) (NHsBu)}_3$) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (ジ t -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($\text{Zr ((CF}_3)_3 \text{ Si-Cp) (NtBu}_2)_3$) であり;

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は (トリス (トリフルオロメチル) シリル) シクロペンタジエニルトリス (t -ブチルアミノ) ジルコニウム (IV) ($\text{Zr ((CF}_3)_3 \text{ Si-Cp) (NHtBu)}_3$) であり;

10

20

30

40

50

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（メトキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_3Si-Cp)(OMe)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（エトキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_3Si-Cp)(OEt)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-プロポキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_3Si-Cp)(OnPr)_3$ ）であり；

【0034】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（イソプロポキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_3Si-Cp)(OiPr)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（*t*-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_3Si-Cp)(OtBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（*sec*-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_3Si-Cp)(OsBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-ブトキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_3Si-Cp)(OnBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（トリス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（イソブトキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_3Si-Cp)(OiBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（ジメチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NMe_2)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（メチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NHMe)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（ジエチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NEt_2)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（エチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NHEt)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（エチルメチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NEtMe)_3$ ）であり；

【0035】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（*zn*-プロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NnPr_2)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（*n*-プロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NHnPr)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（ジイソプロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NiPr_2)_3$ ）であり；

10

20

30

40

50

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（イソプロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NH iPr)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ n -ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NnBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（ n -ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NHnBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（ジイソブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NiBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（イソブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NH iBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ $s e c$ -ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NsBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（ $s e c$ -ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NH sBu)_3$ ）であり；

【0036】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ t -ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NtBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（ t -ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(NH tBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（メトキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(OMe)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（エトキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(OEt)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（ n -プロポキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(OnPr)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（イソプロポキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(OiPr)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（ t -ブトキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(OtBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（ $s e c$ -ブトキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(OsBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シクロペンタジエニルトリス（ n -ブトキシ）ジルコニウム（IV）（ $Zr((CF_3)_2HSi-Cp)(OnBu)_3$ ）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（ビス（トリフルオロメチル）シリル）シク

10

20

30

40

50

ロペンタジエニルトリス（イソブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）₂H Si-Cp）（OiBu）₃）であり；

【0037】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジメチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NMe₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（メチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NHMe）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジエチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NEt₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（エチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NHEt）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（エチルメチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NEtMe）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ n -プロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NnPr₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ n -プロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NHnPr）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジイソプロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NiPr₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソプロピルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NHiPr）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジ n -ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NnBu₂）₃）であり；

【0038】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ n -ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NHnBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジイソブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NiBu₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NHiBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジsec-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NsBu₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（sec-ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NHsBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）

10

20

30

40

50

シクロペンタジエニルトリス（ジ t -ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NtBu₂）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ t -ブチルアミノ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（NHtBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（メトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（OMe）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（エトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（OEt）₃）であり；

【0039】

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ n -プロポキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（OnPr）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソプロポキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（OiPr）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ t -ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（OtBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ sec -ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（OsBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ n -ブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（OnBu）₃）であり；

・ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は（（トリフルオロメチル）ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（イソブトキシ）ジルコニウム（IV）（Zr（（CF₃）Me₂Si-Cp）（OiBu）₃）であり；

【0040】

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ95%w/w～およそ100%w/wの前駆体を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ98%w/w～およそ100%w/wの前駆体を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ99%w/w～およそ100%w/wの前駆体を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ5%w/w～およそ50%w/wの前駆体を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ5.0%w/wの不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wの不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ1.0%w/wの不純物を含み；

【0041】

・不純物は、ZrCp（OR¹⁰）₃；Zr（OR¹⁰）₄；ZrCp（NR₂）₃（ここで、各Rは独立して、H、C1-C5直鎖、分岐もしくは環式アルキル基、または、C1-C5直鎖、分岐もしくは環式フルオロアルキル基である）；Zr（NR₂）₄（ここで、各Rは独立して、H、C1-C5直鎖、分岐もしくは環式アルキル基、または、C

10

20

30

40

50

1-C5直鎖、分岐もしくは環式フルオロアルキル基である) ; アルコール ; アルキルアミン ; ジアルキルアミン ; アルキルイミン ; シクロペンタジエン ; ジシクロペンタジエン ; (シリル) シクロペンタジエン ; アルキルシラン ; 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 ; 塩化金属化合物 ; リチウム、ナトリウムもしくはカリウムアルキルアミノ ; リチウム、ナトリウムもしくはカリウムアルコキシ ; および、リチウム、ナトリウムもしくはカリウムシクロペンタジエニルを含み ;

【0042】

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのZrCp(OR¹⁰)₃不純物を含み ;

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのZr(OR¹⁰)₄不純物を含み ;

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのZrCp(NR₂)₃不純物(ここで、各Rは独立して、H、C1-C5直鎖、分岐もしくは環式アルキル基、または、C1-C5直鎖、分岐もしくは環式フルオロアルキル基である)を含み ;

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのZr(NR₂)₄不純物(ここで、各Rは独立して、H、C1-C5直鎖、分岐もしくは環式アルキル基、または、C1-C5直鎖、分岐もしくは環式フルオロアルキル基である)を含み ;

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのアルコール不純物を含み ;

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのアルキルアミン不純物を含み ;

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのアルキルイミン不純物を含み ;

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのシクロペンタジエン不純物を含み ;

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのジシクロペンタジエン不純物を含み ;

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wの(シリル)シクロペンタジエン不純物を含み ;

【0043】

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのアルキルシラン不純物を含み ;

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのTHF不純物を含み ;

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのエーテル不純物を含み ;

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのペンタン不純物を含み ;

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのシクロヘキサン不純物を含み ;

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのヘプタン不純物を含み ;

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのベンゼン不純物を含み ;

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのトルエン不純物を含み ;

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wの塩化金属化合物不純物を含み ;

10

20

30

40

50

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのリチウム、ナトリウムもしくはカリウムアルキルアミノ不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのリチウム、ナトリウムもしくはカリウムアルコキシ不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0.0%w/w～およそ2.0%w/wのリチウム、ナトリウムもしくはカリウムシクロペンタジエニル不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0ppbw～およそ1ppmwの金属不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0ppbw～およそ500ppbwの金属不純物を含み；

10

【0044】

・金属不純物は、アルミニウム（Al）、砒素（As）、バリウム（Ba）、ベリリウム（Be）、ビスマス（Bi）、カドミウム（Cd）、カルシウム（Ca）、クロム（Cr）、コバルト（Co）、銅（Cu）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）、インジウム（In）、鉄（Fe）、鉛（Pb）、リチウム（Li）、マグネシウム（Mg）、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）、ウランニウム（U）および亜鉛（Zn）を含み；

【0045】

20

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0ppbw～およそ500ppbwのAl不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0ppbw～およそ500ppbwのAs不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0ppbw～およそ500ppbwのBa不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0ppbw～およそ500ppbwのBe不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0ppbw～およそ500ppbwのBi不純物を含み；

30

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0ppbw～およそ500ppbwのCd不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0ppbw～およそ500ppbwのCa不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0ppbw～およそ500ppbwのCr不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0ppbw～およそ500ppbwのCo不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0ppbw～およそ500ppbwのCu不純物を含み；

40

【0046】

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0ppbw～およそ500ppbwのGa不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0ppbw～およそ500ppbwのGe不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0ppbw～およそ500ppbwのHf不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0ppbw～およそ500ppbwのZr不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0ppbw～およそ500ppbwのIn

50

不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0 p p b w～およそ5 0 0 p p b wのF e 不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0 p p b w～およそ5 0 0 p p b wのP b 不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0 p p b w～およそ5 0 0 p p b wのL i 不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0 p p b w～およそ5 0 0 p p b wのM g 不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0 p p b w～およそ5 0 0 p p b wのM n 不純物を含み； 10

【0 0 4 7】

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0 p p b w～およそ5 0 0 p p b wのW 不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0 p p b w～およそ5 0 0 p p b wのN i 不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0 p p b w～およそ5 0 0 p p b wのK 不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0 p p b w～およそ5 0 0 p p b wのN a 不純物を含み； 20

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0 p p b w～およそ5 0 0 p p b wのS r 不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0 p p b w～およそ5 0 0 p p b wのT h 不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0 p p b w～およそ5 0 0 p p b wのS n 不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0 p p b w～およそ5 0 0 p p b wのT i 不純物を含み；

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0 p p b w～およそ5 0 0 p p b wのU 不純物を含み；および 30

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、およそ0 p p b w～およそ5 0 0 p p b wのZ n 不純物を含む。

【0 0 4 8】

また、入口流路および出口流路を有すると共に、上記に開示されているジルコニウム含有膜形成組成物のいずれかを含有するキャニスタを備えるジルコニウム含有膜形成組成物送出デバイスが開示されている。本開示のデバイスは以下の態様の1つまたは複数を含み得る。

・ジルコニウム含有膜形成組成物は、1 0 p p m w未満の金属汚染物の合計濃度を有し；

・入口流路の端部はジルコニウム含有膜形成組成物の表面より上方に位置されており、かつ出口流路の端部はジルコニウム含有膜形成組成物の表面より下方に位置されており； 40

・入口流路の端部はジルコニウム含有膜形成組成物の表面より下方に位置されており、かつ出口流路の端部はジルコニウム含有膜形成組成物の表面より上方に位置されており；
ならびに

・さらに、ダイヤフラムバルブを入口および出口に備える。

【0 0 4 9】

また、ジルコニウム含有膜を基板上に堆積させるプロセスが開示されている。上記に開示されているジルコニウム含有膜形成組成物は、基板が中に入れられた反応器に導入される。前駆体の少なくとも一部が基板上に堆積してジルコニウム含有膜が形成される。本開 50

