

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6596737号
(P6596737)

(45) 発行日 令和1年10月30日(2019.10.30)

(24) 登録日 令和1年10月11日(2019.10.11)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 251/08	(2006.01)	C07C 251/08
C07F 13/00	(2006.01)	C07F 13/00
C23C 16/455	(2006.01)	C23C 16/455
C23C 16/18	(2006.01)	C23C 16/18
C23C 16/40	(2006.01)	C23C 16/40

A

請求項の数 52 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-552193 (P2016-552193)
 (86) (22) 出願日 平成26年10月24日 (2014.10.24)
 (65) 公表番号 特表2016-540038 (P2016-540038A)
 (43) 公表日 平成28年12月22日 (2016.12.22)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2014/062108
 (87) 國際公開番号 WO2015/065823
 (87) 國際公開日 平成27年5月7日 (2015.5.7)
 審査請求日 平成29年9月15日 (2017.9.15)
 (31) 優先権主張番号 61/896,218
 (32) 優先日 平成25年10月28日 (2013.10.28)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73) 特許権者 591032596
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミック
 ト ベシュレンクテル ハフツング
 Merck Patent Gesell
 schaft mit beschrae
 nker Haftung
 ドイツ連邦共和国 テー-64293 ダ
 ルムシュタット フランクフルター シュ
 トラーセ 250
 Frankfurter Str. 25
 O, D-64293 Darmstadt
 , Federal Republic o
 f Germany

最終頁に続く

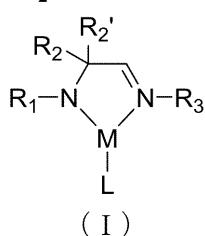
(54) 【発明の名称】アミドイミン配位子を含む金属複合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学式Iの金属複合体：

【化1】



10

式中、R₁、R₂、R_{2'}、およびR₃は、アルキル、およびアリールからなる群から独立に選択される：

Mは、マンガン、コバルト、ニッケル、および銅からなる群から選択され；また、Lは、ジアザブタジエン配位子、アミジネート配位子、およびアリル配位子からなる群より選択される一つの配位子である。

【請求項2】

式中、R₁、R₂、R_{2'}、およびR₃は、C₁～C₄のアルキル、およびC₆～C₁₀のアリールからなる群から独立に選択される、請求項1に記載の金属複合体。

20

【請求項 3】

式中、R₁、R₂、R_{2'}、およびR₃は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、およびフェニルからなる群から独立に選択される、請求項1または2に記載の金属複合体。

【請求項 4】

式中、R₂およびR_{2'}は、各々、メチルである、請求項1～3の何れか1項に記載の金属複合体。

【請求項 5】

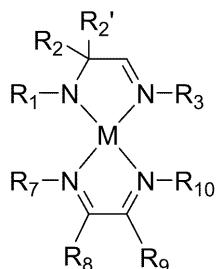
式中、Lは、³-アリル配位子である、請求項1～4の何れか1項に記載の金属複合体。

10

【請求項 6】

化学式I Bの金属複合体：

【化2】



20

(I B)

式中、R₁、R₂、R_{2'}、およびR₃は、アルキル、およびアリールからなる群から独立に選択され；

R₇、R₈、R₉およびR₁₀は、水素、アルキル、およびアリールからなる群から独立に選択され；また、

Mは、周期表7～10族から選択される金属、または銅である。

【請求項 7】

式中、Mは、マンガン、コバルト、ニッケル、および銅からなる群から選択される、請求項6に記載の金属複合体。

30

【請求項 8】

式中、R₁、R₂、R_{2'}、およびR₃は、C₁～C₄のアルキル、およびC₆～C₁₀のアリールからなる群から独立に選択され；また、R₇、R₈、R₉およびR₁₀は、水素、C₁～C₄アルキル、およびC₆～C₁₀アリールからなる群から独立に選択される、請求項6または7に記載の金属複合体。

【請求項 9】

式中、R₁、R₂、R_{2'}、およびR₃は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、およびフェニルからなる群から独立に選択され；また、R₇、R₈、R₉およびR₁₀は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、およびフェニルからなる群から独立に選択される、請求項6～8の何れか1項に記載の金属複合体。

40

【請求項 10】

式中、R₂およびR_{2'}は、各々、メチルである、請求項6～9の何れか1項に記載の金属複合体。

【請求項 11】

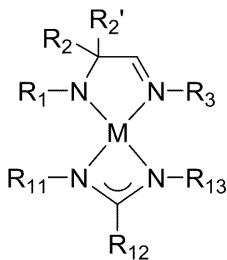
式中、R₈およびR₉は、各々、水素である、請求項6～10の何れか1項に記載の金属複合体。

【請求項 12】

化学式I Cの金属複合体：

50

【化3】



(I C)

10

式中、R₁、R₂、R_{2'}、R₃、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、水素、アルキル、およびアリールからなる群から独立に選択され；また、

Mは、周期表7～10族から選択される金属、または銅である。

【請求項13】

式中、Mは、マンガン、コバルト、ニッケル、および銅からなる群から選択される、請求項12に記載の金属複合体。

【請求項14】

式中、R₁、R₂、R_{2'}、R₃、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、水素、C₁～C₄アルキル、およびC₆～C₁₀アリールからなる群から独立に選択される、請求項12または13に記載の金属複合体。 20

【請求項15】

式中、R₁、R₂、R_{2'}、R₃、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、およびフェニルからなる群から独立に選択される、請求項12～14の何れか1項に記載の金属複合体。

【請求項16】

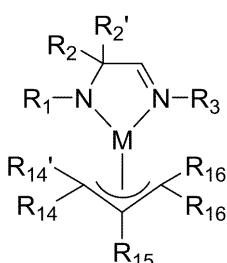
式中、R₂およびR_{2'}は、各々、メチルである、請求項12～15の何れか1項に記載の金属複合体。

【請求項17】

化学式I Dの金属複合体：

30

【化4】



(I D)

40

式中、R₁、R₂、R_{2'}およびR₃は、アルキル、およびアリールからなる群から独立に選択され；

R₁₄、R_{14'}、R₁₅、R₁₆およびR_{16'}は、水素、アルキル、アリール、およびシリルからなる群から独立に選択され；また、

Mは、周期表7～10族から選択される金属、または銅である。

【請求項18】

式中、Mは、マンガン、コバルト、ニッケル、および銅からなる群から選択される、請求項17に記載の金属複合体。

【請求項19】

50

式中、 R_1 、 R_2 、 R_2' および R_3 は、 C_1 ~ C_4 アルキル、および C_6 ~ C_{10} アリールからなる群から独立に選択され；また、

R_{14} 、 R_{14}' 、 R_{15} 、 R_{16} および R_{16}' は、水素、 C_1 ~ C_4 アルキル、 C_6 ~ C_{10} アリール、および トリ(C_1 ~ C_4 アルキル)シリルからなる群から独立に選択される、請求項 17 または 18 に記載の金属複合体。

【請求項 20】

式中、 R_1 、 R_2 、 R_2' および R_3 は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、および フェニルからなる群から独立に選択され；また、

R_{14} 、 R_{14}' 、 R_{15} 、 R_{16} および R_{16}' は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、フェニル、および トリメチルシリルからなる群から独立に選択される、請求項 17 ~ 19 の何れか 1 項に記載の金属複合体。 10

【請求項 21】

式中、 R_2 および R_2' は、各々、メチルである、請求項 17 ~ 20 の何れか 1 項に記載の金属複合体。

【請求項 22】

請求項 1 ~ 21 の何れか 1 項に記載の金属複合体の溶媒和物。

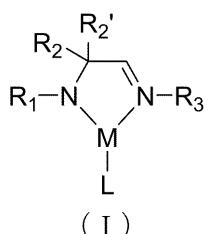
【請求項 23】

溶媒和物は、エーテル溶媒和物、アミン溶媒和物、または芳香族炭化水素溶媒和物である、請求項 22 に記載の金属複合体の溶媒和物。 20

【請求項 24】

気相蒸着プロセスによって金属含有被膜を形成する方法であり、化学式 I の構造を示す少なくとも一つの金属複合体を気化することを含む方法：

【化 5】



30

式中、 R_1 および R_3 は、水素、アルキル、および アリールからなる群から独立に選択され；

R_2 および R_2' は、アルキル、および アリールからなる群から独立に選択され；

M は、周期表 7 ~ 10 族から選択される金属、または銅であり；また、

L は、ジアザブタジエン配位子、アミジネート配位子、および アリル配位子からなる群より選択される一つの配位子である。

【請求項 25】

40

請求項 24 に記載の方法であり、 M は、マンガン、コバルト、ニッケル、および 銅からなる群から選択される方法。

【請求項 26】

請求項 24 または 25 に記載の方法であり、 R_1 および R_3 は、水素、 C_1 ~ C_4 アルキル、および C_6 ~ C_{10} アリールからなる群から独立に選択され；

R_2 および R_2' は、 C_1 ~ C_4 アルキル、および C_6 ~ C_{10} アリールからなる群から独立に選択される方法。

【請求項 27】

請求項 24 ~ 26 の何れか 1 項に記載の方法であり、 R_1 および R_3 は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、および フエ 50

ニルからなる群から独立に選択され；

R_2 および $R_{2'}$ は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、およびフェニルからなる群から独立に選択される方法。

【請求項 28】

請求項 24～27 の何れか 1 項に記載の方法であり、 R_2 および $R_{2'}$ は、各々、メチルである方法。

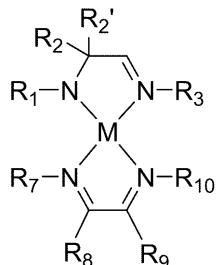
【請求項 29】

請求項 24～28 の何れか 1 項に記載の方法であり、L は、³-アリル配位子である方法。

【請求項 30】

気相蒸着プロセスによって金属含有被膜を形成する方法であり、化学式 IB の構造を示す少なくとも一つの金属複合体を気化することを含む方法：

【化 6】



(IB)

