(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6933509号
(P6933509)

(45)発行日　令和3年9月8日(2021.9.8)　(24)登録日　令和3年8月23日(2021.8.23)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 21/316	(2006.01)	H01L	21/316	X
H01L 21/768	(2006.01)	H01L	21/90	K
H01L 23/532	(2006.01)	H01L	21/316	G
H01L 21/318	(2006.01)	H01L	21/318	B
C23C 16/42	(2006.01)	C23C	16/42	

請求項の数 4　(全 28 頁)　最終頁に続く

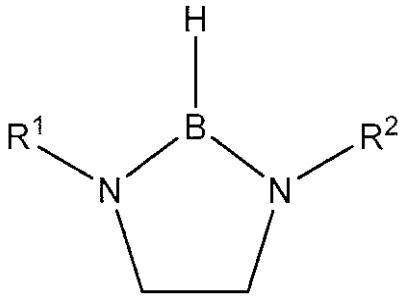
(21)出願番号　特願2017-122197(P2017-122197)
(22)出願日　平成29年6月22日(2017.6.22)
(65)公開番号　特開2019-9217(P2019-9217A)
(43)公開日　平成31年1月17日(2019.1.17)
審査請求日　令和2年6月5日(2020.6.5)

(73)特許権者　000000387
株式会社ＡＤＥＫＡ
東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号
(74)代理人　100110423
弁理士　曾我　道治
(74)代理人　100111648
弁理士　梶並　順
(74)代理人　100122437
弁理士　大宅　一宏
(74)代理人　100209495
弁理士　佐藤　さおり
(72)発明者　佐藤　宏樹
東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号　株式会社ＡＤＥＫＡ内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】薄膜形成用原料及び薄膜の製造方法

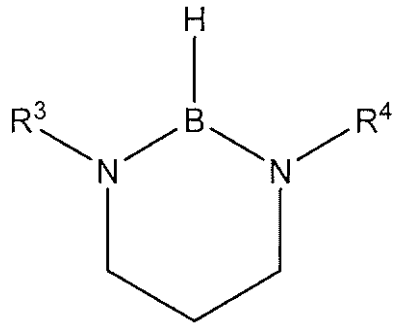
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）で表される化合物及び（２）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物を含有してなる薄膜形成用原料：
【化１】



(1)

（式中、R^1は、水素原子又は炭素原子数２～５のアルキル基を表し、R^2は、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基を表す。）

【化２】



(2)

（式中、Ｒ^{3}及びＲ^{4}は、各々独立に水素原子又は炭素原子数１～５のアルキル基を表す。）

【請求項２】

請求項１に記載の薄膜形成用原料を用いてホウ素原子を含有する薄膜を形成する薄膜の製造方法。

【請求項３】

薄膜形成用原料を気化させることにより、ホウ素原子を含有する蒸気を得る工程と、該蒸気を基体と接触させることにより、前記薄膜形成用原料を分解及び／又は化学反応させて該基体上に薄膜を形成する工程とを含む、請求項２に記載の薄膜の製造方法。

【請求項４】

薄膜形成用原料を基体上に塗布する塗布工程と、その後に、該基体を１２０～８００℃に加熱することによって薄膜を形成する工程とを含む、請求項２に記載の薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、特定の構造を有するホウ素化合物を含有してなる薄膜形成用原料及び該原料を用いたホウ素原子を含有する薄膜を形成するための薄膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

ホウ素原子を含有する薄膜材料は電子材料等の様々な用途に用いられており、なかでもケイ素原子とホウ素原子を含有する薄膜材料は半導体装置等の電子デバイスにおける絶縁膜などに用いられている材料である。該電子デバイスの高速化、高集積化を実現すべく、様々な方法によってケイ素原子及びホウ素原子を含有する薄膜材料を製造する方法が検討されている。

【０００３】

このような薄膜の製造法としては、スパッタリング法；イオンプレーティング法；塗布熱分解法やゾルゲル法等の塗布法；ＣＶＤ法（Chemical Vapor Deposition：化学気相成長法）やＡＬＤ法（Atomic Layer Deposition：原子層堆積法）などの気相法による薄膜形成法などがある。

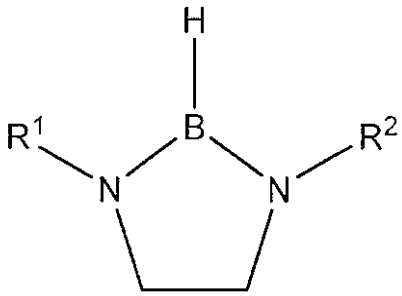
【０００４】

また、ホウ素原子を含有する薄膜を製造する場合に用いられる一般的な化合物としては、ジボラン（B_2H_6）、三フッ化ホウ素（BF_3）、三臭化ホウ素（BBr_3）、トリエチルボラン［$(B(CH_2CH_3)_3$］、トリメトキシボラン［$(B(OCH_3)_3$］、トリペントキシボラン［$B(OC_5H_{11})_3$］、トリエチルアミンボラン［$BH_3N(C_2H_5)_3$］、及び酸化ホウ素（B_2O_3）等が知られている。例えば、特許文献１には、薄膜形成用原料としてトリエチルアミンボランを用い、薄膜形成法としてＣＶＤ法を用いて形成された窒化ホウ素膜が開示されている。

【先行技術文献】

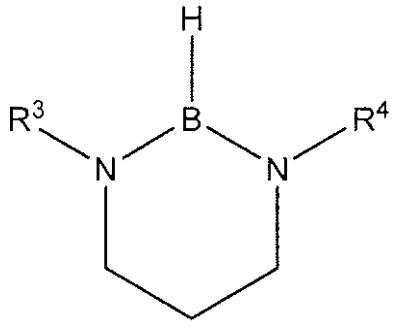
【特許文献】

【０００５】
【特許文献１】特許第３６９６０５５号（請求項４、段落［００１６］）
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかしながら、上述のような化合物を薄膜形成用原料として用いて、塗布法、ＣＶＤ法、及びＡＬＤ法等の周知の薄膜形成法により、ホウ素原子を含有する薄膜を製造した場合に、ホウ素濃度が高く、平滑性の高い薄膜を得ることが難しく、良好な膜質を有する薄膜を製造することができる薄膜形成用原料が求められている。
したがって、本発明の目的は、ホウ素濃度が高く、平滑性の高い薄膜を製造することが可能な薄膜形成用原料及び該原料を用いた薄膜の製造方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者等は、検討を重ねた結果、特定の構造を有するホウ素化合物を含有してなる薄膜形成原料が上記課題を解決し得ることを知見し、本発明に到達した。
【０００８】
すなわち、本発明は、下記一般式（１）で表されるホウ素化合物及び下記一般式（２）で表されるホウ素化合物からなる群より選択される少なくとも１種のホウ素化合物を含有してなる薄膜形成用原料及び該原料を用いてホウ素原子を含有する薄膜を形成する薄膜の製造方法を提供するものである。
【０００９】
【化１】



（１）

（式中、R^1は、水素原子又は炭素原子数２～５のアルキル基を表し、R^2は、水素原子又は炭素原子数１～５のアルキル基を表す。）
【化２】

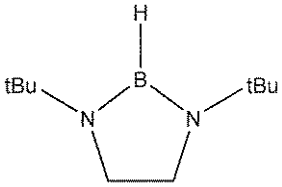


（２）

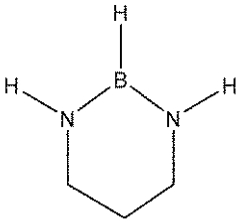
（式中、R^3及びR^4は、各々独立に水素原子又は炭素原子数１～５のアルキル基を表す。）
【発明の効果】
【００１０】
本発明によれば、ホウ素濃度が高く、平滑性の高い薄膜を製造することが可能な薄膜形成用原料及び該薄膜の製造方法を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１１】

【図１】本発明に係るホウ素原子を含有する薄膜の製造方法に用いられる化学気相成長用装置の一例を示す概要図である。
【図２】本発明に係るホウ素原子を含有する薄膜の製造方法に用いられる化学気相成長用装置の別の例を示す概要図である。
【図３】本発明に係るホウ素原子を含有する薄膜の製造方法に用いられる化学気相成長用装置の別の例を示す概要図である。
【図４】本発明に係るホウ素原子を含有する薄膜の製造方法に用いられる化学気相成長用装置の別の例を示す概要図である。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
本発明の薄膜形成用原料に用いられるホウ素化合物は、上記一般式（１）又は一般式（２）で表されるものであり、ＣＶＤ法又はＡＬＤ法等の気化工程を有する薄膜製造方法の薄膜形成用原料として好適なものである。また、塗布法等の気化工程を伴わない薄膜製造方法の薄膜形成用原料としても好適なものである。本発明の薄膜形成用原料はホウ素原子を含有する薄膜を製造する場合に、高いホウ素濃度の平滑な薄膜を製造することができるという効果を奏する薄膜形成用原料である。
【００１３】
上記一般式（１）において、R^1で表される炭素数２～５のアルキル基としては、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、ｎ－ペンチル基、第三ペンチル基、ネオペンチル基が挙げられる。また、上記一般式（１）及び（２）において、R^2～R^4で表される炭素数１～５のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、ｎ－ペンチル基、第三ペンチル基、ネオペンチル基が挙げられる。
【００１４】
上記一般式（１）及び一般式（２）で表されるホウ素化合物を、気化させる工程を有する薄膜の製造方法に用いる場合には、該化合物の蒸気圧が大きく、２５℃、１ａｔｍにおいて液体状態であるもの又は１ａｔｍにおいて僅かな加温により液体状態となるものが好ましく、なかでも、蒸気圧が大きく、２５℃、１ａｔｍにおいて液体状態であるものが特に好ましい。例えば、R^1及びR^2が共に第三ブチル基である化合物、R^3及びR^4が共に水素原子である化合物、及びR^3が水素原子で、R^4がメチル基である化合物は、蒸気圧が大きく、２５℃、１ａｔｍにおいて液体状態であり、これらの化合物をそれぞれ薄膜形成原料として用い、ＡＬＤ法によってケイ素及びホウ素を含有する薄膜を製造する場合に、薄膜中にホウ素を高濃度で取り込ませることができることから好ましい。なかでも、R^1及びR^2が共に第三ブチル基である化合物は、該化合物を薄膜形成原料として用い、ＡＬＤ法によってケイ素及びホウ素を含有する薄膜を製造する場合に、薄膜中にホウ素を高濃度で取り込ませる効果が特に高いことから特に好ましい。
また、上記一般式（１）及び一般式（２）で表されるホウ素化合物を、気化工程を伴わない薄膜の製造方法に用いる場合には、R^1～R^4は、使用される溶媒に対する溶解性、薄膜形成反応等によって、任意に選択することができる。例えば、R^1及びR^2が共に第三ブチル基である化合物を薄膜形成原料として用い、塗布法によってケイ素及びホウ素を含有する薄膜を製造する場合に、薄膜中にホウ素を高濃度で取り込ませることができることから好ましい。
【００１５】
本発明の薄膜形成用原料に用いられるホウ素化合物の好ましい具体例としては、下記化合物Ｎｏ．１～Ｎｏ．１３１が挙げられる。なお、下記化学式中の「Ｍｅ」はメチル基を表し、「Ｅｔ」はエチル基を表し、「ｎＰｒ」はｎ－プロピル基を表し、「ｉＰｒ」はイソプロピル基を表し、「ｎＢｕ」はｎ－ブチル基を表し、「ｓＢｕ」は第二ブチル基を表し、「ｔＢｕ」は第三ブチル基を表し、「ｎＰｅ」はｎ－ペンチル基を表し、「Ａｍ」は第三ペンチル基を表し、「Ｎｐ」はネオペンチル基を表す。
【００１６】