示のプロセスは、以下の態様の1種または複数種をさらに含み得る。

- ・反応体を反応器に導入；
- ・反応体をプラズマ処理；
- ・反応体を遠隔プラズマ処理；
- ・反応体をプラズマ処理せず；
- ・反応体は、 H_2 、 H_2CO 、 N_2H_4 、 NH_3 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 SiH_2Me_2 、 SiH_2Et_2 、 $N(SiH_3)_3$ 、これらの水素ラジカルおよびこれらの混合物からなる群から選択され；
- ・反応体は H_2 であり；
- ・反応体は NH_3 であり；
- ・反応体は、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 、これらの酸素ラジカルおよびこれらの混合物からなる群から選択され；
- ・反応体は、 O_3 、 $^1\Delta_g$ 一重項酸素、 $^1\Sigma_g^+$ 一重項酸素、 $^3\Sigma_g^-$ 三重項酸素またはこれらの組み合わせであり；
- ・反応体は H_2O であり；
- ・反応体は被プラズマ処理 O_2 であり；
- ・反応体は O_3 であり；
- ・反応体はジルコニウム含有前駆体であり；
- ・ジルコニウム含有前駆体は、 $ZrCp(NMe_2)_3$ 、 $Zr(MeCp)(NMe_2)_3$ 、 $Zr(EtCp)(NMe_2)_3$ 、 $Zr(iPrCp)(NMe_2)_3$ 、 $Zr(tBuCp)(NMe_2)_3$ 、 $Zr(Cp)(NMeEt)_3$ からなる群から選択され；
- ・ジルコニウム含有前駆体は $ZrCp(NMe_2)_3$ であり；
- ・反応器に導入する前にジルコニウム含有膜形成組成物およびジルコニウム含有前駆体を混合して混合物を形成；
- ・ジルコニウム含有膜形成組成物および反応体を反応器に同時に導入；
- ・反応器を化学蒸着用に構成；
- ・反応器をプラズマ促進化学蒸着用に構成；
- ・ジルコニウム含有膜形成組成物および反応体を順次にチャンバに導入；
- ・反応器を原子層堆積用に構成；
- ・反応器をプラズマ促進原子層堆積用に構成；
- ・反応器を空間原子層堆積用に構成；
- ・ジルコニウム含有膜は純粋なジルコニウム薄膜であり；
- ・純粋なジルコニウム膜は、およそ95原子%～およそ100原子%のZr濃度を有し；
- ・ジルコニウム含有膜はジルコニウムシリサイド(Zr_kSi_l (式中、kおよびlの各々は1以上6以下の範囲である整数である))であり；
- ・ジルコニウムシリサイドは $ZrSi_2$ であり；
- ・ジルコニウム含有膜は酸化ジルコニウム(Zr_mO_n (式中、mおよびnの各々は1以上6以下の範囲である整数である))であり；
- ・酸化ジルコニウムは ZrO_2 であり；
- ・ジルコニウム含有膜はケイ素ドープ酸化ジルコニウム($Zr_oSi_pO_q$) (式中、oおよびpの各々は0以上1以下の範囲である少数であり、ならびにqは1以上6以下の範囲である整数である)であり；
- ・ケイ素ドープ酸化ジルコニウムは $Zr(0.99\sim0.5)Si(0.5\sim0.01)O_2$ であり；
- ・ジルコニウム含有膜は窒化ジルコニウム(Zr_qN_r (式中、qおよびrの各々は1以上6以下の範囲である整数である))であり；ならびに
- ・窒化ジルコニウムは ZrN である。

【0050】

注記および命名

10

20

30

40

50

一定の略語、符号および用語が以下の説明および特許請求の範囲を通して用いられており、以下が含まれる。

【0051】

本明細書において用いられるところ、不定冠詞「a」または「an」は1つまたは複数を意味する。

【0052】

本明細書において用いられるところ、「およそ」または「約」または「ca.」（ラテン語「約（circa）」に由来）という用語は、記載されている値の±10%を意味する。

【0053】

本明細書において用いられるところ、「独立して」という用語は、R基に関する記載の文脈において用いられる場合、対象であるR基は、同一または異なる下付文字または上付文字を有する他のR基に対して独立して選択されるのみならず、同一のR基のいずれかの追加の種に対しても独立して選択されることを示すと理解されるべきである。例えば、式 $Zr(TMSCp)(NR^1R^2)_3$ において、3個の R^1 基は、必ずではないが、相互にまたは R^2 に対して同等であり得る。

【0054】

本明細書において用いられるところ、「アルキル基」という用語は、排他的に炭素および水素原子を含有する飽和官能基を指す。さらに、「アルキル基」という用語は、直鎖、分岐または環式アルキル基を指す。直鎖アルキル基の例としては、特に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。分岐アルキル基の例としては、特に限定されないが、*t*-ブチルが挙げられる。環式アルキル基の例としては、特に限定されないが、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0055】

本明細書において用いられるところ、略記「Me」はメチル基を指し；略記「Et」はエチル基を指し；略記「Pr」はプロピル基を指し；略記「nPr」は「ノルマル」または直鎖プロピル基を指し；略記「iPr」はイソプロピル基を指し；略記「Bu」はブチル基を指し；略記「nBu」は「ノルマル」または直鎖ブチル基を指し；略記「tBu」は1, 1-ジメチルエチルとしても知られている*t*-ブチル基を指し；略記「sBu」は1-メチルプロピルとしても知られている*sec*-ブチル基を指し；略記「iBu」は2-メチルプロピルとしても知られているイソブチル基を指し；略記「アミル」はアミルまたはペンチル基を指し；略記「tAmyl」は1, 1-ジメチルプロピルとしても知られている*t*-アミル基を指し；略記「Cp」はシクロペンタジエニルを指し；略記「Cp*」はペンタメチルシクロペンタジエニルを指し；略記「op」は（非環式）ペンタジエニルを指し；略記「TMSCp」はリガンド（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル $[Me_3SiCp]$ を指し；略記「TMSCpH」は分子（トリメチルシリル）シクロペンタジエン $[Me_3SiCpH]$ を指し；および、略記「DMSCp」はリガンド（ジメチルシリル）シクロペンタジエニル $[Me_2SiHCp]$ を指す。

【0056】

酸化ジルコニウムなどの堆積される膜または層は、その適切な化学量論（すなわち ZrO_2 ）に言及することなく、明細書および特許請求の範囲全体にわたって列挙されていることに注意されたい。これらの層は、純粋な（ Zr ）層、カーバイド（ ZrC_p ）層、窒化物（ Zr_kN_l ）層、酸化物（ Zr_nO_m ）層、または、これらの混合物（式中、 k 、 l 、 m 、 n 、 o および p は1以上6以下の範囲である）を含み得る。例えば、酸化ジルコニウムは、 Zr_kO_l （式中、 k および l は各々0.5～5の範囲である）である。より好ましくは、酸化ジルコニウムは ZrO_2 である。酸化物層は、異なる二元系または四元系酸化物層の混合物であり得る。例えば、酸化物層は、 $BaZrO_x$ 、 $HfZrO_x$ 、 $ZrYO_x$ 、 $ZrAlO_x$ 、 $ZrErO_x$ 、 $ZrLaO_x$ 、 $ZrDyO_x$ （式中、 x は1～6の範囲である）であり得る。酸化物層は、例えば ZrO_2/Al_2O_3 ナノールアミ

10

20

30

40

50

ネート (nanolaminates) などの異なる酸化物層のスタックであり得る。言及されている層はいずれも、ケイ素酸化物層、 Si_nO_m (式中、 n は0.5~1.5の範囲であり、かつ m は1.5~3.5の範囲である) をも含み得る。より好ましくは、酸化ケイ素層は SiO_2 または SiO_3 である。酸化ケイ素層は、Applied Materials, Inc. 製のBlack Diamond IIもしくはIII材料などの有機系または酸化ケイ素系低 k 誘電体材料などの、酸化ケイ素系誘電体材料であり得る。あるいは、いずれかの参照されているケイ素含有層は純粋なケイ素であり得る。いずれかのケイ素含有層はまた、B、C、P、Asおよび／またはGeなどのドーパントを含んでいてもよい。

【0057】

元素周期律表に係る元素の標準的な略語が本明細書において用いられている。元素がこれらの略語 (例えば、Mnはマンガンを指し、Siはケイ素を指し、Cは炭素を指す等) により称され得ることが理解されるべきである。

【0058】

本発明の性質および目的のさらなる理解のため、以下の発明を実施するための形態を添付の図面と併せて参照すべきである。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】図1は、本明細書に開示のジルコニウム含有膜形成組成物送出デバイスの一実施形態の側面図である。

【図2】図2は、本明細書に開示のジルコニウム含有膜形成組成物送出デバイスの第2の実施形態の側面図である。

【図3】図3は、 $\text{Zr}(\text{TMS Cp})(\text{NMe}_2)_3$ の ^1H NMRスペクトルである。

【図4】図4は、 $\text{Zr}(\text{DMSCp})(\text{NMe}_2)_3$ の ^1H NMRスペクトルである。

【図5】図5は、 $\text{Zr}(\text{TMS Cp})(\text{OiPr})_3$ の ^1H NMRスペクトルである。

【図6】図6は、 $\text{Zr}(\text{TMS Cp})(\text{NMe}_2)_3$ の温度上昇に伴う重量損失割合 (TGA) または示差温度 (DTA) を実証する熱重量分析 (TGA) / 示差熱分析 (DTA) グラフである。

【図7】図7は、 $\text{Zr}(\text{DMSCp})(\text{NMe}_2)_3$ の温度上昇に伴う重量損失割合 (TGA) または示差温度 (DTA) を実証するTGA / DTAグラフである。

【図8】図8は、 $\text{Zr}(\text{TMS Cp})(\text{OiPr})_3$ の温度上昇に伴う重量損失割合 (TGA) または示差温度 (DTA) を実証するTGA / DTAグラフである。

【図9】図9は、前駆体 $\text{Zr}(\text{TMS Cp})(\text{NMe}_2)_3$ を用いた場合における、温度に応じた酸化ジルコニウム薄膜のALD成長速度のグラフである。

【図10】図10は、前駆体 $\text{Zr}(\text{TMS Cp})(\text{NMe}_2)_3$ を用いた場合における、前駆体の導入時間に応じた酸化ジルコニウム薄膜のALD成長速度のグラフである。

【図11】図11は、前駆体 $\text{Zr}(\text{TMS Cp})(\text{NMe}_2)_3$ を用いた場合における、300℃で生成される膜のX線光電子分光 (XPS) 分析のグラフである。