式中、 R_1 、 R_2 、 $R_{2'}$ 、 R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、水素、アルキル、およびアリールからなる群から独立に選択され；また、

M は、周期表 7～10 族から選択される金属、または銅である。

【請求項 31】

請求項 30 に記載の方法であり、M は、マンガン、コバルト、ニッケル、および銅からなる群から選択される方法。

【請求項 32】

請求項 30 または 31 に記載の方法であり、 R_1 、 R_2 、 $R_{2'}$ 、 R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、水素、 C_1 ～ C_4 アルキル、および C_6 ～ C_{10} アリールからなる群から独立に選択される方法。

【請求項 33】

請求項 30～32 の何れか 1 項に記載の方法であり、 R_1 、 R_2 、 $R_{2'}$ 、 R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、およびフェニルからなる群から独立に選択される方法。

【請求項 34】

請求項 30～33 の何れか 1 項に記載の方法であり、 R_2 および $R_{2'}$ は、各々、メチルである方法。

【請求項 35】

請求項 30～34 の何れか 1 項に記載の方法であり、 R_8 および R_9 は、各々、水素である方法。

【請求項 36】

気相蒸着プロセスによって金属含有被膜を形成する方法であり、請求項 12～16 の何れか 1 項に記載の化学式 IC により示される構造を有する少なくとも一つの金属複合体を気化することを含む方法。

【請求項 37】

気相蒸着プロセスによって金属含有被膜を形成する方法であり、化学式 ID の構造を示す少なくとも一つの金属複合体を気化することを含む方法：

10

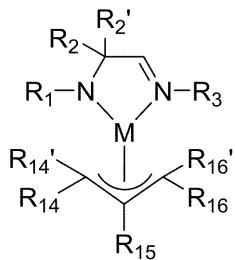
20

30

40

50

【化7】



(I D)

10

式中、R₁、R₂、R_{2'}、およびR₃は、水素、アルキル、およびアリールからなる群から独立に選択され；

R₁₄、R_{14'}、R₁₅、R₁₆およびR_{16'}は、水素、アルキル、アリール、およびシリルからなる群から独立に選択され；また、

Mは、周期表7～10族から選択される金属、または銅である。

【請求項38】

請求項37に記載の方法であり、Mは、マンガン、コバルト、ニッケル、および銅からなる群から選択される方法。

【請求項39】

請求項37または38に記載の方法であり、R₁、R₂、R_{2'}、およびR₃は、水素、C₁～C₄アルキル、およびC₆～C₁₀アリールからなる群から独立に選択され；また、

R₁₄、R_{14'}、R₁₅、R₁₆およびR_{16'}は、水素、C₁～C₄アルキル、C₆～C₁₀アリール、およびトリ(C₁～C₄アルキル)シリルからなる群から独立に選択される方法。

【請求項40】

請求項37～39の何れか1項に記載の方法であり、R₁、R₂、R_{2'}、およびR₃は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、およびフェニルからなる群から独立に選択され；また、

R₁₄、R_{14'}、R₁₅、R₁₆およびR_{16'}は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、フェニル、およびトリメチルシリルからなる群から独立に選択される方法。

【請求項41】

請求項37～40の何れか1項に記載の方法であり、R₂およびR_{2'}は、各々、メチルである方法。

【請求項42】

請求項24～41の何れか1項に記載の方法であり、気相蒸着プロセスは化学気相蒸着である方法。

【請求項43】

請求項42に記載の方法であり、化学気相蒸着はパルス化学気相蒸着、または連続フローチャンネル気相蒸着である方法。

【請求項44】

請求項42に記載の方法であり、化学気相蒸着は液体注入化学気相蒸着である方法。

【請求項45】

請求項24～41の何れか1項に記載の方法であり、気相蒸着プロセスは原子層蒸着である方法。

【請求項46】

請求項45に記載の方法であり、原子層蒸着は液体注入原子層蒸着、またはプラズマ強化原子層蒸着である方法。

20

30

40

50

【請求項 4 7】

請求項 2 4 ~ 4 6 の何れか 1 項に記載の方法であり、少なくとも一つの金属複合体は、酸化金属被膜の形成のため、酸素供給源のパルスに代わるパルスにおける基板へと供給される方法。

【請求項 4 8】

請求項 4 7 に記載の方法であり、酸素供給源が H_2O 、空気、 O_2 、 およびオゾンからなる群から選択される方法。

【請求項 4 9】

請求項 2 4 ~ 4 8 の何れか 1 項に記載の方法であり、水素、水素プラズマ、酸素、空気、水、アンモニア、ヒドラジン、ボラン、シラン、オゾン、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも一つの共反応剤の気化をさらに含む方法。 10

【請求項 5 0】

請求項 2 4 ~ 4 8 の何れか 1 項に記載の方法であり、共反応剤であるヒドラジンの気化をさらに含む方法。

【請求項 5 1】

請求項 5 0 の方法であり、ヒドラジンが、ヒドラジン (N_2H_4)、または N, N - ジメチルヒドラジンである方法。

【請求項 5 2】

請求項 2 4 ~ 5 1 の何れか 1 項に記載の方法であり、DRAM 応用、または CMOS 応用に用いられる方法。 20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本技術は、少なくとも一つのアミドイミン配位子を含む金属複合体、当該金属複合体の製造方法、および当該金属複合体を用いた金属含有薄被膜の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

薄被膜の製造には、様々な前駆物質および蒸着技術が用いられている。当該技術には、反応性スパッタリング、イオンアシスト蒸着、ゾルゲル蒸着、CVD (有機金属 CVD、または MOCVD としても知られている)、および ALD (原子層エピタキシーとしても知られている) が含まれる。CVD および ALD プロセスは、優れた合成制御、高い被膜均一性、優れたドーピング制御といった利点を持つ点、および、特筆すべきは、現代のマイクロ電子デバイスに関連して平面でない場合でも優れた等角段階被覆率を示す点により、利用が増えてきている。 30

【0003】

CVD は、基板表面上に薄被膜を形成するために、前駆物質が用いられる化学プロセスである。一般的な CVD プロセスにおいては、前駆物質は、低圧条件下、または大気圧反応チャンバー内で、基板 (例えば、ウェーハ) 表面を通過する。前駆物質は、基板表面上で反応、および / または、分解して、蒸着材料の薄被膜を形成する。副産物である揮発材は、反応チャンバーを通って、気体の流れにより除去される。蒸着被膜の膜厚は、温度、圧力、気体流量の容積、気体流量の均一性、化学消耗効果、または時間といった、多くの要因の相互作用に依存するため、制御が難しいとされている。 40

【0004】

ALD もまた、薄被膜蒸着方法である。表面反応に基づいた自己制御可能、かつ、連続で均一な被膜を製造する技術であり、膜厚を厳密に制御でき、基板表面上の様々な組み合わせの前駆物質によってもたらされる材料の、等角薄被膜を蒸着できる。ALD において、前駆物質は、反応中に分離される。第一の前駆物質は、基板表面上の単一層を形成する基板表面を通過する。あらゆる過剰の未反応の前駆物質も、反応チャンバー外に除去される。その後、第二の前駆物質は、基板表面を通過し、第一の前駆物質と反応し、基板表面上に初めに形成された単一層被膜上に、第二の単一層被膜を形成する。このサイクルは、 50

所望の厚さの被膜が完成するまで繰り返される。

【0005】

薄被膜、特に金属含有薄被膜は、ナノテクノロジーや半導体デバイスの加工技術といった、様々な重要な応用形態を有する。当該応用例は、高性能インデックス・オプティカル・コーティング、腐食防止コーティング、光触媒自己自浄ガラスコーティング、生物学的適合コーティング、電界効果トランジスタ(FETs)中の誘導性コンデンサー層およびゲートトランジスタ絶縁フィルム、コンデンサー電極、ゲート電極、接着拡散遮断、および集積回路である。誘電性薄被膜は、赤外線検知器や不揮発性ランダム・アクセス・メモリ(NV-FeRAMs)において用いられる、ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ(DRAM)への応用や強誘導性ペロブスカイト用の高-誘導オキシド等、マイクロエレクトロニク技術にも用いられる。マイクロエレクトロニクの部品のサイズが縮小し続けることは、薄被膜技術の進展において重要性が増している。10

【0006】

マンガン含有薄被膜の製造に関する技術は、特に注目されている。例えば、マンガン含有被膜は、触媒、バリア、メモリ素子、ディスプレイ、センサー、ナノエレクトロニクス、およびマイクロエレクトロニクスといった分野における、数多くの実用的応用を含んでいる。エレクトロニク分野への応用の場合、元素マンガン金属、または窒化マンガン被膜が、二酸化ケイ素基板(例えば、自己形成拡散バリア層)への銅配線の拡散を防ぐようなバリア層、としての役割を果たし得る。他の金属系を基板としたバリア層は、銅原子分散を抑制するために用いられることがあるが、このシステムには未だ改善の余地がある。20 例えば、窒化タンタルは、約10以上、当該被膜が連続体である厚さ、の膜厚において安定的に銅拡散を妨げるが、窒化タンタルが連続体でない、より薄い被膜の場合は、適切な拡散防止性能を示さない。そのため、より小さなノードデバイス(32nm以下)において、より薄い拡散バリアが必要とされている。次世代デバイスにおいて、窒化マンガンの拡散バリアは、配線工程の銅配線中のタンタル基板の拡散バリアとの魅力的な代替品である、と示唆されている。しかし、高性能、および/または、高純度を示す元素マンガン被膜、または窒化マンガン被膜を提供し得るマンガン前駆物質の例は、ほとんどない。望ましいマンガン前駆物質はしばしば、蒸気圧または反応率が優れない、および/または、望ましくない形態を持つマンガン含有被膜を製造する。従って、窒化マンガン被膜、または他のマンガン含有被膜を製造するための気相蒸着プロセスにおいて、前駆物質としての利用に優れた性能特性を示すマンガン複合体の開発に、著しく注目が集まっている。例えば、当該前駆物質から薄被膜を蒸着する方法として、より一層優れた性能特性(例えば、マンガン前駆物質で形成された被膜が示す、熱安定性、蒸気圧、蒸着率、およびバリア性能)を示すマンガン前駆物質が必要とされている。30