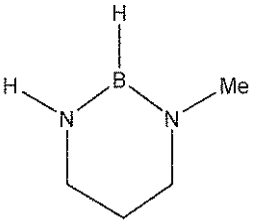
【化３】



化合物No.1



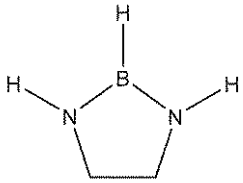
化合物No.2



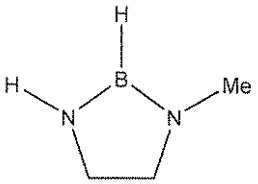
化合物No.3

【００１７】

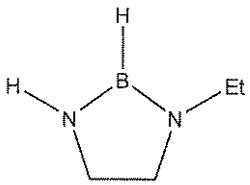
【化４】



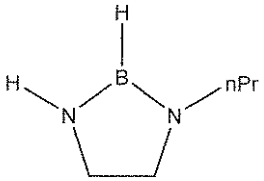
化合物No.4



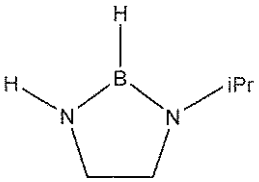
化合物No.5



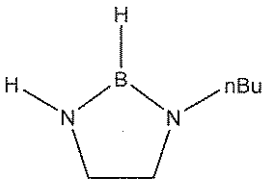
化合物No.6



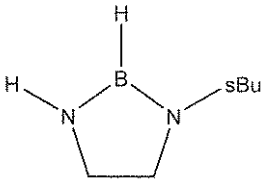
化合物No.7



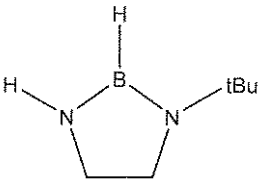
化合物No.8



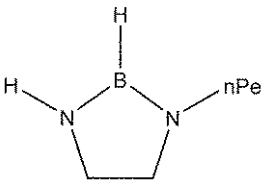
化合物No.9



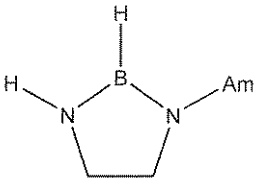
化合物No.10



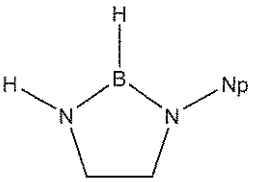
化合物No.11



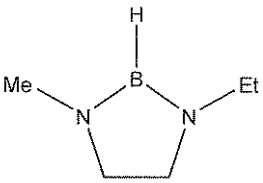
化合物No.12



化合物No.13



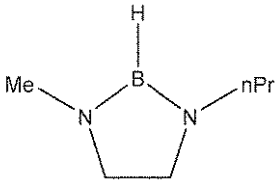
化合物No.14



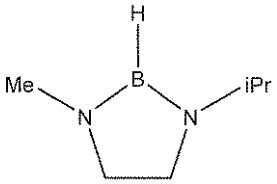
化合物No.15

【００１８】

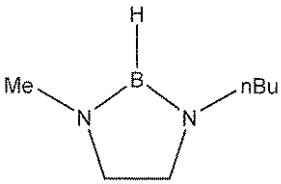
【化５】



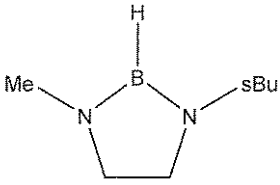
化合物No.16



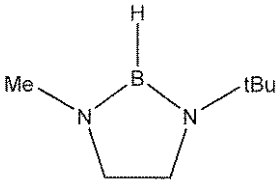
化合物No.17



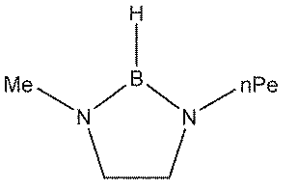
化合物No.18



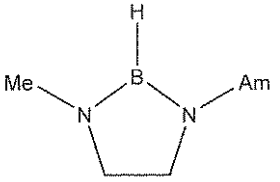
化合物No.19



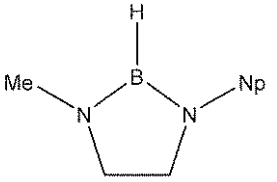
化合物No.20



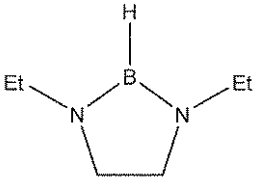
化合物No.21



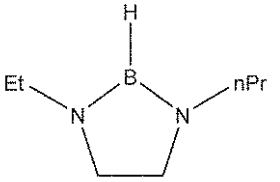
化合物No.22



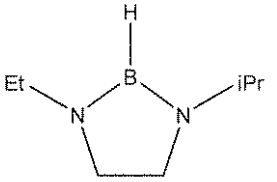
化合物No.23



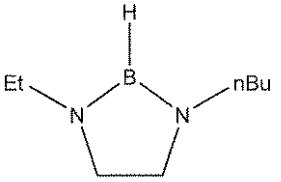
化合物No.24



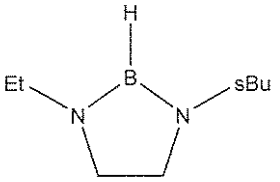
化合物No.25



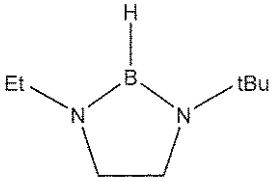
化合物No.26



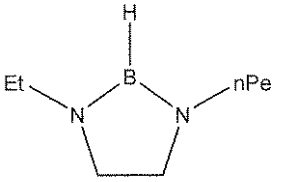
化合物No.27



化合物No.28



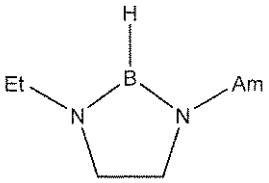
化合物No.29



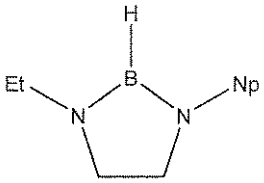
化合物No.30

【００１９】

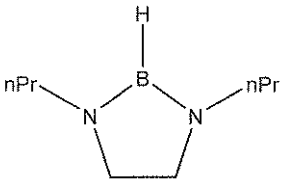
【化６】



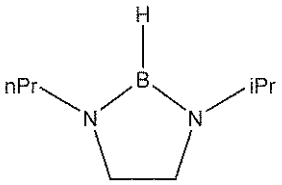
化合物No.31



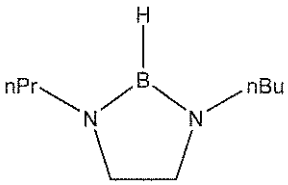
化合物No.32



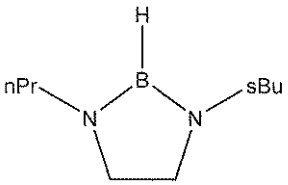
化合物No.33



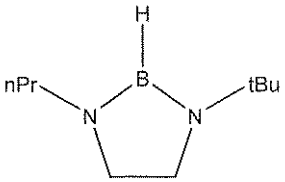
化合物No.34



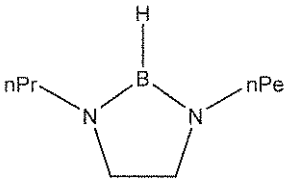
化合物No.35



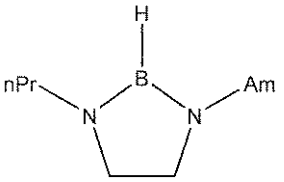
化合物No.36



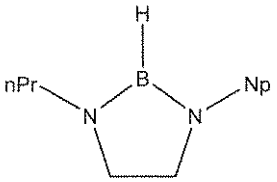
化合物No.37



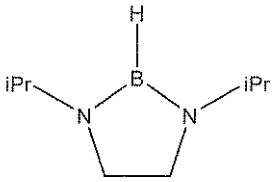
化合物No.38



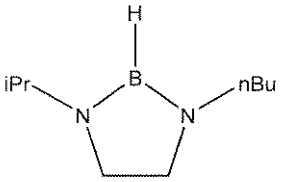
化合物No.39



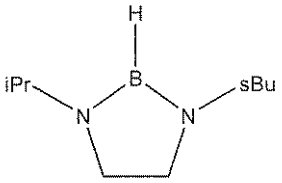
化合物No.40



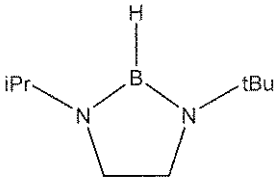
化合物No.41



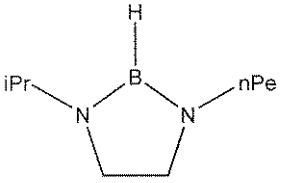
化合物No.42



化合物No.43



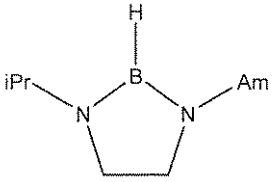
化合物No.44



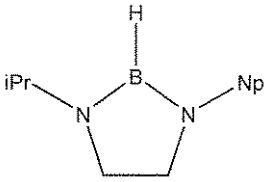
化合物No.45

【００２０】

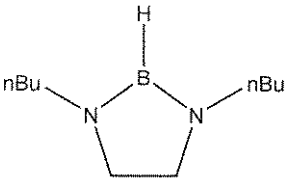
【化７】



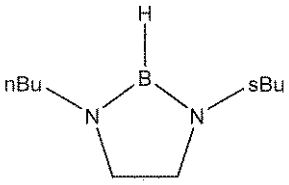
化合物No.46



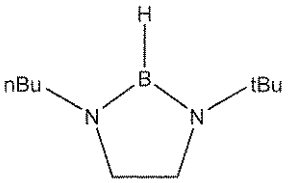
化合物No.47



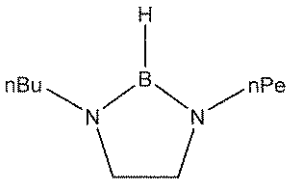
化合物No.48



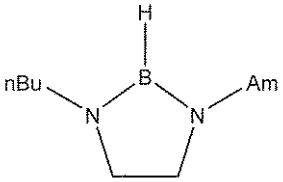
化合物No.49



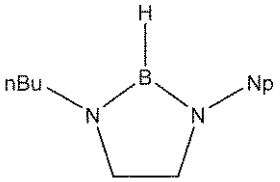
化合物No.50