【図12】図12は、前駆体 $\text{Zr}(\text{TMS Cp})(\text{NMe}_2)_3$ を用いた場合における、375℃で生成される膜のXPS分析のグラフである。

【図13】図13は、325℃で前駆体 $\text{Zr}(\text{TMS Cp})(\text{NMe}_2)_3$ を用いた場合における、1:10のアスペクト比パターンを有するウェハに堆積した膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図14】図14は、325℃で前駆体 $\text{Zr}(\text{TMS Cp})(\text{NMe}_2)_3$ を用いた場合における、1:40のアスペクト比パターンを有するウェハに堆積した膜のSEM写真である。

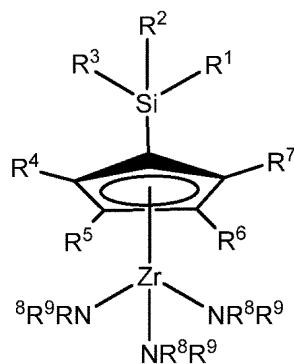
【発明を実施するための形態】

【0060】

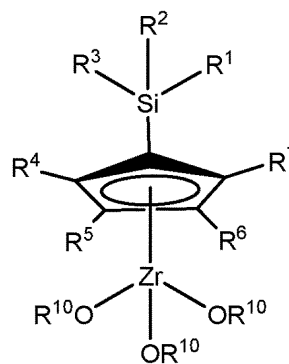
以下の式を有するケイ素およびジルコニウム含有前駆体を含むジルコニウム含有膜形成組成物が開示されている。

【0061】

【化4】



式I



式II

10

【0062】

式中、各 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、H；C1-C5直鎖、分岐もしくは環式アルキル基；または、C1-C5直鎖、分岐もしくは環式フルオロアルキル基から独立して選択される。 R^1 、 R^2 および R^3 は同等であっても異なっているもよい。 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は同等であっても異なっているもよい。各 R^8 および R^9 は同等であっても異なっているもよい。各 R^{10} は同等であっても異なっているもよい。

20

【0063】

小さなアルキル基ではケイ素およびジルコニウム含有前駆体の揮発度が高くなると共に融点が低くなり得るため、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 はHまたはMeであることが好ましい。小さなアルキル基ではケイ素およびジルコニウム含有前駆体の揮発度が高くなると共に融点が低くなり得るため、 R^8 および R^9 は、H、MeまたはEtであることが好ましい。小さなアルキル基（Me、Et）ではケイ素およびジルコニウム含有前駆体の揮発度が高くなり得ると共に、大きなアルキル基（iPr、tBu）ではケイ素およびジルコニウム含有前駆体の融点が低くなり得るため、 R^{10} は、Me、Et、iPrまたはtBuであることが好ましい。

30

【0064】

例示的な式Iのケイ素およびジルコニウム含有前駆体としては、これらに限定されないが、 $Zr(TMS-Cp)(NMe_2)_3$ 、 $Zr(TMS-Cp)(NHMe)_3$ 、 $Zr(TMS-Cp)(NEt_2)_3$ 、 $Zr(TMS-Cp)(NHEt)_3$ 、 $Zr(TMS-Cp)(NEtMe)_3$ 、 $Zr(TMS-Cp)(NnPr_2)_3$ 、 $Zr(TMS-Cp)(NHnPr)_3$ 、 $Zr(TMS-Cp)(NiPr_2)_3$ 、 $Zr(TMS-Cp)(NH iPr)_3$ 、 $Zr(TMS-Cp)(NnBu_2)_3$ 、 $Zr(TMS-Cp)(NHnBu)_3$ 、 $Zr(TMS-Cp)(NiBu_2)_3$ 、 $Zr(TMS-Cp)(NH iBu)_3$ 、 $Zr(TMS-Cp)(NsBu_2)_3$ 、 $Zr(TMS-Cp)(NHsBu)_3$ 、 $Zr(TMS-Cp)(NtBu_2)_3$ 、 $Zr(TMS-Cp)(NHtBu)_3$ 、 $Zr(DMS-Cp)(NMe_2)_3$ 、 $Zr(DMS-Cp)(NHMe)_3$ 、 $Zr(DMS-Cp)(NEt_2)_3$ 、 $Zr(DMS-Cp)(NHEt)_3$ 、 $Zr(DMS-Cp)(NEtMe)_3$ 、 $Zr(DMS-Cp)(NnPr_2)_3$ 、 $Zr(DMS-Cp)(NHnPr)_3$ 、 $Zr(DMS-Cp)(NiPr_2)_3$ 、 $Zr(DMS-Cp)(NH iPr)_3$ 、 $Zr(DMS-Cp)(NnBu_2)_3$ 、 $Zr(DMS-Cp)(NHnBu)_3$ 、 $Zr(DMS-Cp)(NiBu_2)_3$ 、 $Zr(DMS-Cp)(NH iBu)_3$ 、 $Zr(DMS-Cp)(NsBu_2)_3$ 、 $Zr(DMS-Cp)(NHsBu)_3$ 、 $Zr(DMS-Cp)(NtBu_2)_3$ 、 $Zr(DMS-Cp)(NHtBu)_3$ 、 $Zr(F_3Si-Cp)(NMe_2)_3$ 、 $Zr(F_3Si-Cp)(NHMe)_3$ 、

40

50

50

10

20

30

40

50

)₃、Zr((CF₃)₂HSi-Cp)(OnBu)₃、Zr((CF₃)₂HSi-Cp)(OiBu)₃、Zr((CF₃)Me₂Si-Cp)(OMe)₃、Zr((CF₃)Me₂Si-Cp)(OEt)₃、Zr((CF₃)Me₂Si-Cp)(OnPr)₃、Zr((CF₃)Me₂Si-Cp)(OiPr)₃、Zr((CF₃)Me₂Si-Cp)(OtBu)₃、Zr((CF₃)Me₂Si-Cp)(OsBu)₃、Zr((CF₃)Me₂Si-Cp)(OnBu)₃、またはZr((CF₃)Me₂Si-Cp)(OiBu)₃が挙げられる。

【0066】

好ましくは、ケイ素およびジルコニウム含有前駆体は、大気熱重量分析における気化の結果、最終的に残る残渣が少量であることから、(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジメチルアミノ)ジルコニウム(IV)である(実施例1を参照のこと)。残渣の量が少ないことを実証する、実施例3における(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(イソプロポキシ)ジルコニウム(IV)に係るTGAの結果もまた蒸着への適用に有望である。

【0067】

本開示のジルコニウム含有膜形成組成物は、対応するテトラキス(アミノ)ジルコニウム(IV)または対応するテトラキス(アルコキシ)ジルコニウム(IV)と、対応する(シリル)シクロペンタジエンとを、トルエン、THFまたはエーテルなどの好適な溶剤中で反応させることにより合成され得る。(シリル)シクロペンタジエンは、典型的には、Catal Lett(2011)141:1625-1634に記載の手法に従って調製される。あるいは、本開示の(シリル)シクロペンタジエニルトリス(アルコキシ)ジルコニウム含有膜形成組成物は、トルエン、THFまたはエーテルなどの好適な溶剤中における、3当量の対応するアルコールによる、対応する(シリル)シクロペンタジエニルトリス(アミノ)ジルコニウム含有化合物のアルコールシスにより合成され得る。しかしながら、本合成プロセスにおいてアルコールが過剰量である場合には、Zr(NR₂)₄またはZr(OR)₄などの未反応の反応体、およびシクロペンタジエニルトリス(アルコキシ)ジルコニウムまたはシクロペンタジエニルトリス(アミノ)ジルコニウムといった無置換のシクロペンタジエニル反応生成物などの不要な反応副生成物がもたらされてしまう場合がある。さらなる詳細を含む例示的な合成方法が以下の実施例において提供されている。

【0068】

本開示のジルコニウム含有膜形成組成物の純度は、およそ95%w/w〜およそ100%w/wの範囲、好ましくは98%w/w超、より好ましくは99%w/w超である。純度は、¹H NMRまたはガスもしくは液体クロマトグラフィーにより質量分光測定で測定され得ることを当業者は認識するであろう。本開示のジルコニウム含有膜形成組成物は、以下の不純物のいずれかを含むし得る：ZrCp(OR¹⁰)₃；Zr(OR¹⁰)₄；ZrCp(NR₂)₃(ここで、各Rは独立して、H、C1-C5直鎖、分岐もしくは環式アルキル基、または、C1-C5直鎖、分岐もしくは環式フルオロアルキル基である)；Zr(NR₂)₄(ここで、各Rは独立して、H、C1-C5直鎖、分岐もしくは環式アルキル基、または、C1-C5直鎖、分岐もしくは環式フルオロアルキル基である)；シクロペンタジエン；(シリル)シクロペンタジエン；ジシクロペンタジエン；アルキルシラン；*t*-ブチルアミンなどのアルキルアミン；ジメチルアミンなどのジアルキルアミン；アルキルイミン；イソプロピルアルコールまたは*t*-ブチルアルコールなどのアルコール；THF；エーテル；ペンタン；シクロヘキサン；ヘプタン；トルエン；ベンゼン；塩化金属化合物；リチウム、ナトリウムもしくはカリウムアルコキシ；リチウム、ナトリウムもしくはカリウムアルキルアミノ；または、リチウム、カリウムもしくはナトリウムシクロペンタジエニル。これらの不純物の総量は、5%w/w未満、好ましくは2%w/w未満、より好ましくは1%w/w未満である。組成物は、再結晶化、昇華、蒸留、および/または、4A分子ふるいなどの好適な吸着媒にガスもしくは液体を通過させることにより精製し得る。

【0069】

本開示のジルコニウム含有膜形成組成物の精製はまた、0 p p b w（十億分率重量）～1 p p m w（百万分率重量）レベル、好ましくは0～500 p p b wで金属不純物をもたらし得る。これらの金属不純物としては、これらに限定されないが、アルミニウム（A l）、砒素（A s）、バリウム（B a）、ベリリウム（B e）、ビスマス（B i）、カドミウム（C d）、カルシウム（C a）、クロム（C r）、コバルト（C o）、銅（C u）、ガリウム（G a）、ゲルマニウム（G e）、ハフニウム（H f）、ジルコニウム（Z r）、インジウム（I n）、鉄（F e）、鉛（P b）、リチウム（L i）、マグネシウム（M g）、マンガン（M n）、タングステン（W）、ニッケル（N i）、カリウム（K）、ナトリウム（N a）、ストロンチウム（S r）、トリウム（T h）、スズ（S n）、チタン（T i）、ウランウム（U）、バナジウム（V）および亜鉛（Z n）が挙げられる。