【発明の概要】

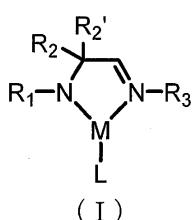
【0007】

ある側面においては、化学式Iの金属複合体が提供される：

【0008】

【化1】

40



【0009】

式中、R₁、R₂、R_{2'}およびR₃は、水素、アルキル、またはアリールを含む群から独立に選択される；Mは、周期表7～10族から選択される金属、または銅であり；ま50

た、Lは、少なくとも一つの配位子を含む。

【0010】

化学式Iの金属複合体の特定の実施形態において、Mは、マンガン、コバルト、ニッケル、または銅を含む群から選択される。特定の実施形態において、Mは、マンガンである。

【0011】

化学式Iの金属複合体の特定の実施形態において、R₁、R₂、R_{2'}、およびR₃は、水素、C₁～C₄のアルキル、またはC₆～C₁₀のアリールを含む群から独立に選択される。特定の実施形態において、R₁、R₂、R_{2'}、およびR₃は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、またはフェニルを含む群から独立に選択される。他の実施形態において、R₂およびR_{2'}は、各々、メチルである。

【0012】

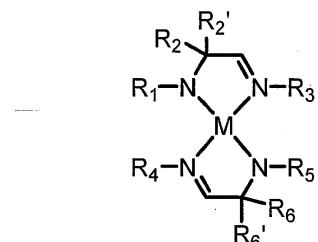
化学式Iの金属複合体の特定の実施形態において、Lは、単座、または二座の配位子を少なくとも一つ含む。当該実施形態において、Lは、例えば、アミドイミン配位子、ジアザブタジエン(DAD)配位子、アミジネート(AMD)配位子、またはアリル配位子であってもよい。一つまたは複数の実施形態において、Lは、³-アリル配位子である。

【0013】

他の側面においては、化学式IAの金属複合体が提供される：

【0014】

【化2】



(IA)

【0015】

式中、R₁、R₂、R_{2'}、R₃、R₄、R₅、R₆およびR_{6'}は、水素、アルキル、またはアリールを含む群から独立に選択され；また、Mは、周期表7～10族から選択される金属、または銅である。

【0016】

化学式IAの金属複合体の特定の実施形態において、Mは、マンガン、コバルト、ニッケル、または銅を含む群から選択される。特定の実施形態において、Mは、マンガンである。

【0017】

化学式IAの金属複合体の特定の実施形態において、R₁、R₂、R_{2'}、R₃、R₄、R₅、R₆およびR_{6'}は、C₁～C₄のアルキル、またはC₆～C₁₀のアリールを含む群から独立に選択される。特定の実施形態において、R₁、R₂、R_{2'}、R₃、R₄、R₅、R₆およびR_{6'}は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、またはフェニルを含む群から独立に選択される。

【0018】

化学式IAの金属複合体の特定の実施形態において、R₂、R_{2'}、R₆およびR_{6'}は、各々、メチルである。

【0019】

10

20

30

40

50

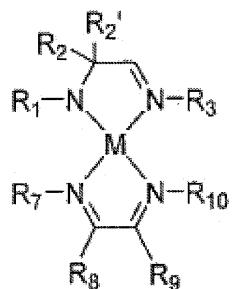
特定の実施形態において、化学式 I A の金属複合体は、ホモレプティック金属複合体であり、 $R_1 = R_5$ 、 $R_2 = R_6$ 、 $R_{2'} = R_{6'}$ 、 および $R_3 = R_4$ である。

【0020】

他の側面においては、化学式 I B の金属複合体が提供される：

【0021】

【化3】



10

(IB)

【0022】

式中、 R_1 、 R_2 、 $R_{2'}$ 、 R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、水素、アルキル、またはアリールを含む群から独立に選択され；また、 M は、周期表 7 ~ 10 族から選択される金属、または銅である。

20

【0023】

化学式 I B の金属複合体の特定の実施形態において、 M は、マンガン、コバルト、ニッケル、または銅を含む群から選択される。特定の実施形態において、 M は、マンガンである。

【0024】

化学式 I B の金属複合体の特定の実施形態において、化学式 I B の金属複合体は、 R_1 、 R_2 、 $R_{2'}$ 、 R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル、または $C_6 \sim C_{10}$ のアリールを含む群から独立に選択される。特定の実施形態において、 R_1 、 R_2 、 $R_{2'}$ 、 R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、またはフェニルを含む群から独立に選択される。

30

【0025】

化学式 I B の金属複合体の特定の実施形態において、 R_2 および $R_{2'}$ は、各々、メチルである。

【0026】

化学式 I B の金属複合体の特定の実施形態において、 R_8 および R_9 は、各々、水素である。

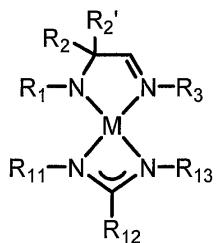
【0027】

他の側面においては、化学式 I C の金属複合体が提供される：

【0028】

40

【化4】



(I C)

10

【0029】

式中、R₁、R₂、R_{2'}、R₃、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、水素、アルキル、またはアリールを含む群から独立に選択され；また、Mは、周期表7～10族から選択される金属、または銅である。

【0030】

化学式I Cの金属複合体の特定の実施形態において、Mは、マンガン、コバルト、ニッケル、または銅を含む群から選択される。特定の実施形態において、Mは、マンガンである。

【0031】

20

化学式I Cの金属複合体の特定の実施形態において、R₁、R₂、R_{2'}、R₃、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、水素、C₁～C₄のアルキル、またはC₆～C₁₀のアリールを含む群から独立に選択される。特定の実施形態において、R₁、R₂、R_{2'}、R₃、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、またはフェニルを含む群から独立に選択される。

【0032】

化学式I Cの金属複合体の特定の実施形態において、R₂およびR_{2'}は、各々、メチルである。

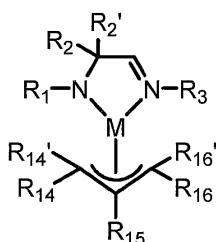
【0033】

30

他の側面においては、化学式I Dの金属複合体が提供される：

【0034】

【化5】



(I D)

40

【0035】

式中、R₁、R₂、R_{2'}およびR₃は、水素、アルキル、またはアリールを含む群から独立に選択され；R₁₄、R_{14'}、R₁₅、R₁₆およびR_{16'}は、水素、アルキル、アリール、またはシリルを含む群から独立に選択され；また、Mは、周期表7～10族から選択される金属、または銅である。

【0036】

化学式I Dの金属複合体の特定の実施形態において、Mは、マンガン、コバルト、ニッ

50

ケル、または銅を含む群から選択される。特定の実施形態において、Mは、マンガンである。

【0037】

化学式IDの金属複合体の特定の実施形態において、R₁、R₂、R₂、およびR₃は、水素、C₁～C₄のアルキル、またはC₆～C₁₀のアリールを含む群から独立に選択され；また、R₁₄、R₁₄、R₁₅、R₁₆およびR₁₆は、水素、C₁～C₄のアルキル、C₆～C₁₀のアリール、またはトリ(C₁～C₄のアルキル)シリルを含む群から独立に選択される。特定の実施形態において、R₁、R₂、R₂、およびR₃は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、またはフェニルを含む群から独立に選択され；R₁₄、R₁₄、R₁₅、R₁₆およびR₁₆は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、フェニル、またはトリメチルシリルを含む群から独立に選択される。
10

【0038】

化学式IDの金属複合体の特定の実施形態において、R₂およびR₂は、各々、メチルである。

【0039】

他の側面では、化学式I、IA、IB、IC、またはIDの何れか一つの金属複合体の溶媒和物を提供する。特定の実施形態において、溶媒和物は、金属複合体の金属中心に結合する溶媒(配位子)を含む。特定の実施形態において、溶媒和物はエーテル溶媒和物、アミン溶媒和物、または炭化水素溶媒和物である。
20

【0040】

本技術の他の側面は、上記化学式I、IA、IB、IC、またはIDの金属複合体を含む、金属複合体の製造方法、当該金属複合体の中間体の製造方法、または、金属含有被膜の製造の前駆物質として当該金属複合体を用いた気相蒸着方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】化学式Iの金属複合体の様々な実施形態を示す図であり、Mは、周期表7～10族から選択される金属、または銅である。

【図2】配位子Lの様々な実施形態を示す図であり、何れの組み合わせにおいても、図1に示す化学式Iの金属複合体の何れか一つと結合してもよい。
30

【発明の詳細な説明】

【0042】

以下に、本技術をいくつかの実施形態により具体的に説明するが、本技術は、以下の実施形態中の製造またはプロセスの段階の詳細に限定されるものではない。本技術は、他の実施形態および任意のまたは公知の方法を用いた変更が可能である。本金属複合体および化合物は、特定の立体化学を有する構造式を用いて、以下に図示され得る。これらの図表は、単に例示しているのみであり、或る特定の立体化学に開示の構造に限定されるものではない。むしろ、図示する構造は、上記化学式を有するすべての当該金属複合体および化合物を表記することを目的としている。

【0043】

様々な側面では、金属複合体、当該金属複合体の製造方法、および当該金属複合体を用いた金属含有薄被膜の製造方法を提供する。

【0044】

以下で用いられるように、「金属複合体」(より簡易には、「複合体」)および「前駆物質」の用語は、同じ意味で使うことができ、例えば、ALDまたはCVDのような気相蒸着プロセスを用いた、金属含有被膜の製造に用いることができる金属含有分子、または化合物を意味する。金属複合体は、金属含有被膜の製造のために、基板または基板表面に蒸着し、基板または基板表面に吸収され、基板または基板表面上で分解され、基板または基板表面へと供給され、および/または、基板または基板表面上を通過する。一つまたは複数の実施形態において、ここに開示するような金属複合体は、マンガン複合体である。
50