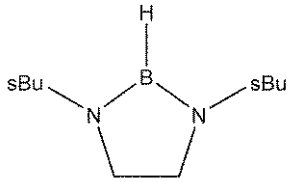
化合物No.51



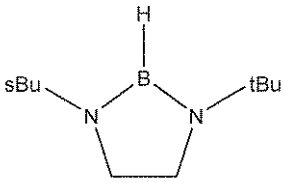
化合物No.52



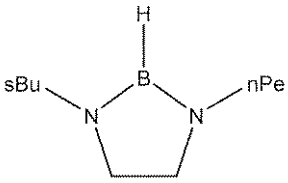
化合物No.53



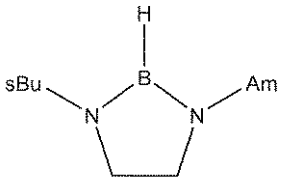
化合物No.54



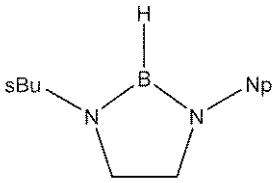
化合物No.55



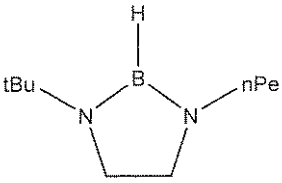
化合物No.56



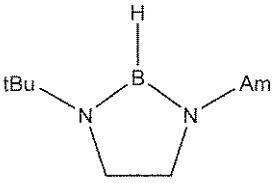
化合物No.57



化合物No.58



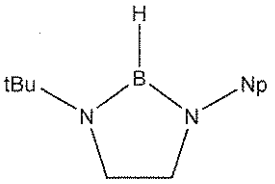
化合物No.59



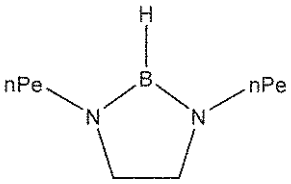
化合物No.60

【００２１】

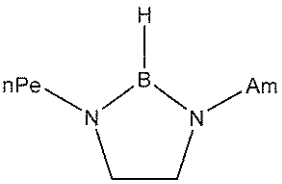
【化８】



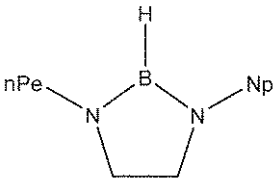
化合物No.61



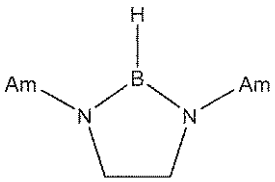
化合物No.62



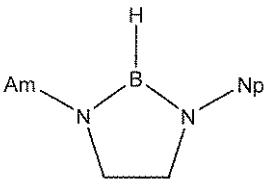
化合物No.63



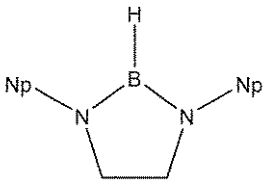
化合物No.64



化合物No.65



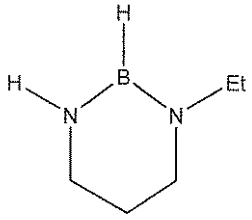
化合物No.66



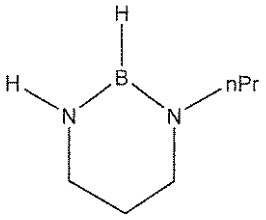
化合物No.67

【００２２】

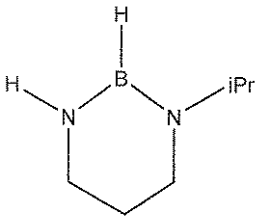
【化９】



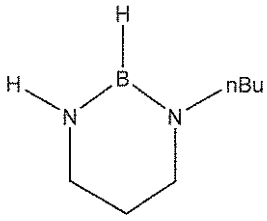
化合物No.68



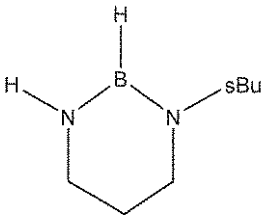
化合物No.69



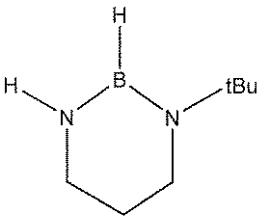
化合物No.70



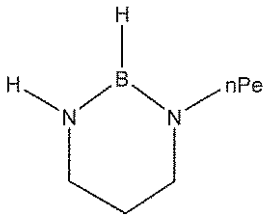
化合物No.71



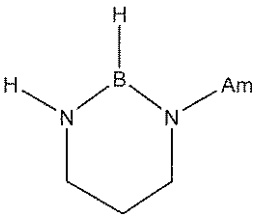
化合物No.72



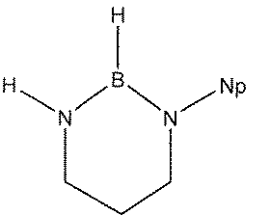
化合物No.73



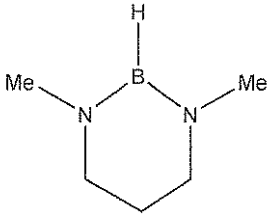
化合物No.74



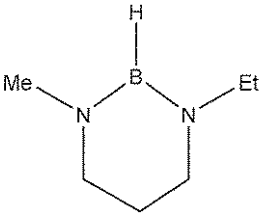
化合物No.75



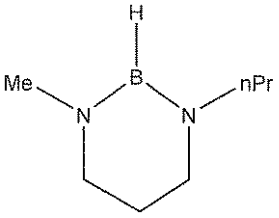
化合物No.76



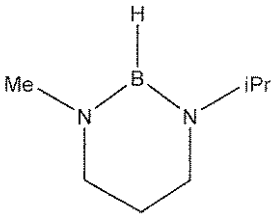
化合物No.77



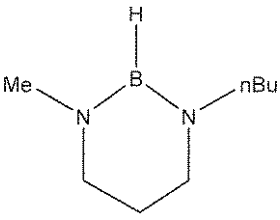
化合物No.78



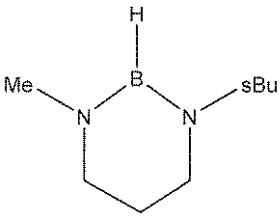
化合物No.79



化合物No.80



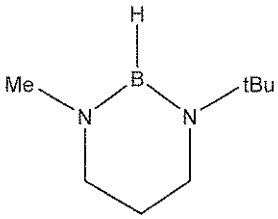
化合物No.81



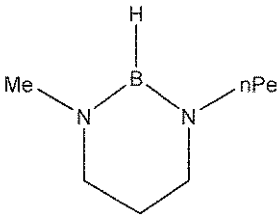
化合物No.82

【００２３】

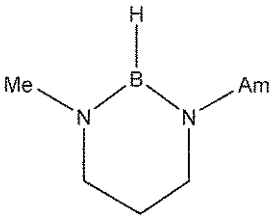
【化１０】



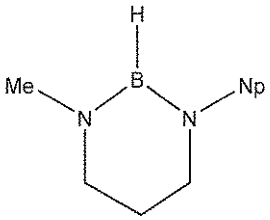
化合物No.83



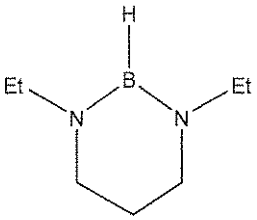
化合物No.84



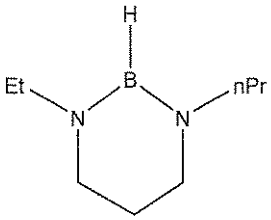
化合物No.85



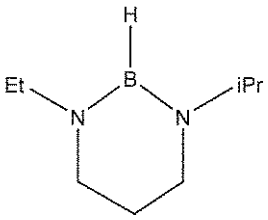
化合物No.86



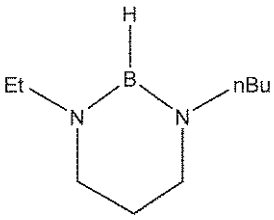
化合物No.87



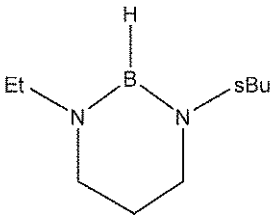
化合物No.88



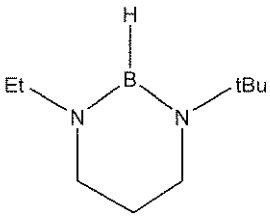
化合物No.89



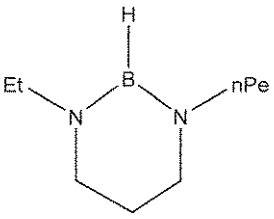
化合物No.90



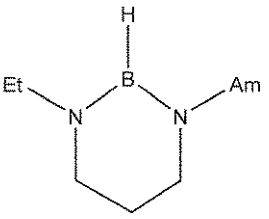
化合物No.91



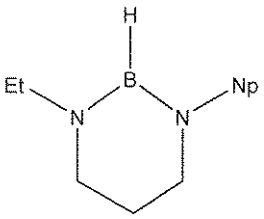
化合物No.92



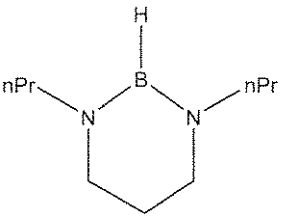
化合物No.93



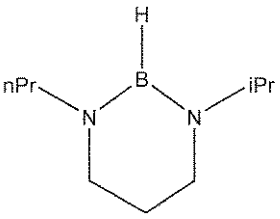
化合物No.94



化合物No.95



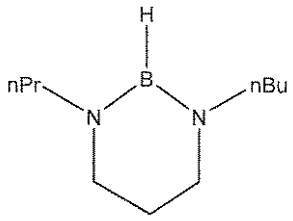
化合物No.96



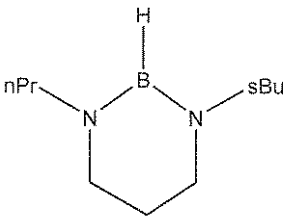
化合物No.97

【００２４】

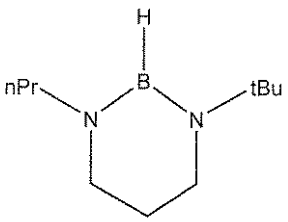
【化１１】



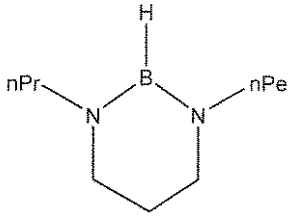
化合物No.98



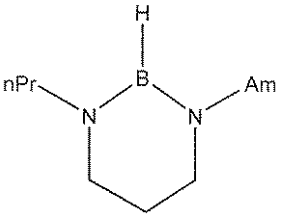
化合物No.99



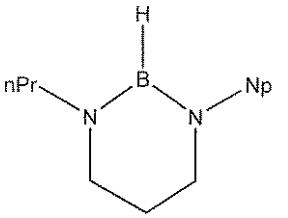
化合物No.100



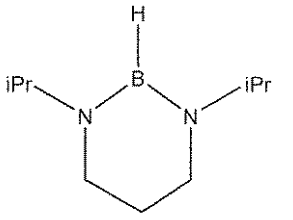
化合物No.101