10

【0070】

ジルコニウム含有膜形成組成物は、本開示のジルコニウム含有膜形成組成物送出デバイスによって半導体処理ツールに送り出され得る。図1および図2は、本開示の送出デバイス1の2種の非限定的な実施形態を示す。

【0071】

図1はジルコニウム含有膜形成組成物送出デバイス1の一実施形態の側面図である。図1において、本開示のジルコニウム含有膜形成組成物10は、入口流路30および出口流路40の2つの流路を有する容器20中に含まれている。前駆体の技術分野における当業者は、容器20、入口流路30および出口流路40は、高温および高圧下でのガス形態のジルコニウム含有膜形成組成物10の漏出が防止されるよう製造されていることを認識するであろう。

20

【0072】

送出デバイス1は、密閉されていると共に、材料のわずかな量の漏れも許容しないバルブ35／45を備えている必要がある。好適なバルブ35／45としては、スプリングロード型または手動式（t i e d）ダイヤフラムバルブが挙げられる。バルブ35／45は、流量制限オリフィス（R F O）をさらに備えていてもよい。送出デバイス1は、ガスマニホールド（図示せず）に接続されていてもよく、また、筐体（図示せず）中であってもよい。ガスマニホールドは、残存するZ r含有膜形成組成物が反応しないように、送出デバイス1を交換する際に空気に露出され得る配管における安全な排気およびパージが可能であるべきである。筐体は、材料の放出または反応が生じた場合における火災を防ぐためにセンサーおよび防火能を備えていてもよい。ガスマニホールドはまた、遮断弁、真空発生装置を備えていてもよく、少なくともパージガスの導入が可能であってもよい。

30

【0073】

送出デバイス1は、上記に開示されているガスキャビネットなどの半導体処理ツールの他の構成要素にバルブ35および45を介して流体が流過可能に接続されている。容器20、入口流路30、バルブ35、出口流路40およびバルブ45は316 L E Pまたは304ステンレス鋼製であることが好ましい。しかしながら、他の非反応性材料もまた本明細書における教示において使用し得ること、およびいずれかの腐食性のジルコニウム含有膜形成組成物10では、H a s t e l l o yまたはI n c o n e lなどのより耐食性の材料を使用することが要求され得ることを当業者は認識するであろう。

40

【0074】

図1において、入口流路30の端部31はジルコニウム含有膜形成組成物10の表面より上方に位置されており、一方で、出口流路40の端部41はジルコニウム含有膜形成組成物10の表面より下方に位置されている。本実施形態において、ジルコニウム含有膜形成組成物10は液体形態であることが好ましい。特にこれらに限定されないが、窒素、アルゴン、ヘリウムおよびこれらの混合物を含む不活性ガスを入口流路30に導入し得る。不活性ガスによって、液体ジルコニウム含有膜形成組成物10が出口流路40を通じて半導体処理ツール（図示せず）における構成要素に強制的に移動するよう、送出デバイス20が加圧される。半導体処理ツールは、修復されるべきウェハが配置され、気相中で処理

50

が行われるチャンバに蒸気を送出するために、ヘリウム、アルゴン、窒素もしくはこれらの混合物などのキャリアガスの使用を伴ってまたは伴わずに、液体ジルコニウム含有膜形成組成物10を蒸気に気化させる気化器を備えていてもよい。あるいは、液体ジルコニウム含有膜形成組成物10は、ジェットまたはエアロゾルとしてウェハの表面に直接送出手でもよい。

【0075】

図2は、ジルコニウム含有膜形成組成物送出デバイス1の第2の実施形態の側面図である。図2において、入口流路30の端部31はジルコニウム含有膜形成組成物10の表面より下方に位置されており、一方で出口流路40の端部41はジルコニウム含有膜形成組成物10の表面よりも上方に位置されている。また、図2は、ジルコニウム含有膜形成組成物10の温度を上昇させ得る任意選択の加熱素子25を含む。本実施形態において、ジルコニウム含有膜形成組成物10は固体または液体形態であり得る。特にこれらに限定されないが、窒素、アルゴン、ヘリウムおよびこれらの混合物を含む不活性ガスが入口流路30に導入される。不活性ガスはジルコニウム含有膜形成組成物10に通気され、不活性ガスと気化されたジルコニウム含有膜形成組成物10との混合物を出口流路40、半導体処理ツールにおける構成要素に運ぶ。

【0076】

図1および図2は共にバルブ35および45を含む。バルブ35および45は、それぞれ流路30および40を通る流れを許容する開または閉位置に位置され得ることを当業者は認識するであろう。ジルコニウム含有膜形成組成物10が蒸気形態である場合、または、固体／液体相の上方に十分な蒸気圧が存在する場合には、図1もしくは図2中の送出デバイス1のいずれか、または、存在するいずれかの固体もしくは液体の表面の上方に終端を有する単一の流路を備えるよりシンプルな送出デバイスを使用し得る。この場合、ジルコニウム含有膜形成組成物10は、単にバルブ45を開けることにより蒸気形態で流路40を介して送出手される。送出デバイス1は、例えば任意選択の加熱素子25を使用することにより、ジルコニウム含有膜形成組成物10を蒸気形態で送出手するための十分な蒸気圧を達成する好適な温度で維持されてもよい。

【0077】

図1および図2においてジルコニウム含有膜形成組成物送出デバイス1に係る2種の実施形態が開示されているが、本明細書における開示を逸脱することなく、入口流路30および出口流路40は共にジルコニウム含有膜形成組成物10の表面11の上方または下方に位置していてもよいことを当業者は認識するであろう。さらに、入口流路30は充填ポートであってもよい。最後に、本明細書における教示を逸脱することなく、本開示のジルコニウム含有膜形成組成物は、国際公開第2006/059187号パンフレット(Jurcick et al.)に開示されているアンプルなどの他の送出デバイスを用いて半導体処理ツールに送出手されてもよいことを当業者は認識するであろう。

【0078】

また、蒸着プロセスを用いて基板上にジルコニウム含有層を形成する方法が開示されている。この方法は、半導体、光起電力、LCD-TFTまたはフラットパネル型デバイスの製造に有用であり得る。本開示のジルコニウム含有膜形成組成物は、当業者に公知である任意の堆積方法を用いてジルコニウム含有薄膜を堆積するために用いられ得る。

【0079】

好適な堆積方法の例としては、特に限定されないが、化学蒸着(CVD)または原子層堆積(ALD)が挙げられる。例示的なCVD法としては、熱CVD、プラズマ促進CVD(PECVD)、パルスCVD(PCVD)、低圧CVD(LPCVD)、準常圧CVD(SACVD)、大気圧CVD(APCVD)、熱線CVD(HWCVD、熱線が堆積プロセスのためのエネルギー源とされる触媒CVDとしても知られている)、ラジカル取り込み型CVD(radicals incorporated CVD)およびこれらの組み合わせが挙げられる。例示的なALD方法としては、熱ALD、プラズマ促進ALD(PEALD)、空間分離ALD、熱線ALD(HWALD)、ラジカル取り込み型A

LD (radicals incorporated ALD) およびこれらの組み合わせが挙げられる。超臨界流体堆積法もまた用いられ得る。堆積法は、好適なステップカバレッジおよび膜厚制御を達成するためにALD、PE-ALDまたは空間ALDであることが好ましい。

【0080】

ZrO₂の立方晶/正方結晶相が、異なるZrO₂結晶形態(立方晶、正方結晶、アモルファス、単斜晶、斜方晶、およびこれらの組み合わせが利用可能な結晶相である)のうち誘電率がもっとも高いものである。Siなどのイオン半径が小さい4価のドーパントのドープレベル(3~12%)が、正方晶ジルコニア相の安定化に最も効率的であると実験的に報告されている。正方晶ZrO₂構造においてZr原子がSiによって置き換えることで、Si-O結合が、SiO₂におけるものと同様の長さに短くなる。従って、ZrO₂は、酸化物の「親和的」な局所的環境に容易に組み込まれるSiに対する優れたホストである(J. Appl. Phys. 106, 024107, 2009)。Siは4価であり、従って、O空格子点を導入することなく格子中のZrを置き換えることが利点である。実施例4において示されている予備的なR&Dテスト結果では、Zr(Me₃SiCp)(NMe₂)₃を用いた堆積で不純物による汚染をほとんど伴うことなく20原子%未満のSiがもたらされていることが示されており、これは、酸化ジルコニウム膜の所望の結晶相を堆積可能とするためにこれらの前駆体が有望であることを実証するものである。

【0081】

本出願人らは、Zr単独またはZrおよびSiの両方をジルコニウム含有層において堆積させ得るよう、蒸着プロセス条件を制御し得ると考えている。例えば、いくらかの寄生CVDが示されるようなALDパラメータの調節は、有限量のSiをZrO₂層に堆積させるのに有用であり得る。あるいは、ZrO₂膜中のケイ素含有量は、本開示のジルコニウム含有膜形成組成物を用いる(Zr、Si)O₂膜の堆積および他のジルコニウム含有前駆体を用いるZrO₂の堆積を変更することによって制御し得る。例えば、ZrCp(NMe₂)₃、Zr(MeCp)(NMe₂)₃またはZr(EtCp)(NMe₂)₃は、純粋なZrO₂膜を得るためのZr含有前駆体とされ得る。換言すると、ジルコニウム含有膜形成組成物を用いるxサブサイクルの(Zr、Si)O₂堆積と、ZrCp(NMe₂)₃などのジルコニウム含有前駆体と用いるyサブサイクルの純粋なZrO₂堆積とを交互に行い得る。xサブサイクルの(Zr、Si)O₂とyサブサイクルの純粋なZrO₂とから構成されるスーパーサイクルを繰り返して所望の厚さの(Zr、Si)O₂膜を達成し得、ここで、xおよびyは1以上20以下の範囲である整数である。ZrおよびSi含有量は、xおよびyを調節することにより制御し得る。