【0045】

以下で用いられるように、「金属含有被膜」の用語は、元素金属被膜だけでなく、以下により広く定義されるように、一つまたは複数の元素の他に、金属を含む被膜、例えば、酸化金属被膜、窒化金属被膜、ケイ化金属被膜等、を意味する。以下で用いられるように、「元素金属被膜」および「純金属被膜」の用語は、同じ意味で使うことができ、すべてまたは一部に金属を含む被膜を意味する。例えば、元素金属被膜は、100%純金属を含むか、一つまたは複数の不純物の他に、少なくとも90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.9%、または99.99%の純金属を含んでいてもよい。文脈通りであるが、「金属被膜」の用語は、元素金属被膜を意味するものとする。特定の実施形態において、金属含有被膜は元素マンガン被膜を含む。他の実施形態において、金属含有被膜は、酸化マンガン被膜、窒化マンガン被膜、または、ケイ化マンガン被膜を含む。当該マンガン含有被膜はここに開示されるマンガン複合体から製造することができる。10

【0046】

以下で用いられるように、「気相蒸着プロセス」の用語は、あらゆるタイプの気相蒸着技術を意味し、CVDおよびALDを含むが、これに限らない。多くの実施形態において、CVDは、従来の（すなわち、連続フロー）CVD、液体注入CVD、または光CVDといった形態を探ることができる。また、CVDは、パルス技術、すなわち、パルスCVDといった形態を探ることができる。他の実施形態において、ALDは、従来の（すなわち、パルス注入）ALD、液体注入ALD、光ALD、プラズマALD、またはプラズマ強化ALDといった形態を探ることができる。さらに、「気相蒸着プロセス」の用語は、Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes, and Applications; Jones, A. C. ; Hitchman, M. L., Eds. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009; Chapter 1, pp 1-36に記載の様々な気相蒸着技術を含む。20

【0047】

「アルキル」の用語は（単独、若しくは他の用語との組み合わせにおいて）、長さ1から約12までの炭素原子を有する飽和炭化水素鎖を意味し、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル等のように続くが、これに限らない。アルキル基は、直鎖、または分鎖であってよい。「アルキル」は、アルキル基のすべての構造異性体を含む。例えば、以下で用いられるように、プロピルは、n-プロピルおよびイソプロピルの両方を含み、ブチルは、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、およびtert-ブチルを含む。さらに、以下で用いられるように、「Me」はメチル、「Et」はエチル、「i-Pr」はイソプロピル、「t-Bu」はtert-ブチル、および「Np」はネオペンチルを意味する。特定の実施形態において、アルキル基はC₁～C₈のアルキル、またはC₁～C₄のアルキルである。30

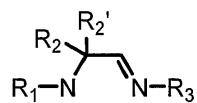
【0048】

「溶媒和物」の用語は、ここに開示するどのような金属複合体との関係においても、金属複合体と結合する溶媒量が化学量論的、または非化学量論的であるものをさらに含む金属複合体を意味する。例えば、溶媒は、金属複合体の金属中心と（例えば、配位子として）共有結合することも、または非共有分子間力等を通して、（例えば、結晶化の溶媒として）金属複合体と結合することもできる。40

【0049】

ここに開示するような金属複合体はすべて、アミドイミン配位子を少なくとも一つ含む。任意の金属複合体が、アミドイミン配位子を一つ以上、例えば、二つのアミドイミン配位子を含む場合、アミドイミン配位子は、各々状況に応じて、等しくても、または異なっていてもよい。アミドイミン配位子は、形式的な陰イオンアミン基（すなわち、アミド基）、および形式的な中間イミン基を特徴づけ、化学式IIの化合物のように記載される：
【0050】

【化6】



(II)

【0051】

式中、 R_1 、 R_2 、 R_2' 、および R_3 は、水素、アルキル、またはアリールを含む群から独立に選択される。アミドイミン配位子は、アミド基およびイミン基の複数の窒素原子を通じて金属複合体の金属中心に配位する。さらにここに開示するような金属複合体は、一つまたは複数のアミドイミン配位子に加えて、金属中心に結合する他の複数の配位子を含むことができる。理論に反して、当該アミドイミン配位子は、すべての窒素結合および金属中心安定性といった、アミドジイミンおよびベータジイミンの利点を提供すると考えられている。同時に、アミドイミン配位子は、比較的弱いイミン-金属結合を有するため、より不安定だと考えられている。この観点において、当該アミドイミン配位子を含む金属複合体は、様々な気相蒸着プロセスにおける金属含有薄被膜の調製において、優れた候補物である。

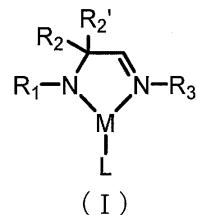
10

【0052】

これらより、ある側面では、化学式Iの金属複合体を提供する：

【0053】

【化7】



(I)

20

30

【0054】

式中、 R_1 、 R_2 、 R_2' 、および R_3 は、水素、アルキル、またはアリールを含む群から独立に選択され； M は、周期表7~10族から選択される金属、または銅であり；また、 L は、配位子を少なくとも一つ含む。

【0055】

化学式Iの金属複合体の特定の実施形態において、 M は、マンガン、コバルト、ニッケル、または銅を含む群から選択される。特定の実施形態において、 M は、マンガンである。

40

【0056】

化学式Iの金属複合体の特定の実施形態において、 R_1 、 R_2 、 R_2' 、および R_3 は、水素、 C_1 ~ C_4 のアルキル、または C_6 ~ C_{10} のアリールを含む群から独立に選択される。特定の実施形態において、 R_1 、 R_2 、 R_2' 、および R_3 は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、またはフェニルを含む群から独立に選択される。他の実施形態において、 R_2 および R_2' は、各々、メチルである。

【0057】

特定の実施形態において、 R_1 、 R_2 、 R_2' 、および R_3 のうち、二つ、三つまたは四つは、独立に、例えば、 C_1 ~ C_4 のアルキル、のようなアルキルである。特定の実施形

50

態において、 R_1 、 R_2 、 R_2' 、および R_3 のうち、二つ、三つまたは四つは、メチルである。

【0058】

特定の実施形態において、 R_1 および R_3 の少なくとも一つは、例えば、イソプロピル、またはtert-ブチルといった分鎖アルキルである。他の実施形態において、 R_1 および R_3 は、各々独立に、分鎖アルキルである。

【0059】

化学式Iの金属複合体においては、 L は、配位子を少なくとも一つ含み、配位子は、単座、二座、または多座の配位子であってよい。よって、 L は、一つ、二つ、三つ、または複数の配位子を表し、化学式Iの金属複合体において明示するアミドイミン配位子に加えて、状況に応じて各々、等しくても、異なっていてもよい。アミドイミン配位子に加え、任意の金属複合体中に存在する配位子の数は、例えば、特定の配位子が同じかどうか、および特定の金属中心が同じかどうか、を含む多くの要素に依存して、異なっていてもよいし、異なっていることが多いであろう。特定の実施形態において、 L は、例えば、アミドイミン配位子（例えば、第二アミドイミン配位子）、ジアザブタジエン（DAD）配位子、アミジネート（AMD）配位子、アリル配位子、または前述の何れの置換誘導体であってもよい。特定の実施形態において、 L は、 3 -アリル配位子である。他の実施形態において、 L は、一つまたは複数の窒素原子と結合する配位子である。しかし、他の実施形態において、化学式Iの金属複合体の金属中心は、窒素原子のみと結合する。

10

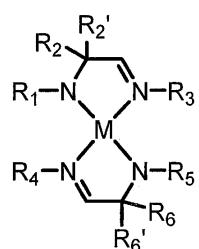
20

【0060】

他の側面では、化学式IAの金属複合体によって示される、2つのアミドイミン配位子を含む金属複合体を提供する：

【0061】

【化8】



(IA)

30

【0062】

式中、 R_1 、 R_2 、 R_2' 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_6' は、水素、アルキル、またはアリールを含む群から独立に選択され；また、Mは、周期表7～10族から選択される金属、または銅である。

【0063】

化学式IAの金属複合体の特定の実施形態において、Mは、マンガン、コバルト、ニッケル、または銅を含む群から選択される。特定の実施形態において、Mは、マンガンである。

40

【0064】

化学式IAの金属複合体の特定の実施形態において、 R_1 、 R_2 、 R_2' 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_6' は、水素、 C_1 ～ C_4 のアルキル、または C_6 ～ C_{10} のアリールを含む群から独立に選択される。特定の実施形態において、 R_1 、 R_2 、 R_2' 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_6' は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、またはフェニルを含む群から独立に選択される。

。

50

【0065】

化学式 I A の金属複合体の特定の実施形態において、 R_2 、 $R_{2\dagger}$ 、 R_6 および $R_{6\dagger}$ は、各々、メチルである。

【0066】

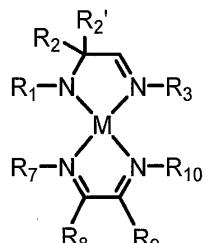
特定の実施形態において、化学式 I A の金属複合体は、ホモレプティック金属複合体であり、 $R_1 = R_5$ 、 $R_2 = R_6$ 、 $R_{2\dagger} = R_{6\dagger}$ 、および $R_3 = R_4$ である。言い換えると、金属複合体のアミドイミン配位子は、各々、同じである。

【0067】

他の側面では、化学式 I B の金属複合体によって示される、アミドイミン配位子およびジアザブタジエン配位子を含む金属複合体を提供する：

【0068】

【化9】



(I B)

10

20

【0069】

式中、 R_1 、 R_2 、 $R_{2\dagger}$ 、 R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、水素、アルキル、またはアリールを含む群から独立に選択され；また、Mは、周期表7～10族から選択される金属、または銅である。

【0070】

化学式 I B の金属複合体の特定の実施形態において、Mは、マンガン、コバルト、ニッケル、または銅を含む群から選択される。特定の実施形態において、Mは、マンガンである。