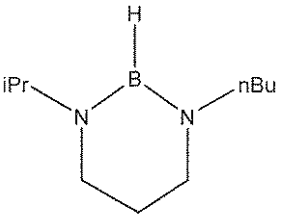
化合物No.102



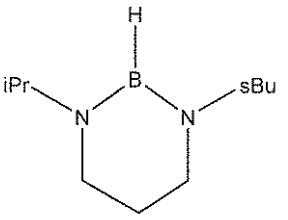
化合物No.103



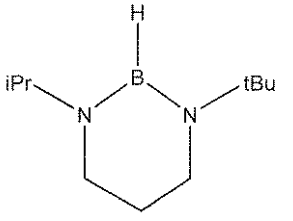
化合物No.104



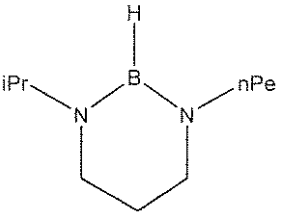
化合物No.105



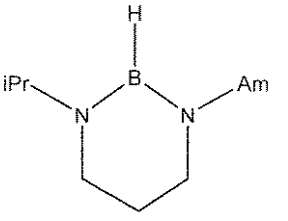
化合物No.106



化合物No.107



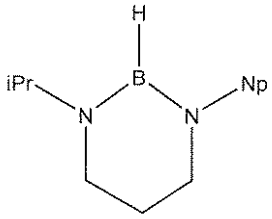
化合物No.108



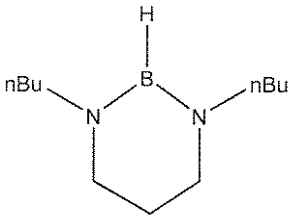
化合物No.109

【００２５】

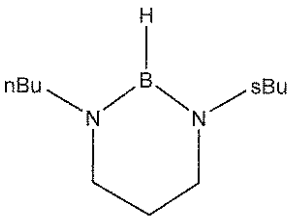
【化１２】



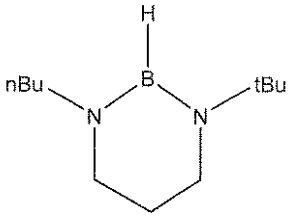
化合物No.110



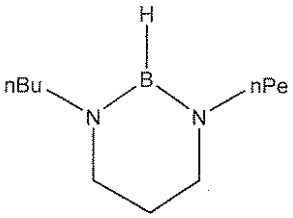
化合物No.111



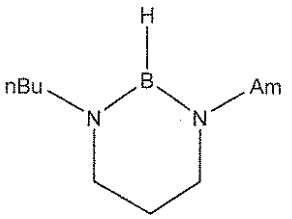
化合物No.112



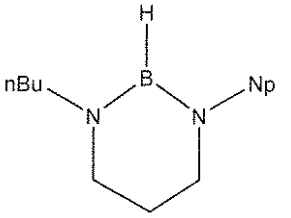
化合物No.113



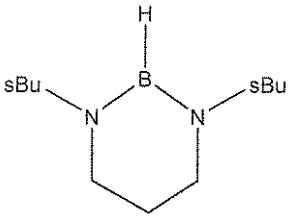
化合物No.114



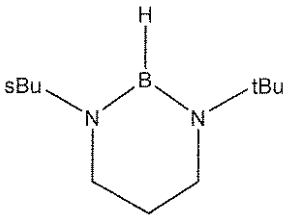
化合物No.115



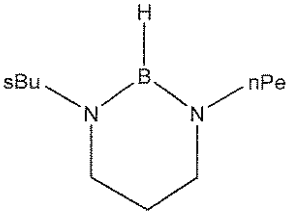
化合物No.116



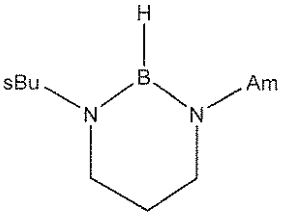
化合物No.117



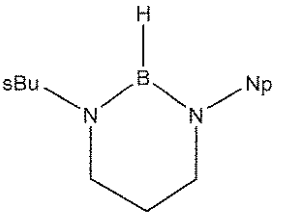
化合物No.118



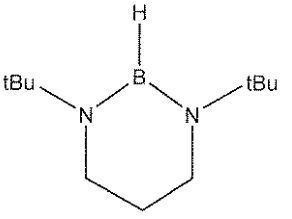
化合物No.119



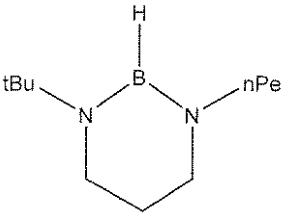
化合物No.120



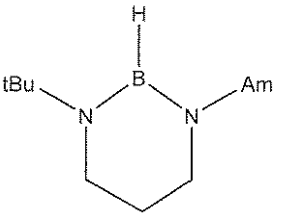
化合物No.121



化合物No.122



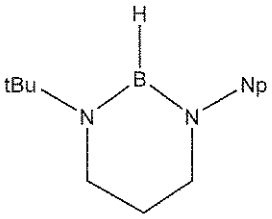
化合物No.123



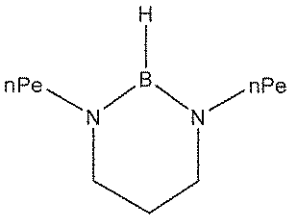
化合物No.124

【００２６】

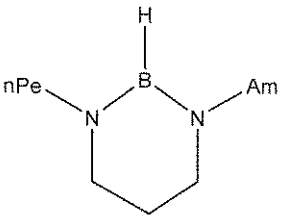
【化１３】



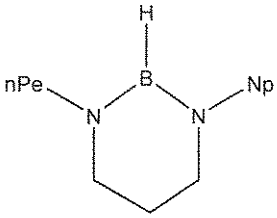
化合物No.125



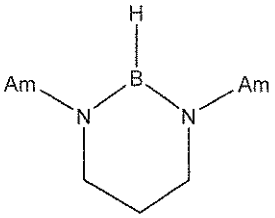
化合物No.126



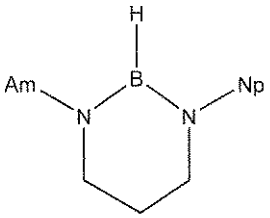
化合物No.127



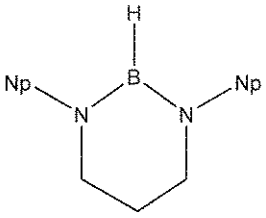
化合物No.128



化合物No.129



化合物No.130



化合物No.131

【００２７】

本発明の薄膜形成用原料に用いられる上記一般式（１）及び（２）で表されるホウ素化合物は、その製造方法により特に制限されることはなく、周知の反応を応用して製造される。例えば、上記一般式（１）で表されるホウ素化合物を製造する場合、対応する構造のアルキルエチレンジアミンに水素化ホウ素ナトリウムとヨウ素を反応させ得られた成分を蒸留することで得ることができる。また、例えば、上記一般式（２）で表されるホウ素化合物を製造する場合には、対応する構造のアルキルプロピレンジアミンに水素化ホウ素ナトリウムとヨウ素を反応させ得られた成分を蒸留することで得ることができる。

【００２８】

本発明の薄膜形成用原料とは、上記一般式（１）及び（２）で表されるホウ素化合物を薄膜のプレカーサとしたものであり、その形態は、該薄膜形成用原料が適用される製造プロセスによって異なる。ホウ素及び、金属及び／又は半金属を含む薄膜を製造する場合、本発明の薄膜形成用原料は、上記ホウ素化合物に加えて、上記金属を含む化合物及び／又は半金属を含む化合物（以下、他のプレカーサともいう）を含有する。本発明の薄膜形成用原料が、他のプレカーサを含有する場合、他のプレカーサの含有量は、上記一般式（１）及び一般式（２）で表されるホウ素化合物１モルに対して、好ましくは０．０１モル～１０モルであり、より好ましくは０．１～５モルである。本発明の薄膜形成用原料は、後述するように、更に、有機溶剤及び／又は求核性試薬を含有してもよい。

【００２９】

例えば、気相法による薄膜形成法によりホウ素含有酸化ケイ素薄膜を製造する場合のホウ素原料としては、上記一般式（１）及び一般式（２）で表されるホウ素化合物のみを用いればよい。また、この場合、他のプレカーサとしてのケイ素原料としては、後述する有機アミン化合物を有機配位子としたケイ素化合物を用いることができ、なかでも、モノアルキルアミノシラン、ビスアルキルアミノシラン、トリアルキルアミノシラン、及びテトラアルキルアミノシランが好ましく、そのなかでも特に、ビス（ジエチルアミノ）シラン、ビス（ジメチルアミノ）シラン、ビス（Ｎ－エチルメチルアミノ）シラン、ジイソプロピルアミノシラン、トリス（ジメチルアミノ）シランまたはトリス（ジエチルアミノ）シ

ランが好ましく用いられる。

【００３０】

本発明のホウ素原子を含有する薄膜の製造方法に用いられる薄膜の形成方法は特に制限されるものではなく、周知の薄膜形成方法を用いることができる。例えば、ＣＶＤ法やＡＬＤ法等の気化工程を有する薄膜形成法、及び塗布法等の気化工程を伴わない薄膜形成法等を挙げることができる。

【００３１】

本発明の薄膜形成用原料がＣＶＤ法やＡＬＤ法等の気化工程を有する薄膜形成法に用いる原料である場合、その形態は使用される化学気相成長法の輸送供給方法等の手法により適宜選択されるものである。