【0082】

あるいは、ZrO₂膜中のケイ素含有量は、本開示のジルコニウム含有膜形成組成物およびジルコニウム含有前駆体の両方を含有する混合物を用いて(Zr、Si)O₂膜を堆積させることにより制御し得る。例えば、ZrCp(NMe₂)₃、Zr(MeCp)(NMe₂)₃、Zr(EtCp)(NMe₂)₃、Zr(iPrCp)(NMe₂)₃またはZr(tBuCp)(NMe₂)₃はZr含有前駆体とされ得る。ZrおよびSi含有量は、混合物中のジルコニウム含有膜形成組成物とジルコニウム含有前駆体との比率を調節することにより制御し得る。

【0083】

本開示のジルコニウム含有膜形成組成物は、そのままの形態で、または、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、デカンもしくはドデカンなどの好適な溶剤とのブレンドで供給され得る。本開示の組成物は溶剤中に様々な濃度で存在し得る。

【0084】

そのままもしくはブレンドしたジルコニウム含有膜形成組成物は、チューブおよび/またはフローメータなどの従来の手段により蒸気形態で反応器に導入される。蒸気形態の組成物は、そのまま、もしくは、ブレンドした組成物を直接気化、蒸留、ダイレクトリキッドインジェクションなどの従来の気化ステップを介して気化することにより、または、通

気により、または、国際公開第2009/087609号パンフレット(Xu et al.)に開示されているものなどの昇華器を用いることにより生成し得る。そのままもしくはブレンドした組成物を液体状態で気化器に供給してもよく、その中で、反応器に導入される前に気化される。あるいは、そのままもしくはブレンドした組成物は、キャリアガスを組成物を含有する容器に通すことにより、または、キャリアガスを組成物中に通気させることにより気化してもよい。キャリアガスとしては、特に限定されないが、Ar、He、N₂、およびこれらの混合物が挙げられ得る。キャリアガスを通気させることで、そのまましくはブレンドした組成物中に存在する溶解酸素も除去し得る。次いで、キャリアガスおよび組成物が反応器に蒸気として導入される。

【0085】

必要に応じて、開示の組成物の容器を、組成物が液体相であるが十分な蒸気圧を有することとなる温度に加熱してもよい。この容器は、例えば、およそ0℃～およそ150℃の範囲内の温度で維持されればよい。当業者は、容器の温度を公知の様式で調節して気化される組成物の量を制御し得ることを認識している。

【0086】

反応器は、特に限定されないが、パラレルプレートタイプ反応器、コールドウォールタイプ反応器、ホットウォールタイプ反応器、シングルウェハ反応器、マルチウェハ反応器(すなわち、バッチ反応器)、または、前駆体を反応させて層を形成するのに好適な条件下における他のタイプの堆積システムなどの堆積法が中で行われる任意の筐体またはデバイス中のチャンバであり得る。

【0087】

一般に、反応器は、薄膜が上に堆積されることとなる基板を含有する。基板は一般に、プロセスが実施される材料と定義される。基板は、半導体、光起電力、フラットパネルまたはLCD-TFTデバイスの製造において用いられる任意の好適な基板であり得る。好適な基板の例としては、ケイ素、シリカ、ガラスまたはGaAsウェハなどのウェハが挙げられる。ウェハは、以前の製造ステップで堆積された異なる材料の1つまたは複数の層を有していてもよい。例えば、ウェハは、ケイ素層(結晶性、アモルファス、多孔性等)、酸化ケイ素層、窒化ケイ素層、ケイ素酸化窒化物層、炭素ドーパド酸化ケイ素(SiCOH)層、または、これらの組み合わせを含んでもよい。追加して、これらのウェハは、銅層、タングステン層または貴金属層(例えば、白金、パラジウム、ロジウムまたは金)を含んでもよい。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また用いられ得る。これらの層は平坦であってもパターン化されていてもよい。

【0088】

本開示のプロセスでは、ウェハ上に直接、または、ウェハの最上部における1つもしくは2つ以上の層(基板からのパターン化層である場合)上に直接Zr含有層を堆積し得る。基板は、パターン化されてアスペクト比が高いビアまたはトレンチを含んでもよい。例えば、およそ20:1～およそ100:1の範囲のアスペクト比を有する貫通ケイ素ビア(TSV)に、ZrO₂などのコンフォーマルなZr含有膜を任意のALD技術を用いて堆積し得る。さらに、本明細書において用いられている「膜」または「層」という用語は、表面上に積層されているか分布されているいくつかの材料の厚みを指し、この表面はトレンチまたはラインであり得ることを当業者は認識するであろう。明細書および特許請求の範囲の全体を通して、ウェハおよびその上のいずれかの付随する層は基板と称される。例えば、ZrO₂膜をスズ基板上に堆積し得る。その後の処理において、スズ層をZrO₂層上に堆積して、DRAMコンデンサとして用いられるスズ/ZrO₂/スズスタックを形成し得る。

【0089】

反応器中の温度および圧力は蒸着に好適な条件で保持される。換言すると、気化された組成物をチャンバ中に導入した後は、チャンバ中の条件は、前駆体の少なくとも一部が基板上に堆積してジルコニウム含有膜を形成するようなものとされる。例えば、反応器中の

10

20

30

40

50

圧力は、堆積パラメータに係る要求に応じて、約 1 Pa ～約 10^5 Pa 、より好ましくは約 25 Pa ～約 10^3 Pa で保持され得る。同様に、反応器中の温度は、約 100°C ～約 500°C 、好ましくは約 150°C ～約 400°C に保持され得る。「前駆体の少なくとも一部を堆積する」とは、本開示の Zr 含有膜形成組成物中の前駆体のいくらかまたはすべてが、単独でまたは反応体による補助を伴って、基板と反応するかまたは基板に付着することを意味することを当業者は認識するであろう。

【0090】

反応器の温度は、基板ホルダの温度を制御することにより、または、反応器の壁の温度を制御することにより制御し得る。基板の加熱に用いられるデバイスは技術分野において公知である。反応器の壁は、所望の膜を、十分な成長速度、ならびに所望の物理的状态および組成で得るために十分な温度に加熱される。反応器の壁を加熱し得る非限定的で例示的な温度範囲はおよそ 100°C ～およそ 500°C を含む。プラズマ堆積プロセスを利用する場合、堆積温度はおよそ 150°C ～およそ 400°C の範囲であり得る。あるいは、熱プロセスを行う場合、堆積温度はおよそ 200°C ～およそ 500°C の範囲であり得る。

【0091】

本開示の前駆体に追加して、反応体もまた反応器に導入され得る。反応体は、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 などの酸化性ガス、 $\text{O}\cdot$ または $\text{OH}\cdot$ などの酸素含有ラジカル、 NO 、 NO_2 、カルボン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸およびこれらの混合物であり得る。 O_2 は、 $^1\Delta_g$ 一重項酸素、 $^1\Sigma_g^+$ 一重項酸素、従来の $^3\Sigma_g^-$ 三重項酸素、または、これらの組み合わせを含み得る。より高エネルギー状態の O_2 は、伊藤らによって特開 2012/087025 号公報に開示されているものなどの電気放電、光増感剤の照射を用いて、または、Velasquez-Garcia et al. (J Microelectromechanical Systems Vol. 16, No. 6, December 2007) によって開示されているものなどの MEMS チップにより生成され得る。本出願人らは、一重項酸素と三重項酸素および／またはオゾンとの混合物が、高エネルギー状態の O_2 の寿命が短いために下位の基板に損傷を与えることがなく、好適な反応性をもたらし得ると考えている。あるいは、酸化性ガスは、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 $\text{O}\cdot$ または $\text{OH}\cdot$ などのその酸素含有ラジカル、およびこれらの混合物からなる群から選択される。

【0092】

あるいは、反応体は、 H_2 、 H_2CO 、 NH_3 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)\text{SiH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiH}_3$ 、フェニルシラン、 N_2H_4 、 $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}_2$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{SiMe}_3)_2\text{NH}$ 、 $(\text{CH}_3)\text{HNNH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 、フェニルヒドラジン、N 含有分子、 B_2H_6 、9-ボラビシクロ[3, 3, 1]ノナン、ジヒドロベンゼンフラン、ピラゾリン、トリメチルアルミニウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、これらのラジカル種、およびこれらの混合物などの還元ガスであり得る。好ましくは、還元ガスは、 H_2 、 NH_3 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 SiH_2Me_2 、 SiH_2Et_2 、 $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ 、これらの水素ラジカル、または、これらの混合物である。

【0093】

反応体は、反応体をそのラジカル形態に分解するためにプラズマで処理し得る。 N_2 もまた、プラズマで処理した場合に還元ガスとして利用し得る。例えば、プラズマは、約 50 W ～約 500 W 、好ましくは約 100 W ～約 400 W の範囲の電力で発生し得る。プラズマは、反応器自体の中で発生しても、その中に存在していてもよい。あるいは、プラズマは、一般に、反応器から離れた場所、例えば、離して位置されたプラズマシステムにおいて発生され得る。このようなプラズマ処理に好適な方法および装置を当業者は認識するであろう。

【0094】

例えば反応体は、反応チャンバ内でプラズマを発生するダイレクトプラズマ反応器に導

10

20

30

40

50

入されて、反応チャンバ中において被プラズマ処理反応体をもたらしてもよい。例示的なダイレクトプラズマ反応器としては、Trion Technologiesにより生産されるTitan (商標) PECVD Systemが挙げられる。反応体はプラズマ処理に先行して反応チャンバ内に導入され保持され得る。あるいは、プラズマ処理は反応体の導入と同時に進めてもよい。in-situプラズマは典型的には、シャワーヘッドと基板ホルダとの間に発生される13.56 MHz RF融合結合プラズマである。基板またはシャワーヘッドは、陽イオン衝撃が生じるかどうかに応じて電源に接続された電極であり得る。in-situプラズマ発生器において典型的に印加される電力はおよそ30 W～およそ1000 Wである。好ましくは、およそ30 W～およそ600 Wの電力が本開示の方法において用いられる。より好ましくは、電力は、およそ100 W～およそ500 Wの範囲である。in-situプラズマを用いる反応体の電離は、典型的には、同一の電力入力に係る遠隔プラズマ源を用いて達成されるものよりも少なく、従って、反応体電離においては、プラズマによって容易に損傷を受ける基板上へのジルコニウム含有膜の堆積に有益であり得る遠隔プラズマシステムほど効率的ではない。