30

【0071】

化学式 I B の金属複合体の特定の実施形態において、 R_1 、 R_2 、 $R_{2\dagger}$ 、 R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル、または $C_6 \sim C_{10}$ のアリールを含む群から独立に選択される。特定の実施形態において、 R_1 、 R_2 、 $R_{2\dagger}$ 、 R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、またはフェニルを含む群から独立に選択される。

【0072】

化学式 I B の金属複合体の特定の実施形態において、 R_2 および $R_{2\dagger}$ は、各々、メチルである。

40

【0073】

化学式 I B の金属複合体の特定の実施形態において、 R_8 および R_9 は、各々、水素である。

【0074】

化学式 I B の金属複合体の特定の実施形態において、 R_7 および R_{10} は、各々、アルキル、例えば、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルである。

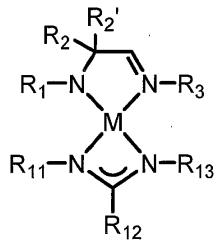
【0075】

他の側面では、化学式 I C の金属複合体に示される、アミドイミン配位子およびアミジネート配位子を含む金属複合体を提供する：

50

【0076】

【化10】



(I C)

10

【0077】

式中、R₁、R₂、R_{2'}、R₃、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、水素、アルキル、またはアリールを含む群から独立に選択され；また、Mは、周期表7～10族から選択される金属、または銅である。

【0078】

化学式I Cの金属複合体の特定の実施形態において、Mは、マンガン、コバルト、ニッケル、または銅を含む群から選択される。特定の実施形態において、Mは、マンガンである。

20

【0079】

化学式I Cの金属複合体の特定の実施形態において、R₁、R₂、R_{2'}、R₃、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、水素、C₁～C₄のアルキル、またはC₆～C₁₀のアリールを含む群から独立に選択される。特定の実施形態において、R₁、R₂、R_{2'}、R₃、R₁₁、R₁₂およびR₁₃は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、またはフェニルを含む群から独立に選択される。

【0080】

化学式I Cの金属複合体の特定の実施形態において、R₂およびR_{2'}は、各々、メチルである。

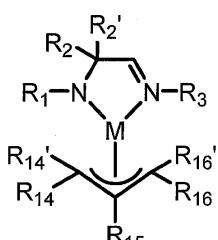
30

【0081】

他の側面では、化学式I Dの金属複合体に示される、アミドイミン配位子および³-アリル配位子を含む金属複合体を提供する：

【0082】

【化11】



(I D)

40

【0083】

式中、R₁、R₂、R_{2'}およびR₃は、水素、アルキル、またはアリールを含む群か

50

ら独立に選択され； $R_{1\sim 4}$ 、 $R_{1\sim 4}'$ 、 $R_{1\sim 5}$ 、 $R_{1\sim 6}$ および $R_{1\sim 6}'$ は、水素、アルキル、アリール、またはシリルを含む群から独立に選択され；また、Mは、周期表7～10族から選択される金属、または銅である。

【0084】

化学式IDの金属複合体の特定の実施形態において、Mは、マンガン、コバルト、ニッケル、または銅を含む群から選択される。特定の実施形態において、Mは、マンガンである。

【0085】

化学式IDの金属複合体の特定の実施形態において、 R_1 、 R_2 、 R_2' および R_3 は、水素、 $C_{1\sim 4}$ のアルキル、または $C_{6\sim 10}$ のアリールを含む群から独立に選択され；また、 $R_{1\sim 4}$ 、 $R_{1\sim 4}'$ 、 $R_{1\sim 5}$ 、 $R_{1\sim 6}$ および $R_{1\sim 6}'$ は、水素、 $C_{1\sim 4}$ のアルキル、 $C_{6\sim 10}$ のアリール、またはトリ($C_{1\sim 4}$ のアルキル)シリルを含む群から独立に選択される。特定の実施形態において、 R_1 、 R_2 、 R_2' および R_3 は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、またはフェニルを含む群から独立に選択され；また、 $R_{1\sim 4}$ 、 $R_{1\sim 4}'$ 、 $R_{1\sim 5}$ 、 $R_{1\sim 6}$ および $R_{1\sim 6}'$ は、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、フェニル、またはトリメチルシリルを含む群から独立に選択される。

10

【0086】

化学式IDの金属複合体の特定の実施形態において、 R_2 および R_2' は、各々、メチルである。

20

【0087】

化学式IDの金属複合体の特定の実施形態において、 $R_{1\sim 4}$ 、 $R_{1\sim 4}'$ 、 $R_{1\sim 5}$ 、 $R_{1\sim 6}$ および $R_{1\sim 6}'$ は、各々、水素であり、 R^3 -アリル配位子は非置換である。他の実施形態において、 R^3 -アリル配位子は、 $C_{1\sim 4}$ のアルキル基のようなアルキル基と一つ置換されている（すなわち、 $R_{1\sim 4}$ 、 $R_{1\sim 4}'$ 、 $R_{1\sim 5}$ 、 $R_{1\sim 6}$ および $R_{1\sim 6}'$ の一つのみがアルキル基であり、残りの置換基は、各々、水素である）。しかし、他の実施形態では、 $R_{1\sim 4}$ および $R_{1\sim 6}$ は、独立してシリルであり、 $R_{1\sim 4}'$ および $R_{1\sim 6}'$ は、各々、水素である。

30

【0088】

化学式I、IA、IB、ICおよびIDの金属複合体を含む、ここに開示するような何れの前述の金属複合体も、溶媒和物として用いることができる。例えば、一つまたは複数の溶媒分子が、例えば、追加の單一または複数の配位子として金属中心と結合することで、金属複合体と結合し得る。溶媒和物は、金属複合体の合成、金属複合体の単離、および/または、金属複合体の精製のプロセスにおいて生成されることは、当業者であれば明らかだろう。いくつかの実施形態では、溶媒和物は、エーテル溶媒和物、アミン溶媒和物、または炭化水素溶媒和物である。

【0089】

化学式I、IA、IB、ICおよびIDの金属複合体（およびその溶媒和物の形態）は、所望の特定の金属複合体が同一であれば、如何なる方法を用いて製造してもよい。一般に、金属複合体は、好ましい金属塩（例えば、7～10族の金属塩または銅塩）と、化学式IIの配位子またはその共役酸の反応、または、他の配位子や配位子前駆物質との選択できる反応または共反応によって調製できる。化学式IIの配位子は、例えば、n-ブチリチウム、または水素化ナトリウムといった好ましい塩基と、化学式IIの配位子の当該共役酸の脱水素化によって調製できることは、当業者であれば明らかであろう。好ましい金属塩は、ハライド金属、擬ハロゲン化金属、硝酸塩金属、硫酸塩金属、炭酸塩金属、酢酸塩金属、アルカンスルホン酸塩金属、またはアレーンスルホン酸塩金属（例えば、トリフラート金属、トシレート金属）、アミド金属、シリルアミド金属（例えば、ビス（トリアルキルシリルアミド）マンガンのような、ビス（トリアルキルシリルアミド）金属）を

40

50

含むが、これに限らない。特定の実施形態において、金属塩は、7～10族金属塩、または銅塩である。特定の実施形態において、金属塩は、塩化マンガン(II)、臭化マンガン(II)、ヨウ化マンガン(II)、窒化マンガン(II)、酢酸塩マンガン(II)、硫酸塩マンガン(II)、炭酸塩マンガン(II)、過塩素酸塩マンガン(II)、トリフルオロメタンスルfonyl酸塩マンガン(II)、またはビス(トリメチルシリルアミド)マンガン、のようなマンガン塩である。