【００３２】

上記の輸送供給方法としては、薄膜形成用原料を、原料容器中で加熱及び／又は減圧することにより気化させ、必要に応じて用いられるアルゴン、窒素、ヘリウム等のキャリアガスと共に、該基体が設置された成膜チャンバー内（以下、「堆積反応部」と記載することもある）へと導入する気体輸送法、薄膜形成用原料を、液体又は溶液の状態で気化室まで輸送し、気化室で加熱及び／又は減圧することにより気化させて、成膜チャンバー内へと導入する液体輸送法がある。気体輸送法の場合は、上記一般式（１）及び一般式（２）で表されるホウ素化合物そのものが薄膜形成原料となり、液体輸送法の場合は、上記一般式（１）及び一般式（２）で表されるホウ素化合物そのもの又は該化合物を有機溶剤に溶かした溶液が薄膜形成用原料となる。

【００３３】

また、多成分系の化学気相成長法においては、薄膜形成用原料を各成分独立で気化、供給する方法（以下、「シングルソース法」と記載することもある）と、多成分原料を予め所望の組成で混合した混合原料を気化、供給する方法（以下、「カクテルソース法」と記載することもある）がある。カクテルソース法の場合、上記一般式（１）及び一般式（２）で表されるホウ素化合物からなる混合物若しくは混合溶液、又は上記一般式（１）及び一般式（２）で表されるホウ素化合物と他のプレカーサとの混合物若しくは混合溶液が薄膜形成用原料である。

【００３４】

上記の有機溶剤としては、特に制限を受けることはなく周知一般の有機溶剤を用いることが出来る。上記の有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシエチル等の酢酸エステル類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；メチルｎ－ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン類；ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；１－シアノプロパン、１－シアノブタン、１－シアノヘキサン、シアノシクロヘキサン、シアノベンゼン、１，３－ジシアノプロパン、１，４－ジシアノブタン、１，６－ジシアノヘキサン、１，４－ジシアノシクロヘキサン、１，４－ジシアノベンゼン等のシアノ基を有する炭化水素類；ピリジン、ルチジン等が挙げられ、これらは、溶質の溶解性、使用温度と沸点、引火点の関係等により、単独又は２種以上の混合溶媒として用いられる。これらの有機溶剤を使用する場合、該有機溶剤中における上記一般式（１）及び一般式（２）で表されるホウ素化合物及び他のプレカーサの合計量が０．０１～２．０モル／リットル、特に０．０５～１．０モル／リットルとなるようにするのが好ましい。

【００３５】

また、多成分系の化学気相成長法の場合において、本発明の薄膜形成用原料と共に用いられる他のプレカーサとしては、特に制限を受けず、薄膜形成用原料に用いられている周知一般のプレカーサを用いることができる。

【００３６】
上記の他のプレカーサとしては、アルコール化合物、グリコール化合物、β－ジケトン化合物、シクロペンタジエン化合物、有機アミン化合物等の有機配位子として用いられる化合物からなる群から選択される１種又は２種以上とケイ素や金属との化合物が挙げられる。また、プレカーサの金属種としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、アルミニウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウムが挙げられる。

【００３７】
上記の他のプレカーサの有機配位子として用いられるアルコール化合物としては、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブタノール、第２ブチルアルコール、イソブチルアルコール、第３ブチルアルコール、ｎ－ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、第３ペンチルアルコール等のアルキルアルコール類；２－メトキシエタノール、２－エトキシエタノール、２－ブトキシエタノール、２－（２－メトキシエトキシ）エタノール、２－メトキシ－１－メチルエタノール、２－メトキシ－１，１－ジメチルエタノール、２－エトキシ－１，１－ジメチルエタノール、２－イソプロポキシ－１，１－ジメチルエタノール、２－ブトキシ－１，１－ジメチルエタノール、２－（２－メトキシエトキシ）－１，１－ジメチルエタノール、２－プロポキシ－１，１－ジエチルエタノール、２－ｓ－ブトキシ－１，１－ジエチルエタノール、３－メトキシ－１，１－ジメチルプロパノール等のエーテルアルコール類等が挙げられる。

【００３８】
上記グリコール化合物としては、１，２－エタンジオール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、２，４－ヘキサンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、２，４－ブタンジオール、２，２－ジエチル－１，３－ブタンジオール、２－エチル－２－ブチル－１，３－プロパンジオール、２，４－ペンタンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、２，４－ヘキサンジオール、２，４－ジメチル－２，４－ペンタンジオール等が挙げられる。

【００３９】
また、上記β－ジケトン化合物としては、アセチルアセトン、ヘキサン－２，４－ジオン、５－メチルヘキサン－２，４－ジオン、ヘプタン－２，４－ジオン、２－メチルヘプタン－３，５－ジオン、２，６－ジメチルヘプタン－３，５－ジオン等のアルキル置換β－ジケトン類；１，１，１－トリフルオロペンタン－２，４－ジオン、１，１，１－トリフルオロ－５，５－ジメチルヘキサン－２，４－ジオン、１，１，１，５，５，５－ヘキサフルオロペンタン－２，４－ジオン、１，３－ジパーフルオロヘキシルプロパン－１，３－ジオン等のフッ素置換アルキルβ－ジケトン類；１，１，５，５－テトラメチル－１－メトキシヘキサン－２，４－ジオン、２，２，６，６－テトラメチル－１－メトキシヘプタン－３，５－ジオン、２，２，６，６－テトラメチル－１－（２－メトキシエトキシ）ヘプタン－３，５－ジオン等のエーテル置換β－ジケトン類等が挙げられる。

【００４０】
また、上記シクロペンタジエン化合物としては、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン、ｎ－プロピルシクロペンタジエン、イソプロピルシクロペンタジエン、ｎ－ブチルシクロペンタジエン、第２ブチルシクロペンタジエン、イソブチルシクロペンタジエン、第３ブチルシクロペンタジエン、ジメチルシクロペンタジエン、テトラメチルシクロペンタジエン等が挙げられる。

【００４１】
上記有機アミン化合物としては、メチルアミン、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、

イソプロピルアミン、ｎ－ブチルアミン、第２ブチルアミン、第３ブチルアミン、イソブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジｎ－プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エチルメチルアミン、ｎ－プロピルメチルアミン、イソプロピルメチルアミン等が挙げられる。

【００４２】

上記の他のプレカーサは、シングルソース法の場合は、本発明の薄膜形成用原料に用いられるホウ素化合物と、熱及び／又は酸化分解の挙動が類似している化合物が好ましく、カクテルソース法の場合は、本発明の薄膜形成用原料に用いられるホウ素化合物と、熱及び／又は酸化分解の挙動が類似していることに加え、混合時に化学反応による変質を起こさないものが好ましい。

【００４３】

また、本発明の薄膜形成用原料には、必要に応じて、本発明の薄膜形成用原料に用いられるホウ素化合物及び他のプレカーサの安定性を付与するため、求核性試薬を含有してもよい。該求核性試薬としては、グライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム等のエチレングリコールエーテル類、１８－クラウン－６、ジシクロヘキシル－１８－クラウン－６、２４－クラウン－８、ジシクロヘキシル－２４－クラウン－８、ジベンゾ－２４－クラウン－８等のクラウンエーテル類、エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、１，１，４，７，７－ペンタメチルジエチレントリアミン、１，１，４，７，１０，１０－ヘキサメチルトリエチレンテトラミン、トリエトキシトリエチレンアミン等のポリアミン類、サイクラム、サイクレン等の環状ポリアミン類、ピリジン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、Ｎ－メチルピロリジン、Ｎ－メチルピペリジン、Ｎ－メチルモルホリン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、１，４－ジオキサン、オキサゾール、チアゾール、オキサチオラン等の複素環化合物類、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸－２－メトキシエチル等のβ－ケトエステル類又はアセチルアセトン、２，４－ヘキサンジオン、２，４－ヘプタンジオン、３，５－ヘプタンジオン等のβ－ジケトン類が挙げられ、これら求核性試薬の使用量は、プレカーサ１モルに対して通常０．１モル～１０モルの範囲で使用され、好ましくは１～４モルで使用される。

【００４４】

本発明の薄膜形成用原料には、これを構成する成分以外の不純物金属元素分、不純物塩素等の不純物ハロゲン分、及び不純物有機分が極力含まれていないことが好ましい。不純物金属元素分は、元素毎では１００ｐｐｂ以下が好ましく、１０ｐｐｂ以下がより好ましく、総量では、１ｐｐｍ以下が好ましく、１００ｐｐｂ以下がより好ましい。特に、電子デバイスにおけるゲート絶縁膜、ゲート膜、バリア層として用いる場合は、得られる薄膜の電気的特性に影響のあるアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、及び同属元素の含有量を少なくすることが必要である。不純物ハロゲン分は、１００ｐｐｍ以下が好ましく、１０ｐｐｍ以下がより好ましく、１ｐｐｍ以下が更に好ましい。不純物有機分は、総量で５００ｐｐｍ以下が好ましく、５０ｐｐｍ以下がより好ましく、１０ｐｐｍ以下が更に好ましい。また、水分は、化学気相成長用原料中でのパーティクル発生や、薄膜形成中におけるパーティクル発生の原因となるので、金属化合物、有機溶剤、及び、求核性試薬については、それぞれの水分の低減のために、使用の際にあらかじめできる限り水分を取り除いた方がよい。金属及び／又は半金属化合物、有機溶剤及び求核性試薬それぞれの水分量は、１０ｐｐｍ以下が好ましく、１ｐｐｍ以下が更に好ましい。

【００４５】

また、本発明の薄膜形成用原料は、形成される薄膜のパーティクル汚染を低減又は防止するために、パーティクルが極力含まれてないていないことが好ましい。具体的には、液相での光散乱式液中粒子検出器によるパーティクル測定において、０．３μｍより大きい粒子の数が液相１ｍｌ中に１００個以下であることが好ましく、０．２μｍより大きい粒子の数が液相１ｍｌ中に１０００個以下であることがより好ましく、０．２μｍより大き

い粒子の数が液相１ｍｌ中に１００個以下であることが更に好ましい。

【００４６】

本発明の薄膜形成用原料を用いて薄膜を製造する本発明の薄膜の製造方法としては、本発明の薄膜形成用原料、必要に応じて用いられる他のプレカーサを気化させた蒸気と、必要に応じて用いられる反応性ガスを、基体が設置された成膜チャンバー内に導入し、次いで、プレカーサを基体上で分解及び／又は化学反応させて薄膜を基体表面に成長、堆積させる化学気相成長法によるものである。原料の輸送供給方法、堆積方法、製造条件、製造装置等については、特に制限を受けるものではなく、周知一般の条件、方法を用いることができる。