【0095】

あるいは、被プラズマ処理反応体は反応チャンバの外では生成されてもよい。MKS Instruments製のASTRONi (登録商標) 反応性ガス発生器を用いて反応チャンバに流す前に反応体を処理してもよい。2.45 GHz、7 kWプラズマ電力、およびおよそ0.5 Torr～およそ10 Torrの範囲の圧力で操作することで、反応体O₂を2つのO・ラジカルに分解し得る。好ましくは、遠隔プラズマを約1 kW～約10 kW、より好ましくは約2.5 kW～約7.5 kWの範囲の電力で発生し得る。

【0096】

チャンバ中の蒸着条件によって、本開示の前駆体と反応体とを反応させて、基板上にジルコニウム含有膜を形成させる。いくつかの実施形態において、本出願人は、反応体をプラズマ処理することで、本開示の前駆体との反応に必要なとされるエネルギーを有する反応体が得られ得ると考えている。

【0097】

どのようなタイプの膜の堆積が所望されるかに応じて、追加の前駆体化合物を反応器に導入してもよい。追加の前駆体を用いることで同一の(すなわち、Zr)または追加の元素をジルコニウム含有膜に提供し得る。追加の元素としては、ハフニウム、ニオブウム、タンタル、ランタノイド(イットリウム、エルビウム、ジスプロシウム、ガドリニウム、プラセオジウム、セリウム、ランタン、イットリウム)、ゲルマニウム、ケイ素、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ビスマス、鉛、マグネシウム、アルミニウム、または、これらの混合物が挙げられ得る。追加の前駆体を利用される場合、基板上に堆積されて得られる膜は、ジルコニウムを少なくとも1種の追加の元素との組み合わせで含有していてもよい。

【0098】

ジルコニウム含有膜形成組成物および反応体は、同時に(化学蒸着)、順次に(原子層堆積)、または、異なるこれらの組み合わせで反応器に導入され得る。反応器は、組成物の導入と、反応体の導入との間に不活性ガスでパージし得る。あるいは、反応体および組成物を一緒に混合して、反応体/組成物混合物を形成し、次いで、混合物形態で反応器に導入してもよい。他の例は、反応体を連続的に導入し、およびジルコニウム含有膜形成組成物をパルスで導入するものである(パルス化学蒸着)。

【0099】

気化した組成物および反応体は、順次または同時にパルス(例えばパルスCVD)で反応器に導入され得る。組成物の各パルスは、約0.01秒間～約10秒間、あるいは約0.3秒間～約3秒間、あるいは約0.5秒間～約2秒間範囲の時間継続され得る。他の実施形態においては、反応体もまた、反応器にパルスで導入され得る。このような実施形態において、各ガスのパルスは、約0.01秒間～約10秒間、あるいは約0.3秒間～約3秒間、あるいは約0.5秒間～約2秒間の範囲の時間継続され得る。他の代替例におい

ては、下方で複数枚のウェハを保持するサセプタが回転しているシャワーヘッドから、気化した組成物および1種または複数種の反応体を同時に噴霧してもよい（空間ALD）。

【0100】

特定のプロセスパラメータに応じて、堆積は様々な長さの時間をかけて行われ得る。一般に、堆積は、必要な特性を有する膜を形成するために所望されるか、または、必要とされる長さの時間で継続が許容され得る。典型的な薄膜厚は、特定の堆積プロセスに応じて数オングストローム～数百ミクロンで様々であり得る。堆積プロセスはまた、所望される膜厚を達成するために必要とされる多くの回数で行われ得る。

【0101】

第1の非限定的で例示的なCVDタイププロセスにおいて、本開示のジルコニウム含有膜形成組成物の気相および反応体は、同時に反応器に導入される。これら2つが反応して、得られるジルコニウム含有薄膜が形成される。この例示的なCVDプロセスにおける反応体がプラズマで処理される場合、例示的なCVDプロセスは例示的なPECVDプロセスとなる。反応体は、チャンバへ導入する前またはその後にプラズマで処理し得る。

10

【0102】

第1の非限定的で例示的なALDタイププロセスにおいては、本開示のジルコニウム含有膜形成組成物の気相を反応器に導入し、その中で、好適な基板と接触させる。次いで、反応器をパージおよび／または排気することにより、過剰量の組成物を反応器から除去してもよい。反応体（例えば、 H_2 ）を反応器に導入し、その中で、物理－または化学－吸着前駆体と自己制御的に反応させる。過剰量の反応体はすべて、反応器をパージおよび／または排気することにより、反応器から除去する。所望の膜がジルコニウム膜である場合には、この2ステッププロセスにより所望の膜厚を達成し得るか、または、この2ステッププロセスに必要な厚さを有する膜が得られるまで繰り返し得る。

20

【0103】

あるいは、所望の膜がジルコニウムおよび第2の元素を含有する場合、上記の2ステッププロセスに続いて、追加の前駆体化合物の蒸気を反応器に導入してもよい。追加の前駆体化合物は、堆積されているジルコニウム膜の性質に基づいて選択されることとなる。反応器に導入した後、追加の前駆体化合物は基板と接触する。過剰量の前駆体化合物は、反応器をパージおよび／または排気することにより、反応器から除去する。再度、反応体を反応器に導入して、物理－または化学－吸着前駆体化合物と反応させ得る。過剰量の反応体ガスは、反応器をパージおよび／または排気することにより、反応器から除去する。所望の膜厚が達成されたら、プロセスを終了し得る。しかしながら、より厚い膜が所望される場合、4ステッププロセス全体を繰り返してもよい。ジルコニウム含有膜形成組成物の供給量を変更することにより、追加の前駆体化合物および反応体、所望の組成物および厚さの膜を堆積することが可能である。

30

【0104】

この例示的なALDプロセスにおける反応体をプラズマで処理する場合、例示的なALDプロセスは例示的なPEALDプロセスとなる。反応体は、チャンバへ導入する前またはその後にプラズマで処理し得る。

【0105】

40

第2の非限定的で例示的なALDタイププロセスにおいては、例えば（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジメチルアミノ）ジルコニウム（IV）といった本開示のZr含有膜形成組成物の1種の気相を反応器に導入し、その中でスズ基板と接触させる。次いで、反応器をパージおよび／または排気することにより、過剰量のZr含有膜形成組成物を反応器から除去してもよい。反応体（例えば、 O_3 ）を反応器に導入し、その中で、物理－または化学－吸着前駆体と自己制御的に反応させて、 ZrO_2 または（Zr、Si） O_2 膜を形成する。過剰量の反応体はすべて、反応器をパージおよび／または排気することにより、反応器から除去する。これらの2つのステップを、 ZrO_2 または（Zr、Si） O_2 膜が所望の厚さとなるまで繰り返し得る。次いで、スズ層を ZrO_2 または（Zr、Si） O_2 層の上に堆積し得る。得られるスズ／ ZrO_2 ／スズまたは

50

スズ／(Zr、Si)O₂／スズスタックは、DRAMコンデンサにおいて用いられ得る。

【0106】

第3の非限定的で例示的なALDタイププロセスにおいては、例えば(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジメチルアミノ)ジルコニウム(IV)といった本開示のZr含有膜形成組成物の1種の気相を第1のステップにおいて反応器に導入し、その中で、スズ基板と接触させる。次いで、反応器をパージおよび／または排気することにより、過剰量のZr含有膜形成組成物を反応器から除去してもよい。反応体(例えば、O₃)を反応器に導入し、その中で、化学—または物理—吸着前駆体と自己制御式に反応させて、(Zr、Si)O₂膜を形成する。過剰量の反応体はすべて、反応器をパージおよび／または排気することにより、反応器から除去する。これらの2つのステップをサブサイクルとみなし、x回繰り返すことで所望の厚さの(Zr、Si)O₂膜を達成してもよい。

10

【0107】

第2のステップにおいては、例えば(メチル)シクロペンタジエニルトリス(ジメチルアミノ)ジルコニウム(IV)または(エチル)シクロペンタジエニルトリス(ジメチルアミノ)ジルコニウム(IV)といったZr含有前駆体の気相を同じ反応器に導入する。次いで、反応器をパージおよび／または排気することにより、過剰量のZr含有前駆体を反応器から除去してもよい。反応体(例えば、O₃)を反応器に導入し、その中で、化学—または物理—吸着Zr含有前駆体と自己制御式に反応させて、ZrO₂膜を形成する。過剰量の反応体はすべて、反応器をパージおよび／または排気することにより、反応器から除去する。これらの2つのステップをサブサイクルとみなし、y回繰り返すことで所望の厚さの純粋なZrO₂膜を達成してもよい。xサブサイクルの(Zr、Si)O₂とyサブサイクルのZrO₂とから構成されるスーパーサイクルを繰り返して、所望の厚さの(Zr、Si)O₂膜を達成し得る。ZrおよびSi含有量は、xおよびyのサイクル数(xおよびyは独立して、1～20の範囲であり得る)を調節することにより制御し得る。次いで、スズ層をZrO₂または(Zr、Si)O₂層の上に堆積し得る。得られるスズ／ZrO₂／スズまたはスズ／(Zr、Si)O₂／スズスタックはDRAMコンデンサにおいて用いられ得る。