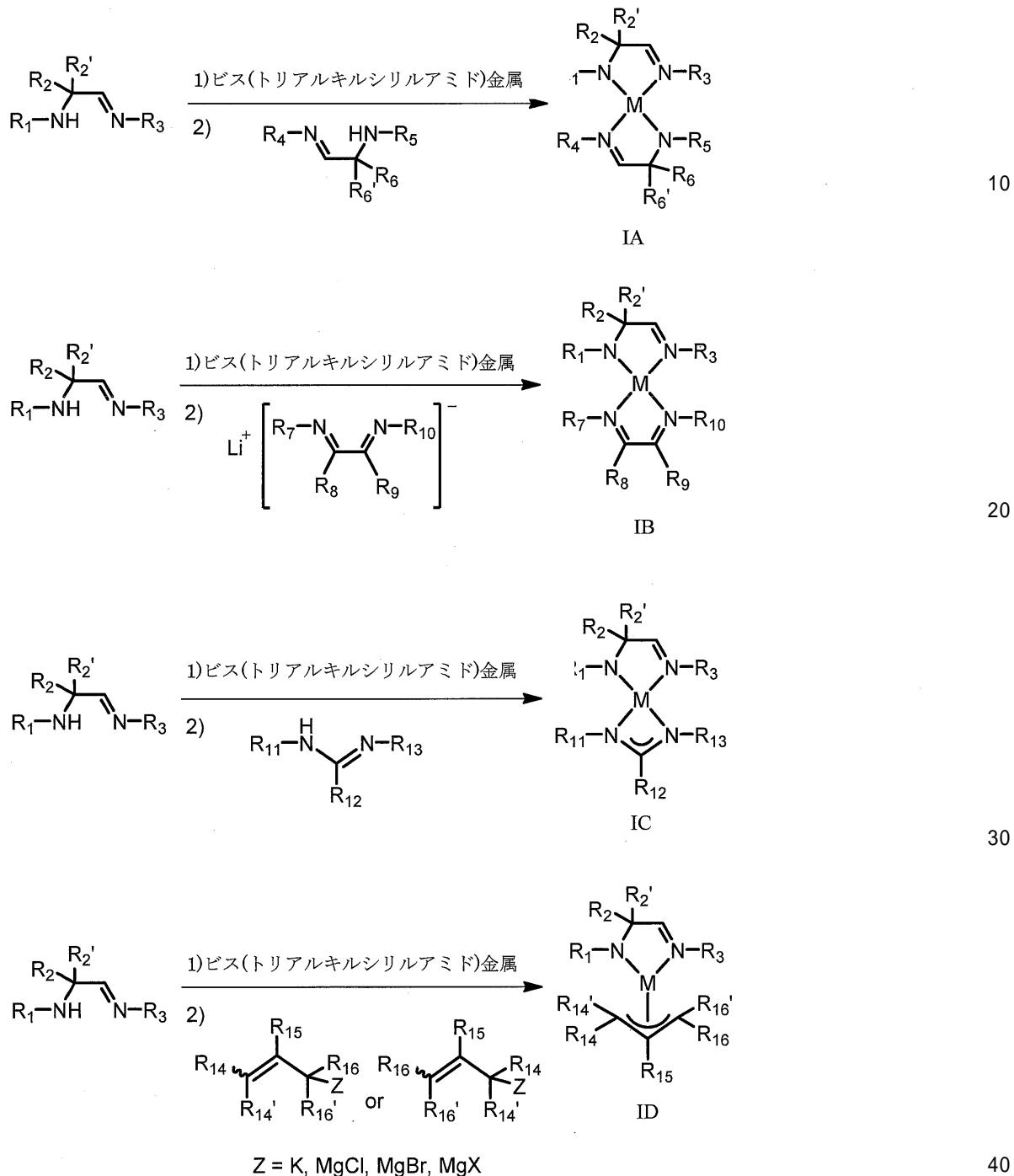
【0090】

スキーム1に示すように、ビス(トリアルキルシリルアミド)金属は、化学式I、IA、IB、ICおよびIDの金属複合体の製造に特に有用である；当該金属塩は、化学式IIの配位子の共役酸の直接利用を可能とする一般的に十分な塩基である(言い換えると、当該共役酸の脱水素化を通して、化学式IIの配位子を前加工する必要がなくなる)。金属ハライドといった数少ない塩基金属塩は、化学式IIの前駆配位子(典型的には、リチウム塩、またはナトリウム塩)と共に用いられることは、当業者であれば明らかだろう。

【0091】

【化12】

スキーム1



【0092】

ここに開示するような金属複合体は、一般的に、一つまたは複数の溶媒の存在下で合成される。好ましい溶媒の例としては、エーテル（例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン等）、または芳香族炭化水素（例えば、ベンゼン、トルエン等）を含むが、これに限らない。

【0093】

ここに開示するような金属複合体は、公知の標準的な技術を用いて製造、または任意に精製される反応混合物から単離することができる。当該技術は、遠心分離、濾過分離、抽出、再結晶、クロマトグラフィー、昇華、蒸留等を含むが、これに限らない。特定の金属複合体の調製方法、錯化反応に用いられる溶媒の同定、または単離および精製方法によつては、金属複合体は溶媒和物の形態で単離できる。例えば、金属複合体は、あらゆる前述の溶媒の溶媒和物、または錯化反応で合成されるあらゆる副産物の溶媒和物としても単離できる。

【 0 0 9 4 】

配位子、または配位子前駆物質（例えば、アミドイミン配位子、アミノイミン配位子、ジアザブタジエン配位子、アミジン配位子、アミジネート配位子、およびアリル配位子、またはスキーム 1 に示したような関連する配位子前駆物質）は、市販されており、公知の方法（例えば、Inorg. Chem. 2009, 48, 7639-7644）、または当業者に公知の方法による単純な改良によって合成できる。

【 0 0 9 5 】

図 1 は、化学式 I の金属複合体の様々な実施形態を示し、M は、周期表 7 ~ 10 族金属、または銅から選択される金属である。特定の実施形態において、M は、マンガン、コバルト、ニッケル、または銅を含む群から選択される。特定の実施形態において、M は、マンガンである。図 2 は、配位子 L の様々な実施形態を示し、L は、図 1 に示す化学式 I のどのような金属複合体とも（どの組み合わせでも）結合でき、化学式 I A、I B、I C および I D の金属複合体を提供することができる。

【 0 0 9 6 】

以下に提供する金属複合体は、例えば、元素マンガン被膜、および窒化マンガン被膜のような、なめらかな形状を有する、金属含有被膜の製造に利用することができる。従つて、他の側面では、気相蒸着プロセスを用いた金属含有被膜の製造方法、および、化学式 I 、 I A、 I B、 I C および I D のような、ここに開示する金属複合体、およびその溶媒和物等を少なくとも一つ製造する方法を提供する。被膜の製造方法は、例えば、（1）金属複合体の気化、および（2）基板表面への金属複合体の供給、および／または、金属複合体の曝露、または、金属複合体の基板表面上の通過（および／または、一つの金属複合体の基板表面での分解）の方法を含んでいる。

【 0 0 9 7 】

様々な基板が、ここに開示するような蒸着方法において使用され得る。例えば、ここに開示するような金属複合体は、様々な基板またはその表面に供給され、基板またはその表面上を通過し、基板またはその表面に蒸着されるが、その基板は、例えば、シリコン、結晶質シリコン、Si (100)、Si (111)、酸化シリコン、ガラス、歪みシリコン、シリコンインシュレーター (SOI)、ドープされたシリコン、または酸化シリコン（例えば、炭素ドープされた酸化シリコン）、窒化シリコン、ゲルマニウム、ヒ化ガリウム、タンタル、窒化タンタル、アルミニウム、銅、ルテニウム、チタン、窒化チタン、タンゲステン、窒化タンゲステン、またはナノスケールデバイス製造プロセス（例えば、半導体製造プロセス）において商業利用されるあらゆる基板等、があるが、これに限らない。基板表面を、研磨、エッティング、還元、酸化、ヒドロキシル化、アニーリング、および／または、焼成するための前プロセスでは、基板が露出していることは、当業者であれば明らかだろう。一つまたは複数の実施形態において、基質表面は、水素末端化された表面を含む。

【 0 0 9 8 】

特定の実施形態において、金属複合体は、気相蒸着プロセスを促進するために、炭化水素溶媒、またはアミン溶媒のような好ましい溶媒に溶解させる。好ましい炭化水素溶媒は、ヘキサン、ヘプタンおよびノナンのような、脂肪族炭化水素；トルエンおよびキシレンのような、芳香族炭化水素；および、ジグリム、トリグライムおよびテトラグライムのような、脂肪族または環状エーテルを含むが、これに限らない。好ましいアミン溶媒は、オクチルアミンおよび N, N - ジメチルドデシルアミンを含むが、これに限らない。例えば

10

20

30

40

50

、金属複合体は、約0.05Mから約1Mの濃度の溶液とするために、トルエンに溶解させる。

【0099】

他の実施形態において、少なくとも一つの金属複合体は、基板表面へと「ニート（キャリアガスによって薄められていない）」を供給する。

【0100】

一実施形態において、気相蒸着プロセスは、化学気相蒸着である。

【0101】

他の実施形態において、気相蒸着プロセスは、原子層蒸着である。

【0102】

ALDおよびCVD法は、多様なALDおよびCVDプロセス、例えば、連続またはパルス注入プロセス、液体注入プロセス、光プロセス、プラズマプロセス、およびプラズマ強化プロセスを含むが、これに限らない。明確性を目的として、本技術の方法は、直接液体注入プロセスを特に含む。例えば、直接液体注入CVD（「DLI-CVD」）においては、固体または液体の金属複合体は、好適な溶媒に溶解させ、金属複合体を気化するための方法として、気化チャンバーへの注入形態である溶液にする。その後、気化された金属複合体は、基板表面に輸送、または供給される。一般的には、DLI-CVDは、金属複合体が比較的低い電圧を示すか、または気化し難い場合において、特に有用である。

10

【0103】

一実施形態において、従来、またはパルスCVDは、少なくとも一つの金属複合体を気化、および/または、基板表面上を通過させることで金属含有被膜を製造するために使用する。従来のCVDプロセスは、例えば、Smith, Donald(1995). *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. McGraw-Hill. に紹介されている。

20

【0104】

一実施形態において、金属複合体のCVD反応条件は下記条件を含むが、これに限らない：

- a . 基板温度 : 50 ~ 600
- b . 蒸発器温度 (金属前駆物質の温度) : 0 ~ 200
- c . 反応炉圧力 : 0 ~ 100 Torr
- d . アルゴンまたは窒素キャリアガスの流速 : 0 ~ 500 sccm
- e . 酸素流速 : 0 ~ 500 sccm
- f . 水素流速 : 0 ~ 500 sccm
- g . 反応時間 : 所望の膜厚に応じて変わる。

30

【0105】

他の実施形態において、光CVDは、ここに開示するような少なくとも一つの金属複合体を気化、および/または、基板表面を通過させることで金属含有被膜を製造するために使用する。

【0106】

さらなる実施形態において、従来の（すなわち、パルス注入）ALDは、ここに開示するような少なくとも一つの金属複合体を気化、および/または、基板表面を通過させることで金属含有被膜を製造するために使用する。従来のALDプロセスは、例えば、George S. M., et al. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 13121 - 13131. に紹介されている。

40

【0107】

他の実施形態において、液体注入ALDは、ここに開示するような少なくとも一つの金属複合体を気化、および/または、基板表面を通過させることで金属含有被膜を製造するために使用し、少なくとも一つの金属複合体が直接液体注入によって、気泡管による蒸気の吹込みとは逆に、反応チャンバーへと供給される。液体注入ALDは、例えば、Potter R. J., et al., *Chem. Vap. Deposition*, 2005, 11(3), 159-169. に紹介されている。

【0108】

ここで開示される金属複合体のALD反応条件は下記条件を含むが、これに限らない：

50

- a . 基板温度 : 0 ~ 400
- b . 蒸発器温度 (金属前駆物質の温度) : 0 ~ 200
- c . 反応炉圧力 : 0 ~ 100 Torr
- d . アルゴンまたは窒素キャリアガスの流速 : 0 ~ 500 sccm
- e . 反応気体流速 : 0 ~ 500 sccm
- f . パルスシークエンス (金属複合体 / パージ / 反応気体 / パージ) : チャンバーサイズに応じて変わる
- g . 反応回数 : 所望の膜厚に応じて変わる。