【００４７】

上記の必要に応じて用いられる反応性ガスとしては、例えば、酸化性のものとしては酸素、オゾン、二酸化窒素、一酸化窒素、水蒸気、過酸化水素、ギ酸、酢酸、無水酢酸等が挙げられ、還元性のものとしては水素が挙げられる。また、窒化物を製造するものとしては、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、アルキレンジアミン等の有機アミン化合物、ヒドラジン、アンモニア等が挙げられ、これらは１種類又は２種類以上使用することができる。

【００４８】

また、上記の輸送供給方法としては、前記に記載の気体輸送法、液体輸送法、シングルソース法、カクテルソース法等が挙げられる。

【００４９】

また、上記の堆積方法としては、原料ガス又は原料ガスと反応性ガスを熱のみにより反応させ薄膜を堆積させる熱ＣＶＤ、熱とプラズマを使用するプラズマＣＶＤ、熱と光を使用する光ＣＶＤ、熱、光及びプラズマを使用する光プラズマＣＶＤ、ＣＶＤの堆積反応を素過程に分け、分子レベルで段階的に堆積を行うＡＬＤが挙げられる。

【００５０】

また、上記の製造条件としては、反応温度（基体温度）、反応圧力、堆積速度等が挙げられる。反応温度については、本発明の薄膜形成用原料等が充分に反応する温度である１００℃以上が好ましく、１５０℃～４００℃がより好ましい。また、反応圧力は、熱ＣＶＤ、光ＣＶＤの場合、大気圧～１０Ｐａが好ましく、プラズマを使用する場合は、２０００Ｐａ～１０Ｐａが好ましい。また、堆積速度は、原料の供給条件（気化温度、気化圧力）、反応温度、反応圧力によりコントロールすることが出来る。堆積速度は、大きいと得られる薄膜の特性が悪化する場合があり、小さいと生産性に問題を生じる場合があるので、０．０１～１００ｎｍ／分が好ましく、１～５０ｎｍ／分がより好ましい。また、ＡＬＤ法の場合は、所望の膜厚が得られるようにサイクルの回数でコントロールされる。

【００５１】

例えば、ホウ素含有酸化ケイ素薄膜をＡＬＤ法により形成する場合は、まず、前記で説明した原料導入工程を行う。この場合、ケイ素原料とホウ素原料はシングルソース法及びカクテルソース法のいずれで供給しても良い。また、シングルソース法で供給する場合は、ケイ素原料とホウ素原料のいずれを先に成膜チャンバー（堆積反応部）に導入しても良く、同時でもよい。次に、堆積反応部に導入した本発明の薄膜形成用原料により、基体表面に前駆体薄膜を成膜させる（前駆体薄膜成膜工程）。このときに、基体を加熱するか、堆積反応部を加熱して、熱を加えてもよい。この工程で成膜される前駆体薄膜は、ホウ素含有酸化ケイ素薄膜、又は、本発明の薄膜形成用原料の一部が分解及び／又は反応して生成した薄膜であり、目的のホウ素含有酸化ケイ素薄膜とは異なる組成を有する。本工程が行われる際の基体温度は、室温～５００℃が好ましい。

【００５２】

次に、堆積反応部から、本発明の薄膜形成用原料ガスや副生したガスを排気する（排気工程）。未反応の本発明の薄膜形成用原料ガスや副生したガスは、堆積反応部から完全に排気されるのが理想的であるが、必ずしも完全に排気される必要はない。排気方法としては、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスにより系内をパージする方法、系内を減圧

することで排気する方法、これらを組み合わせた方法等が挙げられる。減圧する場合の減圧度は、０．０１～３００Ｐａが好ましく、０．０１～１００Ｐａがより好ましい。

【００５３】

次に、堆積反応部に酸化性ガスを導入し、該酸化性ガス又は酸化性ガス及び熱の作用により、先の前駆体薄膜成膜工程で得た前駆体薄膜からホウ素含有酸化ケイ素薄膜を形成する（ホウ素含有酸化ケイ素薄膜形成工程）。本工程において熱を作用させる場合の温度は、室温～５００℃が好ましく、１５０～４５０℃がより好ましい。本発明の薄膜形成用原料は、オゾンに代表される酸化性ガスとの反応性が良好であり、効率よくホウ素含有酸化ケイ素薄膜を製造することができる。

【００５４】

本発明の薄膜の製造方法において、上記のようにＡＬＤ法を採用した場合、上記の原料導入工程、前駆体薄膜成膜工程、排気工程、及びホウ素含有酸化ケイ素薄膜形成工程からなる一連の操作による薄膜堆積を１サイクルとし、このサイクルを必要な膜厚の薄膜が得られるまで複数回繰り返してもよい。この場合、１サイクル行った後、上記排気工程と同様にして、堆積反応部から未反応の本発明の薄膜形成用原料ガス及び酸化性ガス、更に副成したガスを排気した後、次の１サイクルを行うことが好ましい。

【００５５】

また、ホウ素含有酸化ケイ素薄膜のＡＬＤ法による形成においては、プラズマ、光、電圧等のエネルギーを印加してもよい。これらのエネルギーを印加する時期は、特には限定されず、例えば、原料導入工程における本発明の薄膜形成用原料ガス導入時、前駆体薄膜成膜工程又はホウ素含有酸化ケイ素薄膜形成工程における加温時、排気工程における系内の排気時、ホウ素含有酸化ケイ素薄膜形成工程における酸化性ガス導入時でもよく、上記の各工程の間でもよい。

【００５６】

更に、本発明の薄膜の製造方法においては、薄膜堆積の後に、より良好な電気特性を得るために不活性雰囲気下、酸化性雰囲気下又は還元性雰囲気下でアニール処理を行ってもよく、段差埋め込みが必要な場合には、リフロー工程を設けてもよい。この場合の温度は、通常２００～１０００℃であり、２５０～５００℃が好ましい。

【００５７】

本発明の薄膜形成用原料を用いて薄膜を製造する装置としては、周知な化学気相成長法用装置を用いることができる。具体的な装置の例としては図１のようなプレカーサをバブリング供給で行うことのできる装置や、図２のように気化室を有する装置や、図３又は図４のように反応性ガスに対してプラズマ処理を行うことのできる装置等が挙げられる。また、図１、図２、図３及び図４のような枚葉式装置に限らず、バッチ炉を用いた多数枚同時処理可能な装置を用いることもできる。

【００５８】

本発明の薄膜形成用原料が塗布法等の気化工程を伴わない薄膜形成法に用いる塗布液組成物である場合、この塗布液組成物として、上記一般式（１）及び一般式（２）で表されるホウ素化合物をそのまま用いてもよく、水、有機溶剤、又は水と有機溶剤の混合物に溶かしたものを用いてもよい。

【００５９】

上記有機溶剤は、上記一般式（１）及び一般式（２）で表されるホウ素化合物を安定に溶解することができれば、いずれのものでもよい。当該有機溶剤は、単一組成でも混合物でもよい。本発明の塗布液組成物に使用することができる有機溶剤の例としては、アルコール系溶剤、ジオール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、脂肪族又は脂環族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、シアノ基を有する炭化水素溶剤、その他の溶剤等が挙げられる。

【００６０】

アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、１－ブタノール、イソブタノール、２－ブタノール、第３ブタノール、ペン

タノール、イソペンタノール、２－ペンタノール、ネオペンタノール、第３ペンタノール、ヘキサノール、２－ヘキサノール、ヘプタノール、２－ヘプタノール、オクタノール、２－エチルヘキサノール、２－オクタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、メチルシクロペンタノール、メチルシクロヘキサノール、メチルシクロヘプタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、２－（２－メトキシエトキシ）エタノール、２－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）エタノール、３－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）プロパノール等が挙げられる。

【００６１】

ジオール系溶剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、イソプレングリコール（３－メチル－１，３－ブタンジオール）、１，２－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，２－オクタンジオール、オクタンジオール（２－エチル－１，３－ヘキサンジオール）、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジオール、１，２－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

【００６２】

ケトン系溶剤としては、例えば、アセトン、エチルメチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等が挙げられる。

【００６３】

エステル系溶剤としては、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸第２ブチル、酢酸第３ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸第３アミル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸第２ブチル、プロピオン酸第３ブチル、プロピオン酸アミル、プロピオン酸イソアミル、プロピオン酸第３アミル、プロピオン酸フェニル、２－エチルヘキサン酸メチル、２－エチルヘキサン酸エチル、２－エチルヘキサン酸プロピル、２－エチルヘキサン酸イソプロピル、２－エチルヘキサン酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ第２ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ第３ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ第２ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ第３ブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、ブチレングリコー

ルモノブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノ第２ブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、ブチレングリコールモノ第３ブチルエーテルアセテート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、オキソブタン酸メチル、オキソブタン酸エチル、γ－ラクトン、δ－ラクトン等が挙げられる。

【００６４】

エーテル系溶剤としては、例えば、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、モルホリン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジブチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。

【００６５】

脂肪族又は脂環族炭化水素系溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカリン、ソルベントナフサ等が挙げられる。

【００６６】

芳香族炭化水素系溶剤としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、ジエチルベンゼン、クメン、イソブチルベンゼン、シメン、テトラリンが挙げられる。

【００６７】

シアノ基を有する炭化水素溶剤としては、１－シアノプロパン、１－シアノブタン、１－シアノヘキサン、シアノシクロヘキサン、シアノベンゼン、１，３－ジシアノプロパン、１，４－ジシアノブタン、１，６－ジシアノヘキサン、１，４－ジシアノシクロヘキサン、１，４－ジシアノベンゼン等が挙げられる。

【００６８】

その他の溶剤としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

【００６９】

本発明においては、上記の有機溶剤のなかでも、アルコール系溶剤、ジオール系溶剤、及びエステル系溶剤が安価であり、しかも溶質に対する十分な溶解性を示し、さらに、シリコン基体、金属基体、セラミックス基体、ガラス基体、樹脂基体等の様々な基体に対する塗布溶媒として良好な塗布性を示すので、好ましい。なかでも、アルコール系溶剤が、溶質に対する溶解性が高く、特に好ましい。

【００７０】

塗布液組成物中の上記の有機溶剤の含有量は、特に限定されるものではなく、形成しようとする薄膜の厚さや、薄膜の製造方法に応じて適宜調節すればよい。例えば、塗布法によって薄膜を製造する場合には、有機溶剤１．０リットルに対して、上記一般式（１）及び一般式（２）で表されるホウ素化合物を０．０１～１０モル使用することが好ましい。上記一般式（１）及び一般式（２）で表されるホウ素化合物の割合が少ないほど得られる薄膜が薄くなるので、生産性の面から０．０１モル以上であることが好ましい。より具体的には、スピンコート法によって薄膜を製造する場合には、有機溶媒１．０リットルに対して、該ホウ素化合物を０．１～５モル使用することが好ましい。