20

【0108】

第4の非限定的で例示的なALDタイププロセスにおいては、例えば(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジメチルアミノ)ジルコニウム(IV)といった本開示のZr含有膜形成組成物と、例えば(イソプロピル)シクロペンタジエニルトリス(ジメチルアミノ)ジルコニウム(IV)または(t-ブチル)シクロペンタジエニルトリス(ジメチルアミノ)ジルコニウム(IV)といったZr含有前駆体を含有する混合物の気相を反応器に導入し、その中で、例えばスズ、NbN、Ru、TiO₂、MoO₂またはMoO₃といった基板と接触させる。次いで、反応器をパージおよび／または排気することにより、過剰量の混合物を反応器から除去してもよい。反応体(例えば、O₃)を反応器に導入し、その中で、化学—または物理—吸着前駆体と自己制御式に反応させて、(Zr、Si)O₂膜を形成する。過剰量の反応体はすべて、反応器をパージおよび／または排気することにより、反応器から除去する。これらの2つのステップを、(Zr、Si)O₂膜が所望の厚さとなるまで繰り返してもよい。ZrおよびSi含有量は、混合物中のジルコニウム含有膜形成組成物とジルコニウム含有前駆体との比率を調節することにより制御し得る。スズ層を(Zr、Si)O₂層の上に堆積し得る。得られるスズ／ZrO₂／スズまたはスズ／(Zr、Si)O₂／スズスタックは、DRAMコンデンサにおいて用いられ得る。

30

40

【0109】

上記において考察されているプロセスにより得られるジルコニウム含有膜は、純粋なジルコニウム、ジルコニウムシリサイド(Zr_kSi_l)、酸化ジルコニウム(Zr_mO_n)、ケイ素—ドーパント酸化ジルコニウム(Zr_oSi_pO_q)、窒化ジルコニウム(Zr_r

50

N_s ）、またはケイ素ードープ窒化ジルコニウム ($Zr_t Si_u N_v$) を含み得、ここで、 k 、 l 、 m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u および v は、1 以上 6 以下の範囲である整数である。適切な開示されている Zr 含有膜形成組成物、任意選択の前駆体化合物および反応体種を公正に選択することで、所望の膜組成を達成し得ることを当業者は認識するであろう。

【0110】

所望の膜厚を達成した後、熱アニーリング、炉アニーリング、急速熱アニーリング、UV または e-ビーム硬化および／またはプラズマガス露出などのさらなる処理に膜を供し得る。当業者は、これらの追加の処理ステップを行うために利用されるシステムおよび方法を認識している。例えば、ジルコニウム含有膜は、およそ 200°C ～およそ 1000°C の範囲の温度に、およそ 0.1 秒間～およそ 7200 秒間の範囲の時間をかけて、不活性雰囲気下、H 含有雰囲気下、N 含有雰囲気下、O 含有雰囲気下またはこれらの組み合わせにおいて、露出し得る。温度 400°C 、3600 秒間、H 含有雰囲気または O 含有雰囲気下であることがもっとも好ましい。得られる膜は含有される不純物が少なく、従って、密度が向上しており、結果として、漏れ電流が向上し得る。アニーリングステップは、堆積プロセスを行ったものと同じ反応チャンバ中で行ってもよい。あるいは、基板を反応チャンバから取り出し、アニーリング／フラッシュアニーリングプロセスを別の装置において実施してもよい。上記の後処理方法はいずれも（熱アニーリングは特に）、ジルコニウム含有膜の炭素および窒素汚染の低減に効果的であることが見出された。これにより、膜の抵抗率も向上する傾向にある。

【実施例】

【0111】

以下の実施例は、本明細書における開示と併せて、実施した実験を例示するものである。これらの実施例は、すべて包括的であることは意図されておらず、本明細書に記載の開示の範囲を限定することも意図されていない。

【0112】

実施例 1：（トリメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジメチルアミノ）ジルコニウム (IV) の合成 $[Zr(TMS-Cp)(NMe_2)_3]$

$Zr(NMe_2)_4$ (66.9 g、0.25 mol) の ca. 300 mL のトルエン中の溶液に、室温で、新たに蒸留した $TMS-CpH$ (34.1 g、0.25 mol) を滴下した。混合物を一晩攪拌した。次いで、溶剤を減圧下で除去して、明るい黄色の液体を得た。次いで、材料を 130°C 、180 mTorr で蒸留により精製して、68.9 g (76%) の純粋な黄色の液体を得た。NMR ^1H スペクトルを図 3 に示す。NMR ^1H (δ , ppm, C_6D_6): 6.28 (m, 4H), 2.94 (s, 18H), 0.27 (s, 9H)。

【0113】

油は、窒素を 200 mL / 分流す雰囲気において 10°C / 分の昇温速度で計測する TGA 分析の最中に、3.6% の残渣塊を残した。これらの結果は、温度上昇に伴う重量損失割合 (TGA) および示差温度 (DTA) を示す TGA / DTA グラフである図 6 に示されている。

【0114】

実施例 2：（ジメチルシリル）シクロペンタジエニルトリス（ジメチルアミノ）ジルコニウム (IV) の合成 $[Zr(DMS-Cp)(NMe_2)_3]$

$Zr(NMe_2)_4$ (1.23 g、4.6 mmol) の ca. 20 mL のトルエン中の溶液に、室温で、新たに蒸留した $DMS-Cp$ (0.73 g、4.6 mmol) を滴下した。混合物を一晩攪拌した。次いで、溶剤を減圧下で除去して、明るい黄色の液体を得た。次いで、材料を 120°C 、14 mTorr で蒸留により精製して、0.63 g (40%) の純粋な黄色の液体を得た。NMR ^1H スペクトルを図 4 に示す。NMR ^1H (δ , ppm, C_6D_6): 6.26～6.29 (m, 4H), 4.65 (m, 1H), 2.94 (s, 18H), 0.27 (d, 6H)。

【0115】

油は、窒素を200mL／分流通す雰囲気において10℃／分の昇温速度で計測するTGA分析の最中に、27％の残渣塊を残した。これらの結果は、温度上昇に伴う重量損失割合(TGA)および示差温度(DTA)を示すTGA／DTAグラフである図7に示されている。

【0116】

実施例3：(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(イソプロポキシ)ジルコニウム(IV)の合成〔Zr(TMS-Cp)(OiPr)₃〕

Zr(TMSCp)(NMe₂)₃(2.00g、5.5mmol)のca.20mLのTHF中の溶液に、0℃で、無水イソプロパノール(1.00g、16.6mmol)を滴下した。混合物を室温で一晩攪拌した。次いで、溶剤を減圧下で除去して、黄色の油を得た。次いで、材料を100℃で蒸留により精製して、1.28g(57％)の純粋な薄い黄色の油を得た。NMR¹Hスペクトルを図5に示す。NMR¹H(δ, ppm, C6D6): 6.59(t, 2H), 6.42(t, 2H), 4.24(m, 3H), 1.16(d, 18H), 0.36(s, 9H)。

【0117】

油は、窒素を200mL／分流通す雰囲気において10℃／分の昇温速度で計測するTGA分析の最中に、2.5％の残渣塊を残した。これらの結果は、温度上昇に伴う重量損失割合(TGA)および示差温度(DTA)を示すTGA／DTAグラフである図8に示されている。

【0118】

実施例4：(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジメチルアミノ)ジルコニウム(IV)(Zr(TMS-Cp)(NMe₂)₃)のALD

60℃に加熱した容器において酸化性反応体としてのO₃中に入れた、実施例1において調製した(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジメチルアミノ)ジルコニウム(IV)を用いて、ALDテストを行った。典型的なALD条件を、約0.5Torrに固定した反応器圧力と共に用いた。完全表面飽和および反応を伴うALD挙動を、200～450℃の温度範囲内においてケイ素ウェハ上で評価した。図9は、温度に応じた、(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジメチルアミノ)ジルコニウム(IV)を用いるALDモードにおけるZrOの成長速度を示す。成長速度は、200℃～375℃(前駆体が熱分解しない最大ALD温度)で0.56～0.7Å／サイクルであると評価された。図10は、300℃および375℃における前駆体の導入時間に応じた、(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジメチルアミノ)ジルコニウム(IV)を用いるALDモードにおけるZrOの成長速度を示す。375℃以下で観察された前駆体導入時間による安定した成長速度を伴う完全な飽和により、この前駆体における格段の熱安定性が実証されている。

【0119】

図11および図12は、それぞれ300℃および375℃で生成された膜のX線光電子分光(XPS)分析を示す。図13は、(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジメチルアミノ)ジルコニウム(IV)を325℃で用いて、1:10のアスペクト比パターンを有するウェハにおいて堆積された膜の走査型電子顕微鏡(SEM)を示し、100％ステップカバレッジ性能を示す。図14もまた、(トリメチルシリル)シクロペンタジエニルトリス(ジメチルアミノ)ジルコニウム(IV)を325℃で用いて、1:40のアスペクト比パターンを有するウェハにおいて堆積された膜のSEMを示し、85％ステップカバレッジ性能を示す。

【0120】

本発明の性質を説明するために本明細書において記載および例示されている詳細、材料、ステップおよび部品の配置における多くの追加的な変更が、添付の特許請求の範囲に表記されている本発明の原理および範囲内で当業者によってなされ得ることが理解されるであろう。それ故、本発明は、上記の実施例および／または添付の図面中の特定の実施形態