【 0109 】

他の実施形態において、光ALDは、ここに開示するような少なくとも一つの金属複合体を気化、および/または、基板表面を通過させることで金属含有被膜を製造するために使用する。光ALDプロセスは、例えば、米国特許番号4,581,249に紹介されている。

10

【 0110 】

他の実施形態において、プラズマALDは、ここに開示するような少なくとも一つの金属複合体を気化、および/または、基板表面を通過させることで金属含有被膜を製造するために使用する。

【 0111 】

他の実施形態において、基板表面上への金属含有被膜の製造方法は以下を含む: ALDプロセス中、ここに開示するような一つまたは複数の実施形態によって気化された金属複合体に基板を曝露し、金属中心(例えば、マンガン)によって基板と結合する金属複合体を含む層を表面に形成する; ALDプロセス中、共反応剤を、結合した金属複合体を有する基板に曝露し、結合した金属複合体と共に反応剤との交換反応を起こし、結合した金属複合体を分離し、基板表面上に元素金属の第一層を形成する; 上記ALDプロセスと処理とが繰り返される。

20

【 0112 】

反応時間、反応温度および反応圧力は、金属表面相互作用を形成し、基板表面上の層を完成させるために選択される。ALD反応の反応条件は、金属複合体の性能を基にして選択され得る。蒸着は大気圧下で行われることが多いが、より一般的には減圧下で実施される。金属複合体の蒸気圧は、当該装置内において実行可能なように十分低くなければならない。基板温度は、基板表面における金属原子間の結合を完全に保ち、気体状の反応剤の熱分解を防ぐために、十分高くなければならない。しかし、基板温度もまた、気相中に原材料(すなわち、反応剤)を保ち、表面反応への十分な活性エネルギーを供給するために、十分高くなければならない。好ましい温度は、特定の金属複合体の使用および圧力を含む、様々な要素に依存する。ここに開示するような、ALD蒸着法に用いられる特定の金属複合体の性能は、技術的に公知の方法を用いて、評価され、好ましい反応温度および反応圧力を選択できる。一般に、低分子量および配位子軌道の回転エントロピーを増加する官能基の存在によって、典型的な供給温度において液体となる融点になり、蒸気圧が上がる。

30

【 0113 】

蒸着法において使用される効果的な金属複合体には、選択された基質温度における好ましい蒸気圧、好ましい熱安定性、および、薄被膜上の好まれない不純物を含むことなく基板表面上の反応を起こすための好ましい反応性のすべてが必要とされる。好ましい蒸気圧であれば、原料となる化合物の分子群は、完全な自己飽和反応を可能とする好ましい濃度において、基板表面上に存在する。好ましい熱安定性であれば、原料となる化合物は、薄被膜上の不純物を生成する熱分解を受けないだろう。

40

【 0114 】

よって、上記方法に用いられる、ここに開示するような金属複合体は、液体、固体、または気体の状態であろう。典型的には、金属複合体は、反応チャンバーへの一貫した蒸気の輸送を可能とする蒸気圧における好ましい温度において、液体または固体である。

【 0115 】

50

一実施形態において、元素金属被膜、窒化金属被膜、酸化金属被膜、またはケイ化金属被膜は、ここに開示するような少なくとも一つの金属複合体の蒸着の単独反応、または共反応との組み合わせのために、供給されることによって、形成される。この観点において、共反応剤は、独立、または、少なくとも一つの金属複合体との組み合わせにおいて、蒸着、または供給、または基板表面上を通過し得る。使用された特定の共反応剤が、得られる金属含有被膜の形態を決めることは、周知の事実である。当該共反応剤の例は、水素、水素プラズマ、酸素、空気、水、アルコール、 H_2O_2 、 N_2O 、アンモニア、ヒドラジン、ボラン、シラン、オゾン、若しくはこれらの任意の二つまたは複数の組み合わせを含むが、これに限らない。好ましいアルコールの例は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、tert-ブタノール等を含むが、これに限らない。好ましいボランは、ボラン、ジボラン、トリボラン等のような、水素化（すなわち、還元）ボランを含むが、これに限らない。好ましいシランは、シラン、ジシラン、トリシラン等といった水素化シランを含むが、これに限らない。好ましいヒドラジンの例は、ヒドラジン（ N_2H_4 ）；メチルヒドラジン、tert-ブチルヒドラジン、 N,N' -ジメチルヒドラジン、または N,N' -ジメチルヒドラジン、等の一つまたは複数のアルキル基と選択的に置換されたヒドラジン（すなわち、アルキル置換ヒドラジン）；フェニルヒドラジン等の一つまたは複数のアリール基と選択的に置換されたヒドラジン（すなわち、アリール置換ヒドラジン）を含むが、これに限らない。

【0116】

一実施形態において、ここに開示するような金属複合体は、酸素含有共反応剤のパルスに代わるパルスにおいて、基板表面に輸送され、金属酸化被膜が製造される。当該酸素含有共反応剤の例は、 H_2O 、 H_2O_2 、 O_2 、オゾン、空気、 $i-PrOH$ 、 $t-BuOH$ 、または N_2O を含むが、これに限らない。

【0117】

特定の実施形態において、共反応剤は、水素等の還元試薬を含む。当該実施形態においては、元素金属被膜が得られる。特定の実施形態において、元素金属被膜は、すべてまたは一部に純金属を含む。当該純金属被膜は、約80、85、90、95、または98%以上の金属を含む。さらに特定の実施形態において、元素金属被膜はマンガン被膜である。

【0118】

他の実施形態において、窒化金属被膜を製造するために使用される共反応剤は、単独、または、例えば、限定されないが、アンモニア、ヒドラジン、および/または、他の窒素含有化合物（例えば、アミン）等の共反応剤の組み合わせで、ここに開示するような少なくとも一つの金属複合体を蒸着するために反応チャンバーへと供給される。当該共反応剤は複数を用いてもよい。さらなる実施形態において、窒化金属被膜は、化学式が M_nN_x の窒化マンガン被膜であり、式中、変数「x」は、約0.1、0.2、または、0.25から約1、2、3、または4の範囲内、または約0.2から約2の範囲内、または約0.25から約1の範囲内である。

【0119】

他の実施形態において、混合金属被膜は、ここに開示する少なくとも一つの金属複合体の気化と、同時である必要はないが、ここに開示するような少なくとも一つの金属複合体以外の金属を含む第二の金属複合体の気化と、の組み合わせによる気相蒸着プロセスによって、製造することができる。

【0120】

特定の実施形態において、本技術の方法は、ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ（DRAM）および相補性酸化金属被膜半導体（CMOS）のような装置を、記憶および論理応用として、シリコンチップ等の基板上で活用する。

【0121】

ここに開示するどのようなマンガン複合体も、マンガン金属薄被膜、酸化マンガン薄被膜、窒化マンガン薄被膜、および/または、ケイ化マンガン薄被膜の製造に用いることができる。当該被膜は、酸化触媒、アノード材料（例えば、SOFCアノードまたはLIB

10

20

30

40

50

アノード)、導電層、センサー、拡散バリア／コーティング、超伝導材料／コーティング、および非超伝導材料／コーティング、トリボロジカルコーティング、および／または、保護コーティングとして応用されるだろう。被膜性能(例えば、導電性)は、数多くの要素、例えば、蒸着に用いた金属、共反応剤および／または共複合体が存在しているか否か、製造した被膜の厚さ、反応およびそれに続くプロセス中に係る要因や基板等、に依存することは、当業者であれば明らかだろう。

【0122】

特定の実施形態において、蒸着元素マンガン被膜、または窒化マンガン被膜は、現在使われている窒化タンタルに代わって、配線工程の銅配線における代替可能な拡散バリアとして用いることができるだろう。ここに開示するような蒸着手法は、マンガンでドープされた窒化タンタル、またはタンタルでドープされた窒化マンガンの形成のため、窒化タンタルの蒸着と融合してもよいだろう。マンガンは、バリアであるケイ化マンガンを形成するために、絶縁体下層と反応する。理論に反して、窒化マンガンは、拡散バリアだけでなく、銅と誘導体間の接着を促進することが知られている。よって、いくつかの実施形態において、製造方法は、マンガン含有被膜への銅の蒸着方法をさらに含んでいる。

10

【0123】

明細書中、「一つの実施形態」、「特定の実施形態」、「一つまたは複数の実施形態」または「ある実施形態」への参照は、実施形態との関連で記載される特定の特性、構造、材料、または形態が、本技術の実施形態の少なくとも一つに含まれることを意味する。よって、明細書中の「一つまたは複数の実施形態において」、「特定の実施形態において」、「一実施形態において」、「ある実施形態において」といった記述は、本技術の全く同じ実施形態を参照しているわけではない。さらに、特定の特性、構造、材料、または形態は、一つまたは複数の実施形態において、どのような好ましい方法においても、組み合わせることができる。

20

【0124】

以下の本技術は、特定の実施形態を参照し、記載しているが、これら実施形態は本技術の本質や応用を完全には記載していない。本技術の方法や実験装置において、本技術の適用範囲や視点と異なることなく、様々な変更や改良がなされ得ることは、当業者であれば明らかであろう。よって、本技術は、添付の請求項および同等のものにおける適用範囲内の変更や改良も含んでいる。よって一般に記述されるように、本技術は、以下の実施例を参照することで容易に理解でき、図表を提示するが、これに限られない。

30

【実施例】

【0125】

特に断りのない限り、すべての合成操作は、気体感受性の材料を扱う公知の技術(例えば、シュレンカー技術)を用いて、不活性雰囲気下(例えば、純粋窒素またはアルゴン)で行った。

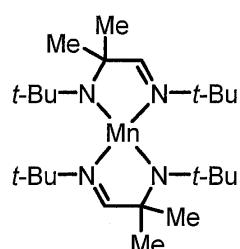
【0126】

実施例1A:複合体1の調製(化学式IAのホモレプティック複合体)