【００７１】

次に、本発明の塗布法による薄膜の製造方法について説明する。本発明の薄膜の製造方法は、これまでに説明した本発明の薄膜形成用原料を基体上に塗布する工程（塗布工程）と、薄膜形成用原料が塗布された基体を８００℃以下に加熱して薄膜を形成する工程（成膜工程）とを有する。必要に応じて成膜工程の前に、基体を５０℃以上２００℃未満に保持し、有機溶剤等の低沸点成分を揮発させる乾燥工程をさらに有してもよい。

【００７２】

上記の塗布工程における塗布方法としては、スピンコート法、ディップ法、スプレーコート法、ミストコート法、フローコート法、カーテンコート法、ロールコート法、ナイフコート法、バーコート法、スリットコート法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、オフ

セット印刷法、インクジェット法、刷毛塗り等が挙げられる。

【００７３】

また、必要な膜厚を得るために、上記の塗布工程から任意の工程までを複数繰り返すことができる。例えば、塗布工程から成膜工程の全ての工程を複数回繰り返してもよく、塗布工程と乾燥工程を複数回繰り返してもよい。

【００７４】

本発明の薄膜の製造方法で用いることができる基体の材質としては、例えば、シリコン、セラミックス、ガラス、金属、樹脂、紙、ガラス等を挙げることができる。より具体的には、シリコンウェハ、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化タンタル、酸化チタン、窒化チタン、酸化ルテニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ランタン、金属ルテニウム、低密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、ＡＢＳ樹脂（アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体）、アクリル樹脂、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂（ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート）、ポリアセタール樹脂、セルロース誘導体等の樹脂基材；非塗工印刷用紙、微塗工印刷用紙、塗工印刷用紙（アート紙、コート紙）、特殊印刷用紙、コピー用紙（ＰＰＣ用紙）、未晒包装紙（重袋用両更クラフト紙、両更クラフト紙）、晒包装紙（晒クラフト紙、純白ロール紙）、コートボール、チップボール段ボール等の紙基材；銅板、鉄板、アルミ板等の金属基材；ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、シリカガラス、石英ガラス等のガラス基材；アルミナ；サファイア；ジルコニア；チタニア；酸化イットリウム；ＩＴＯ（インジウム錫オキサイド）等を挙げることができる。

【００７５】

本発明の薄膜の製造方法で用いることができる基体の形状としては、板状、球状、繊維状、鱗片状が挙げられる。基体表面は、平面であってもよく、トレンチ構造等の三次元構造となっていてもよい。

【００７６】

上記の乾燥工程、及び成膜工程においてプラズマ；レーザー；キセノンランプ、水銀ランプ、水銀キセノンランプ、キセノンフラッシュランプ、アルゴンフラッシュランプ、重水素ランプ等の放電ランプ；各種放射線等の熱以外のエネルギーを印加又は照射してもよい。

【００７７】

本発明の薄膜形成用原料を用いて製造される薄膜は、他のプレカーサ、反応性ガス及び製造条件を適宜選択することにより、メタル、酸化物セラミックス、窒化物セラミックス、ガラス等の所望の種類の薄膜とすることができる。製造される薄膜の組成としては、ホウ素を含有するケイ素薄膜が挙げられる。なかでも、ホウ素含有酸化ケイ素薄膜が特に好ましく製造される。ホウ素含有酸化ケイ素薄膜は、電子材料の層間絶縁膜等として用いられている。

【実施例】

【００７８】

以下、実施例及び比較例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例等によって何ら制限を受けるものではない。

【００７９】

［実施例１］化合物Ｎｏ．１の製造

アルゴンガス雰囲気下で、１リットル４つ口反応フラスコにおいて、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルエチレンジアミン１００．００ｇと水素化ホウ素ナトリウム２５．２５ｇを脱水処理したテトラヒドロフラン２０９．２３ｇと混合し、氷冷により２０℃以下に維持した。ここへ、あらかじめヨウ素８１．０１ｇを１６７．３９ｇの脱水処理したテトラヒドロフランに溶解した溶液を滴下して反応させた。滴下終了後、約７０℃で約２３時間反応させた。室温に戻した後、メンブレンフィルタにて濾過後、得られた濾液からテトラヒドロフランを留去し、液体残渣を得た。その液体残渣を、８Ｔｏｒｒの減圧下、バス１

００℃で蒸留し、塔頂温度６９℃にて留出した化合物を得た。収率は７６％であった。得られた化合物は２５℃、１ａｔｍにて無色透明の液体であった。元素分析及び^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析の結果、得られた化合物は、化合物Ｎｏ．１と同定された。これらの分析結果を以下に示す。

【００８０】

（分析値）

（１）元素分析（金属分析：ＩＣＰ－ＡＥＳ）

Ｂ：５．９質量％、Ｃ：６５．５質量％、Ｈ：１２．９質量％、Ｎ：１５．７質量％

（理論値；Ｂ：５．９４質量％、Ｃ：６５．９５質量％、Ｈ：１２．７３質量％、Ｎ：１５．３８質量％）

（２）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：重ベンゼン）（ケミカルシフト：多重度：Ｈ数）

（１．１８：ｓ：１８．００）（３．１２：ｓ：３．９８）（４．５９：ｍ：０．９５）

【００８１】

［実施例２］化合物Ｎｏ．２の製造

アルゴンガス雰囲気下で、５００ミリリットル４つ口反応フラスコにおいて、１，３－プロパンジアミン２４．３８ｇと水素化ホウ素ナトリウム１３．６９ｇを脱水処理したテトラヒドロフラン１１３．５８ｇと混合し、氷冷により２０℃以下に維持した。ここへ、あらかじめヨウ素４１．７４ｇを９４．８６ｇの脱水処理したテトラヒドロフランに溶解した溶液を滴下して反応させた。滴下終了後、約８５℃で約５時間反応させた。室温に戻した後、メンブレンフィルタにて濾過後、得られた濾液からテトラヒドロフランを留去し、液体残渣を得た。その液体残渣を、１４Ｔｏｒｒの減圧下、バス１２０℃で蒸留し、塔頂温度３１℃にて留出した化合物を得た。収率は４３％であった。得られた化合物は２５℃、１ａｔｍにて無色透明の液体であった。元素分析及び^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析の結果、得られた化合物は、化合物Ｎｏ．２と同定された。これらの分析結果を以下に示す。

【００８２】

（分析値）

（１）元素分析（金属分析：ＩＣＰ－ＡＥＳ）

Ｂ：１２．９質量％、Ｃ：４２．２質量％、Ｈ：１１．０質量％、Ｎ：３３．９質量％

（理論値；Ｂ：１２．８８質量％、Ｃ：４２．９３質量％、Ｈ：１０．８１質量％、Ｎ：３３．３８質量％）

（２）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：重ベンゼン）（ケミカルシフト：多重度：Ｈ数）

（１．５４：ｑｕｉｎ：２．００）（２．７１：ｍ：５．６１）（４．０３：ｍ：１．４１）

【００８３】

［実施例３］化合物Ｎｏ．３の製造

アルゴンガス雰囲気下で、２００ミリリットル４つ口反応フラスコにおいて、Ｎ－メチル－１，３－プロパンジアミン１０．００ｇと水素化ホウ素ナトリウム４．７２ｇを脱水処理したテトラヒドロフラン３２．７２ｇと混合し、氷冷により２０℃以下に維持した。ここへ、あらかじめヨウ素１４．９７ｇを３２．７２ｇの脱水処理したテトラヒドロフラン溶解した溶液を滴下して反応させた。滴下終了後、約８５℃で約５時間反応させた。室温に戻した後、メンブレンフィルタにて濾過後、得られた濾液からテトラヒドロフランを留去し、液体残渣を得た。その液体残渣を、４６Ｔｏｒｒの減圧下、バス７０℃で蒸留し、塔頂温度４５℃にて留出した化合物を得た。収率は５７％であった。得られた化合物は２５℃、１ａｔｍにて無色透明の液体であった。元素分析及び^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析の結果、得られた化合物は、化合物Ｎｏ．３と同定された。これらの分析結果を以下に示す。

【００８４】

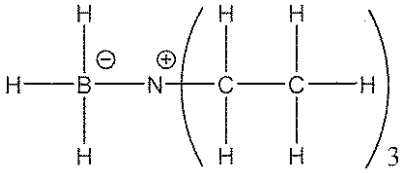
（分析値）

（１）元素分析（金属分析：ＩＣＰ－ＡＥＳ）

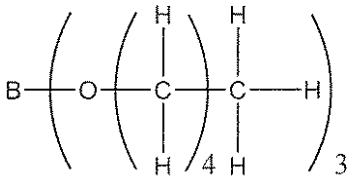
Ｂ：１１．１質量％、Ｃ：４８．６質量％、Ｈ：１１．５質量％、Ｎ：２８．８質量％

（理論値；Ｂ：１１．０４質量％、Ｃ：４９．０５質量％、Ｈ：１１．３２質量％、Ｎ：

２８．６０質量％）
（２）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒：重ベンゼン）（ケミカルシフト：多重度：Ｈ数）
（１．５９：ｑｕｉｎ：２．００）（２．６６：ｍ：８．１２）（４．０３：ｍ：１．８０）
【００８５】
［評価例１］
上記で得られた化合物Ｎｏ．１、化合物Ｎｏ．２、及び化合物Ｎｏ．３、並びに下記に示す比較化合物１及び比較化合物２について、下記に示す測定条件下でＴＧ－ＤＴＡ分析を行い、サンプルの重量が５０％減少した際の温度を測定した。評価結果を表１に示す。
（測定条件）
圧力：常圧
Ａｒ流量：１００ｍＬ／分
昇温速度：１０℃／分
サンプル量：約１０ｍｇ
【００８６】
【化１４】



比較化合物１



比較化合物２

【００８７】
【表１】
表１

	化合物の種類	50%減少時の温度(℃)
評価例1-1	化合物No.1	122
評価例1-2	化合物No.2	62
評価例1-3	化合物No.3	71
比較評価例1	比較化合物1	145
比較評価例2	比較化合物2	190

【００８８】
表１の結果より、評価例１－１、評価例１－２及び評価例１－３においては、比較評価例１及び比較評価例２よりも、サンプルの重量が５０％減少した際の温度が低く、高い蒸気圧を示すため、化合物Ｎｏ．１、化合物Ｎｏ．２、及び化合物Ｎｏ．３は、比較化合物１及び比較化合物２よりも気相法による薄膜形成に適した原料であることがわかった。さらに、評価例１－２及び評価例１－３においては、評価例１－１よりも、サンプルの重量が５０％減少した際の温度が低く、高い蒸気圧を示すため、化合物Ｎｏ．２及び化合物Ｎｏ．３は、化合物Ｎｏ．１よりも気相法による薄膜形成により適した原料であることがわかった。
【００８９】
［実施例４］ＡＬＤ法によるホウ素含有酸化ケイ素薄膜の製造