に限定されることは意図されていない。

【図 1】

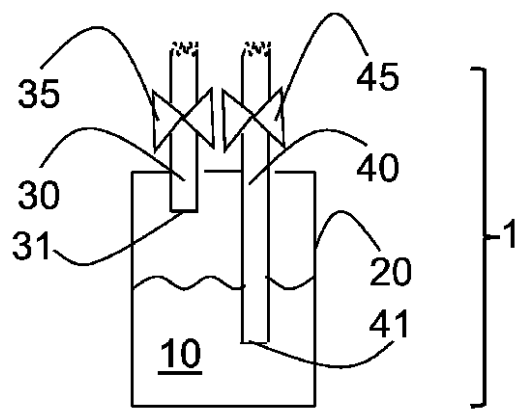


FIG 1

【図 2】

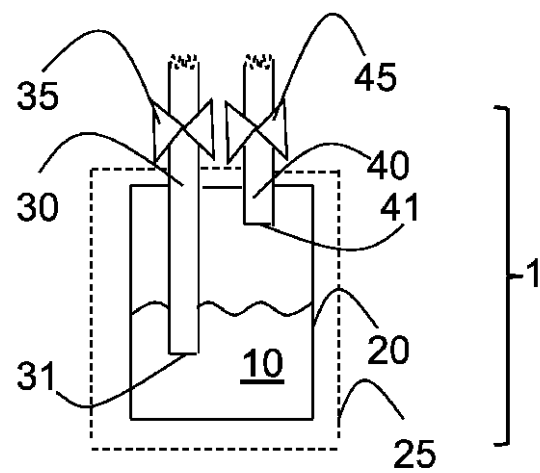


FIG 2

【図 3】

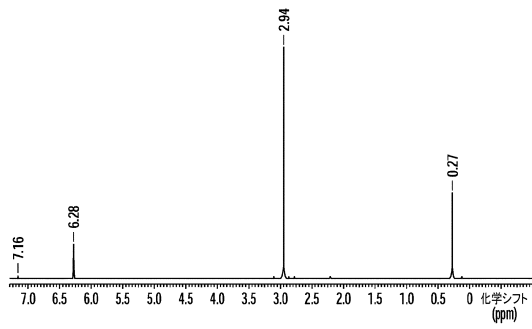


図3

【図 4】

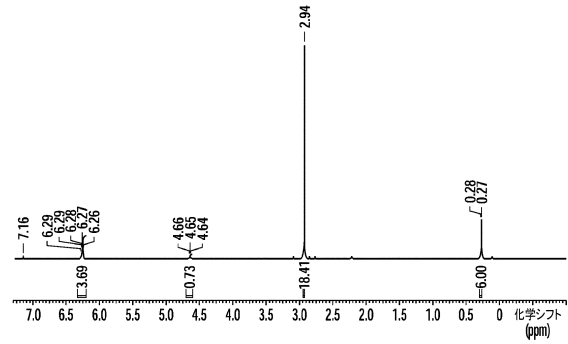


図4

【図 5】

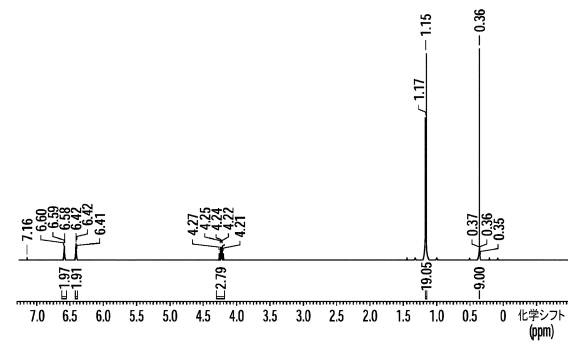


図5

【図 6】

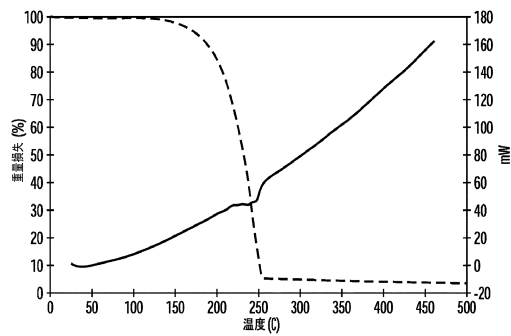


図6

【図 8】

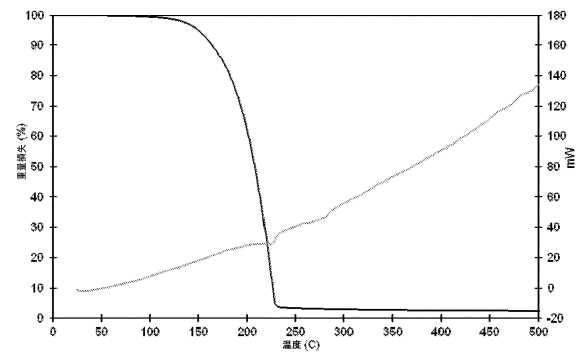


図8

【図 7】

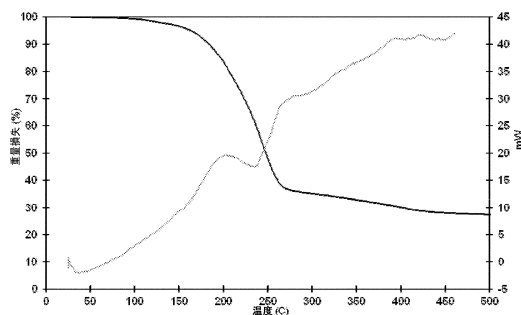


図7

【図 9】

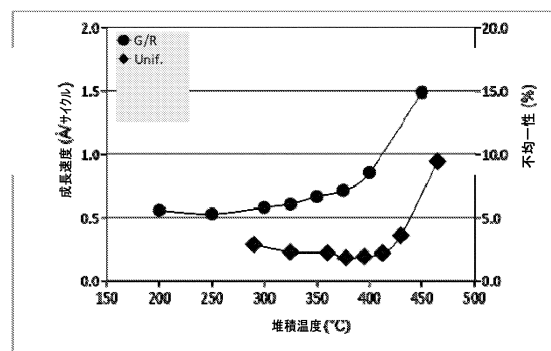


図9

【図 10】

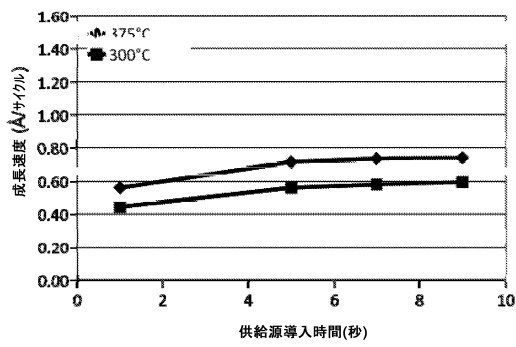


図10

【図 12】

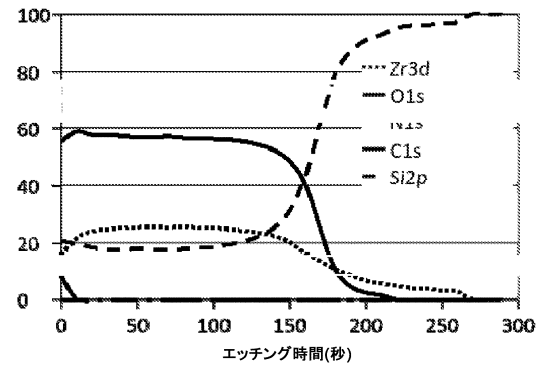


図12

【図 11】

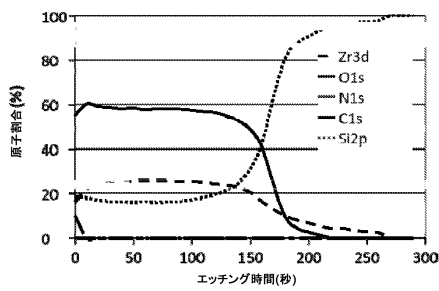


図11

【図 13】

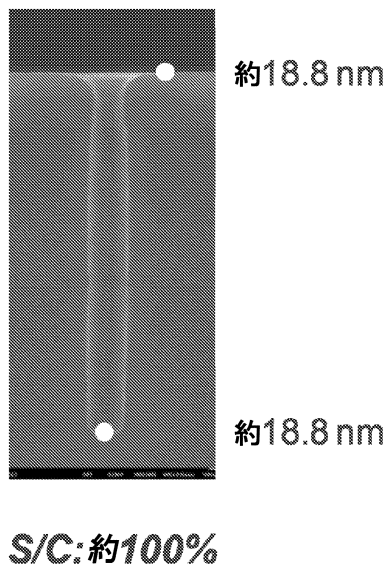


図13

【図 14】

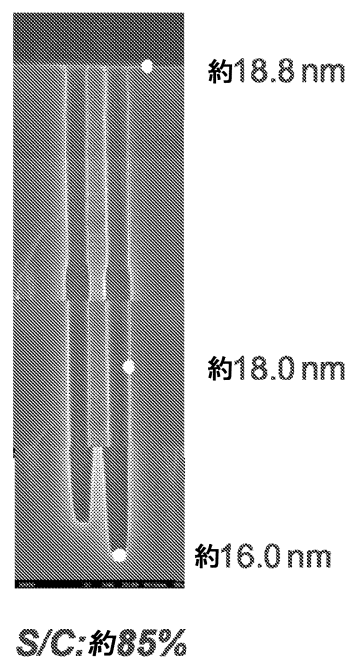


図 14

フロントページの続き

- (72)発明者 ジュリアン・ライフリッグ
フランス共和国 スシ 89100 ルート・デュ・ヴォワジーヌ 25ビス
- (72)発明者 石井 華
日本国 300-3261 茨城県つくば市花畑3-8-2 エルディム・オタケ2 202
- (72)発明者 クリスチャン・デュサラ
日本国 120-0023 東京都足立区千住曙41-1 シテ・ヌーヴ・北千住30エイ ナンバー905

審査官 長谷川 直也

- (56)参考文献 特開2005-171291 (JP, A)
国際公開第2009/036046 (WO, A1)
国際公開第2007/141059 (WO, A2)
国際公開第2011/020042 (WO, A2)
韓国公開特許第10-2012-0078025 (KR, A)
Yoon Jang Chung, 外7名, Trimethylsilylcyclopentadienyl tris(dimethylamino)zirconium as a single-source metal precursor for the atomic layer deposition of ZrxSi1-xO4, Thin Solid Films, 2014年 6月 2日, Vol. 564, pp. 140-145
Gemma Ciruelo, 外6名, Synthesis and reactivity of new silyl substituted monocyclopentadienyl zirconium complexes. X-ray molecular structure of $[Zr\{\eta^5-C_5H_4(SiMe_2CH_2Ph)\}(CH_2Ph)_3]$, Journal of Organometallic Chemistry, 1997年, Vol. 547, pp. 287-296
Xianmiao Qian, 外2名, Synthesis of new substituted cyclopentadienyl titanium monomethoxydifluorides with $BF_3 \cdot OEt_2$ as fluorinating reagent and their use in syndiotactic polymerization of styrene, Journal of Organometallic Chemistry, 2004年, Vol. 689, pp. 1503-1510

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/02、21/205、21/31-21/32、
21/365、21/469-21/475、21/8229、
21/8242-21/8247、21/86、
27/10-27/115、27/28、
41/00-41/26、51/05、
C23C 16/00-16/56