【0127】

【化13】

40



1

【0128】

50

ビス(トリメチルシリルアミド)マンガン(10g、0.0266mol)のトルエン(200mL)溶液に、輸送管を用いて、(t-Bu)NH₂CMe₂CH=N(t-Bu)(10.6g、0.053mol)を加えた。この混合物を24時間還流した。その後、溶媒と副産物であるヘキサメチルジシラザンを減圧下で除去し、複合体1を得た。複合体1は、減圧下で蒸留、または昇華することによって、さらに精製することができる。

【0129】

配位子前駆物質である(t-Bu)NH₂CMe₂CH=N(t-Bu)は、THF中の過剰のtert-ブチルアミンとの反応に続く、イソブチルアルデヒドの-臭素化(例えば、臭素-1,4-ジオキサン複合体を用いて)によって調製できる。粗製の配位子前駆物質は、標準的な技術を用いて単離および精製される。

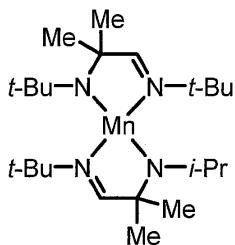
10

【0130】

実施例1B：複合体2の調製(化学式IAのヘテロレプティック複合体)

【0131】

【化14】



2

20

【0132】

ビス(トリメチルシリルアミド)マンガン(10g、0.0266mol)のトルエン(200mL)溶液に、輸送管を用いて、(t-Bu)NH₂CMe₂CH=N(t-Bu)(5.3g、0.0266mol)を加えた。この混合物を24時間還流した。その後、溶媒と副産物であるヘキサメチルジシラザンを減圧下で除去した。その後、生成された中間体をトルエンに溶解し、(i-Pr)NH₂CMe₂CH=N(t-Bu)(4.9g、0.0266mol)で処理し、さらに24時間還流した。その後、溶媒と副産物であるヘキサメチルジシラザンを減圧下で除去し、複合体2を得た。複合体2は、減圧下で蒸留、または昇華することによって、さらに精製することができる。

30

【0133】

配位子前駆物質である(i-Pr)NH₂CMe₂CH=N(t-Bu)は、THF中の過剰のイソブロピルアミンとの反応に続く、イソブチルアルデヒドの-臭素化(例えば、臭素-1,4-ジオキサン複合体を用いて)によって調製できる。続いて、THF中の過剰のtert-ブチルアミンでの処理により、粗製の配位子前駆物質を得た。粗製の配位子前駆物質は、標準的な技術を用いて単離および精製される。

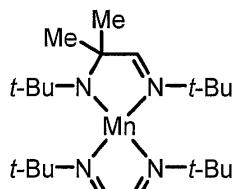
40

【0134】

実施例2：複合体3の調製(化学式IBの複合体)

【0135】

【化15】



3

10

【0136】

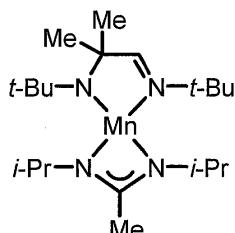
ビス(トリメチルシリルアミド)マンガン(10 g、0.0266 mol)のトルエン溶液に、輸送管を用いて、(t-Bu)NHCMe₂CH=N(t-Bu)配位子(5.3 g、0.0266 mol)を加えた。この混合物を24時間還流した。その後、溶媒と副産物であるヘキサメチルジシラザンを減圧下で除去した。アルゴン下で、中間体をTHF(100 mL)に溶解し、Li[(t-Bu)N=CHCH=N(t-Bu)](4.7 g、0.027 mol; (t-Bu)N=CHCH=N(t-Bu)とTHF中で切りたてのLi金属から調製)のTHF(100 mL)溶液を加えた。混合物を、室温で一晩攪拌した。溶媒および副産物であるリチウムヘキサメチルジシラジドを減圧下で除去し、複合体3を得た。複合体3は、減圧下で蒸留、または昇華することによって、さらに精製することができる。

【0137】

実施例3：複合体4の調製(化学式ICの複合体)

【0138】

【化16】



4

30

【0139】

ビス(トリメチルシリルアミド)マンガン(10 g、0.0266 mol)のトルエン(200 mL)溶液に、輸送管を用いて、(t-Bu)NHCMe₂CH=N(t-Bu)配位子(5.3 g、0.0266 mol)を加えた。この混合物を24時間還流した。その後、溶媒と副産物であるヘキサメチルジシラザンを減圧下で除去した。生成した中間体をトルエンに溶解し、(i-Pr)N=CH(Me)NH(i-Pr)(3.8 g、0.027 mol)で処理し、さらに24時間還流した。溶媒および副産物であるヘキサメチルジシラザンを減圧下で除去し、複合体4を得た。複合体4は、減圧下で蒸留、または昇華することによって、さらに精製することができる。

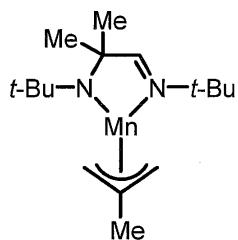
【0140】

実施例4：複合体5の調製(化学式IDの複合体)

【0141】

40

【化17】



5

10

【0142】

塩化マンガン(1当量)のTHF懸濁液に、-78℃で、THFまたはジエチルエーテルに含まれる2当量のK[C₂H₂C(CH₃)CH₂]または[C₂H₂C(CH₃)CH₂]MgBrを加えた。固体の析出と色の変化が観察されるまで、混合物を数時間攪拌した。その後、1当量の(t-Bu)₂NHCMe₂CH=N(t-Bu)配位子を、シリングを用いて加えて、混合物を室温まで徐々に温めた。その後、溶媒を減圧下で除去し、残渣をヘキサンで抽出した。抽出物を、管を用いて濾過し、減圧下で溶媒を除去し、複合体5を得た。複合体5は、減圧下で蒸留、または昇華することによって、さらに精製することができる。

【0143】

実施例5：元素マンガン金属被膜の蒸着

初めに、原子層蒸着チャンバーに基板を置いた。基板表面に、マンガン前駆物質、例えば、マンガン複合体1～5のうちの一つ、を接触させた。その後、過剰の未反応マンガン前駆物質を、反応チャンバーからバージした。その後、水素ガスをチャンバー中の基板表面に流した。基板表面に結合しているマンガン前駆物質は、還元され、主にマンガン金属からなるマンガン被膜が生成された。その後、過剰のマンガン前駆物質を、チャンバーからバージした。所望の膜厚に到達するまで、本プロセスを繰り返した。

【0144】

30

実施例6：窒化マンガン被膜の蒸着

初めに、原子層蒸着チャンバーに基板を置いた。基板表面に、マンガン前駆物質、例えば、マンガン複合体1～5のうちの一つ、を接触させた。その後、過剰の未反応マンガン前駆物質を、反応チャンバーからバージした。その後、アンモニアガスをチャンバー中の基板表面に流した。基板表面に結合しているマンガン前駆物質は、アンモニアガスと反応し、窒化マンガンからなる被膜が生成された。その後、過剰のマンガン前駆物質を、チャンバーからバージした。所望の膜厚に到達するまで、本プロセスを繰り返した。

【0145】

本明細書中で参考としている、すべての文献、特許公報、権利化済みの特許、および他の書面は、各々の文献、特許公報、権利化済みの特許、および他の書面が先行文献全体によって導入されるために、特別かつ独立に示された限りにおいて、先行文献によって組み込まれる。先行文献によって組み込まれる文章中に含まれる定義は、本開示中の定義に矛盾する範囲において考慮されない。

【0146】

40

「からなる」という用語は、限定的ではなく、包括的に用いられている。

【図1】

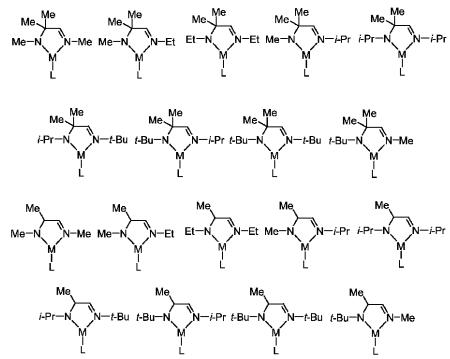


Figure 1

【図2】

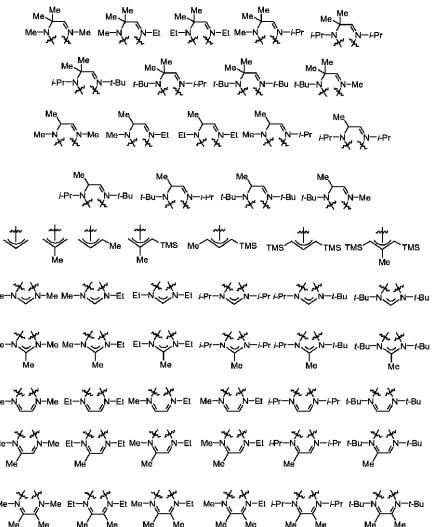


Figure 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 01 L 21/316 (2006.01) H 01 L 21/316 X
H 01 L 21/318 (2006.01) H 01 L 21/318 B

(74)代理人 110000338

特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK

(72)発明者 カンジョリア, ラヴィ

アメリカ合衆国, 01845 マサチューセッツ州, ノース アンドーバー, オールド フーム
ロード 150

(72)発明者 ガーラット, ショーン

イギリス, 5エイチエー シーエイチ62 ウィラル マージーサイド, コーニッシュ ロード
35

(72)発明者 トンプソン, デビッド

アメリカ合衆国, 95138 カリフォルニア州, サン ノゼ, ベントレー リッジ ロード 2
193

(72)発明者 アンティス, ジェフリー

アメリカ合衆国, 95128 カリフォルニア州, サン ノゼ, エンペイ ウェイ 1008

審査官 西澤 龍彦

(56)参考文献 国際公開第2012/067439 (WO, A1)

国際公開第2012/176988 (WO, A1)

国際公開第2012/060428 (WO, A1)

BORISOV, V. O. , et al. , Inorganic Materials , 1995年 , 31(8) , pp. 1026-1027

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 07 C

C 07 F

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