ホウ素原料として化合物Ｎｏ．１、ケイ素原料としてビス（ジエチルアミノ）シランをＡＬＤ用原料として、原料容器を２つにした以外は図１と同様の装置を用いて各々の原料をモル比１：１で供給しながら、以下の条件のＡＬＤ法により、シリコンウエハ上に薄膜Ａを製造した。得られた薄膜について、Ｘ線反射率法による膜厚測定、Ｘ線光電子分光法による薄膜構造及び薄膜組成の確認を行ったところ、得られた薄膜はホウ素含有酸化ケイ素薄膜であった。１サイクル当たりに得られる膜厚は、０．０１～０．１ｎｍであった。

【００９０】

（条件）

反応温度（基体温度）：３００℃

反応性ガス：オゾンガス

（工程）

下記（１）～（８）からなる一連の工程を１サイクルとして、９６サイクル繰り返した：

（１）ビス（ジエチルアミノ）シラン原料容器温度：２３℃、原料容器内圧力１００Ｐａの条件で気化させた化学気相成長用原料の蒸気を導入し、系圧１００Ｐａで２０秒間堆積させる；

（２）２５秒間のアルゴンパージにより、未反応原料を除去する；

（３）反応性ガスを導入し、系圧力１００Ｐａで２０秒間反応させる；

（４）２０秒間のアルゴンパージにより、未反応原料を除去する；

（５）化合物Ｎｏ．１原料容器温度：２３℃、原料容器内圧力１００Paの条件で気化させた化学気相成長用原料の蒸気を導入し、系圧１００Ｐａで５秒間堆積させる；

（６）２５秒間のアルゴンパージにより、未反応原料を除去する；

（７）反応性ガスを導入し、系圧力１００Ｐａで２０秒間反応させる；

（８）２０秒間のアルゴンパージにより、未反応原料を除去する。

【００９１】

［実施例５及び６］ＡＬＤ法によるホウ素含有酸化ケイ素薄膜の製造

ホウ素原料として化合物Ｎｏ．２または化合物Ｎｏ．３を用いた他は実施例４と同じ条件でシリコンウエハ上に薄膜Ｂ及び薄膜Ｃを製造した。得られた薄膜について、Ｘ線反射率法による膜厚測定、Ｘ線光電子分光法による薄膜構造及び薄膜組成の確認を行ったところ、得られた薄膜は全てホウ素含有酸化ケイ素薄膜であった。１サイクル当たりに得られる膜厚は、０．０１～０．１ｎｍであった。

【００９２】

［比較例１及び２］ＡＬＤ法によるホウ素含有酸化ケイ素薄膜の製造

ホウ素原料として比較化合物１または比較化合物２を用いた他は実施例４と同じ条件でシリコンウエハ上に薄膜α及び薄膜βを製造した。得られた薄膜について、Ｘ線反射率法による膜厚測定、Ｘ線光電子分光法による薄膜構造及び薄膜組成の確認を行ったところ、得られた薄膜は全てホウ素含有酸化ケイ素薄膜であった。１サイクル当たりに得られる膜厚は、０．０１～０．１ｎｍであった。

【００９３】

［評価例２］

上記で得られた薄膜Ａ、薄膜Ｂ、薄膜Ｃ、薄膜α、及び薄膜βについて、Ｘ線光電子分光法による薄膜中のホウ素濃度の測定、及びＦＥ－ＳＥＭによる表面観察を行った。評価結果を表２に示す。

【００９４】

【表２】
表２

	評価に用いた薄膜	ホウ素原料の種類	薄膜中のホウ素濃度	表面観察結果
評価例2-1	薄膜A	化合物No.1	7.5質量%	平滑
評価例2-2	薄膜B	化合物No.2	6.0質量%	平滑
評価例2-3	薄膜C	化合物No.3	6.3質量%	平滑
比較評価例3	薄膜α	比較化合物1	4.0質量%	凹凸有り
比較評価例4	薄膜β	比較化合物2	2.6質量%	凹凸有り

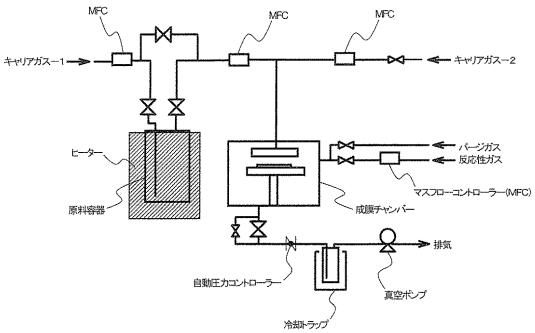
【００９５】
表２の結果より、薄膜Ａ、薄膜Ｂ、及び薄膜Ｃは、薄膜α及び薄膜βよりも薄膜中のホウ素濃度が高く平滑な薄膜であるため、化合物Ｎｏ．１、化合物Ｎｏ．２、及び化合物Ｎｏ．３は、比較化合物１及び比較化合物２よりもＡＬＤ法によるホウ素含有酸化ケイ素薄膜の製造に適した原料であることがわかった。さらに、薄膜Ａは薄膜Ｂ、及び薄膜Ｃよりも薄膜中のホウ素濃度が高いため、化合物Ｎｏ．１は化合物Ｎｏ．２、及び化合物Ｎｏ．３よりもＡＬＤ法によるホウ素含有酸化ケイ素薄膜の製造により適した原料であることがわかった。
以上より、本発明の薄膜形成用原料を用いて、ＡＬＤ法によりホウ素含有酸化ケイ素薄膜を製造した場合には、比較化合物を用いた場合よりも、ホウ素濃度が高く平滑な薄膜を製造することができるということがわかった。
【００９６】
［実施例７］塗布法によるホウ素含有酸化ケイ素薄膜の製造
１－ブタノール１．０リットルに化合物Ｎｏ．１とテトラエチルオルトシリケートを０．５モルずつ混合した組成物を塗布液組成物１とした。
塗布液組成物１を基体にキャストし、２５℃、１ａｔｍにて、５００ｒｐｍで１０秒間、スピンコート法で塗布した後、１２０℃ １０分間の乾燥工程、４００℃で１５分の仮焼工程、７００℃で３０分の焼成工程による形成工程を行い、基体上に薄膜Ｄを得た。得られた薄膜について、Ｘ線光電子分光法による薄膜構造及び薄膜組成の確認を行ったところ、得られた薄膜はホウ素含有酸化ケイ素薄膜であった。
【００９７】
［比較例３及び４］塗布法によるホウ素含有酸化ケイ素薄膜の製造
ホウ素原料として比較化合物１または比較化合物２を用いた他は実施例７と同じ条件で基体上に薄膜γ及び薄膜δを得た。得られた薄膜について、Ｘ線光電子分光法による薄膜構造及び薄膜組成の確認を行ったところ、得られた薄膜は全てホウ素含有酸化ケイ素薄膜であった。
【００９８】
［評価例３］
薄膜Ｄ、薄膜γ、及び薄膜δについて、Ｘ線光電子分光法による薄膜中のホウ素濃度の測定、及びＦＥ－ＳＥＭによる表面観察を行った。評価結果を表３に示す。
【００９９】
【表３】
表３

	評価に用いた薄膜	ホウ素原料の種類	薄膜中のホウ素濃度	表面観察結果
評価例3-1	薄膜D	化合物No.1	4.2質量%	平滑
比較評価例5	薄膜γ	比較化合物1	2.7質量%	凹凸有り
比較評価例6	薄膜δ	比較化合物2	2.2質量%	凹凸有り

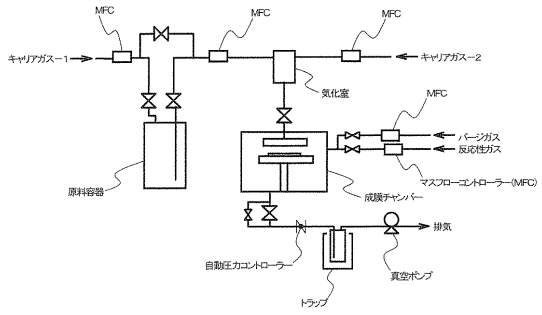
【０１００】
表３の結果より、薄膜Ｄは、薄膜γ及び薄膜δよりも薄膜中のホウ素濃度が高く平滑な薄膜であるため、化合物Ｎｏ．１は比較化合物１及び比較化合物２よりも塗布法によるホウ素含有酸化ケイ素薄膜の製造に適した原料であることがわかった。
以上より、本発明の薄膜形成用原料を用いて、塗布法によりホウ素含有酸化ケイ素薄膜

を製造した場合には、比較化合物を用いた場合よりも、ホウ素濃度が高く平滑な薄膜を製造することができるということがわかった。

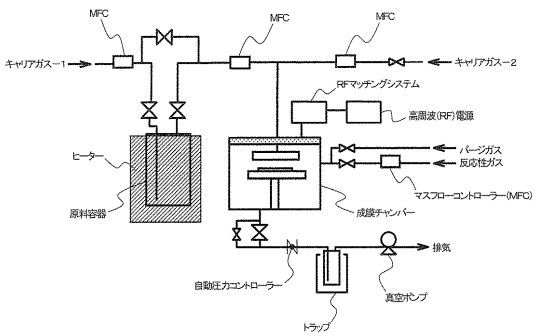
【図１】



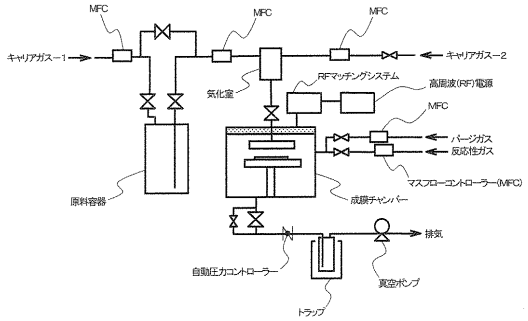
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ＦＩ
Ｃ０７Ｆ　5/02　(2006.01) Ｃ０７Ｆ　5/02　ＣＳＰＤ

(72)発明者　深谷　正宏
東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号　株式会社ＡＤＥＫＡ内
(72)発明者　東野　貴志
東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号　株式会社ＡＤＥＫＡ内

審査官　長谷川　直也

(56)参考文献　韓国公開特許第１０－２０１５－０１１０３１０（ＫＲ，Ａ）
特開平０４－２２８５７１（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１６２８０６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－１１４１６２（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０９１２０８２６（ＵＳ，Ｂ１）
特開２００７－１６２００８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ　２１／３１６
Ｈ０１Ｌ　２１／７６８
Ｈ０１Ｌ　２１／３１８
Ｃ２３Ｃ　１６／４２
Ｃ０７Ｆ　５／０２