

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】令和2年3月19日(2020.3.19)

【公表番号】特表2019-502023(P2019-502023A)

【公表日】平成31年1月24日(2019.1.24)

【年通号数】公開・登録公報2019-003

【出願番号】特願2018-531355(P2018-531355)

【国際特許分類】

C 23 C 16/448 (2006.01)

C 23 C 16/44 (2006.01)

H 01 L 21/31 (2006.01)

【F I】

C 23 C 16/448

C 23 C 16/44 E

H 01 L 21/31 B

【手続補正書】

【提出日】令和2年1月28日(2020.1.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

1つ以上の層で構成されており、該層の少なくとも1つが、カーバイド、合金または金属から選択される少なくとも1種類の保護材の形態の遷移金属Mを含むものである保護層である保護皮膜を基材上に成膜するための方法であって、以下の工程：

a) 供給槽内において：

- 酸素原子がない炭化水素溶剤、
- 300 ~ 600 の分解温度を有し、前記遷移金属Mを含むビス(アレン)型のプリカーサで構成された前記有機金属化合物、および
- 適切な場合は、炭素取込み阻害剤

を含有しているマザー溶液を利用可能にする工程；

b) 前記マザー溶液をエバボレータ内で気化させ、次いでこれを、被覆対象の前記基材がある化学気相蒸着反応器内に導入する工程；成膜温度が300 ~ 600 であり低い成膜圧力下の雰囲気の前記反応器のチャンバ内で、前記基材上において前記保護層の成膜を行なうため；

c) 前記反応器の排出口で、未消費のプリカーサ、プリカーサの芳香族の副生成物および前記溶剤を含むガス状流出物画分を収集する工程、これらの存在物は一緒に、標準条件下で、ドーター溶液を形成している、ならびに；

d) 工程a)で使用することができる新たなマザー溶液を得るために、このようにして得られた前記ドーター溶液を前記供給槽内に注入する工程

を含むダイレクトリキッドインジェクション(DLI-MOCVD)による有機金属化合物の化学気相蒸着のための方法である成膜方法。

【請求項2】

工程b)の気化および成膜ならびに工程c)の前記流出物の前記画分の収集が、前記反応器の前記チャンバの雰囲気が133Pa ~ 6666Paの低い成膜圧力となるように行なわれる、請求項1に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記遷移金属Mが、Cr、Nb、V、W、Mo、MnまたはHfから選択される、請求項1～2のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記遷移金属Mの酸化状態がゼロである、請求項3に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記遷移金属Mがクロムである、請求項3または4に記載の方法。

**【請求項 6】**

前記保護材を構成する前記遷移金属MのカーバイドがCrC、WC、NbC、MoC、VCもしくはHfC型のものであるか、または化学量論式Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、Mo<sub>2</sub>C、Mn<sub>3</sub>C、V<sub>2</sub>CもしくはV<sub>4</sub>C<sub>3</sub>を有するものである、請求項3～5のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記保護材を構成する前記遷移金属Mの合金が前記遷移金属Mのベース合金である、請求項3～6のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記保護材を構成する金属が天然形態の前記遷移金属Mである、請求項3～7のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記ビス(アレン)型のプリカーサが、酸素原子がないものであり、一般式(Ar)(Ar')Mを有するものであり、式中、Mは酸化状態がゼロの前記遷移金属(M<sub>0</sub>)であり、ArおよびAr'は、同一または異なっており、各々が、ベンゼン型または少なくとも1つのアルキル基によって置換されているベンゼン型の芳香族基を表す、請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記芳香族基ArおよびAr'が各々、ベンゼン原子団またはメチル、エチルもしくはイソプロピル基から選択される1～3個の同一の基もしくは異なる基によって置換されているベンゼン原子団を表す、請求項9に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記溶剤が、標準条件下で液状であり、150より低い沸点および600より高い分解温度を有する一般式C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>の単環式の芳香族炭化水素である、請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記遷移金属Mまたは前記遷移金属Mの前記合金で構成された前記保護材を得るために、前記マザー溶液がさらに、炭素取込み阻害剤として、酸素原子がなく、600より高い分解温度を有する塩素含有またはイオウ含有添加剤を含有しているものである、請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 13】**

工程c)において、前記画分の収集が、前記反応器の排出口での、前記流出物中に存在している前記存在物の選択的凝縮の作業を含む、請求項1～12のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 14】**

前記画分の収集工程c)の後に、得られた前記ドーター溶液中の前記プリカーサの濃度測定の工程c1)を行ない、工程d)が、前記供給槽内に注入された前記ドーター溶液の前記プリカーサの濃度の関数として、前記プリカーサの濃度を調整する作業d0)を含む、請求項1～13のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 15】**

工程a)～c)を逐次N回反復し、N回分のドーター溶液を確保し、次いで、工程a)で使用することができる新たなマザー溶液を得るために、工程d)を、前記N回分のドーター溶液を前記供給槽内に注入することにより行なう、請求項1～14のいずれか1項に

記載の方法。

【請求項 1 6】

工程 c ) で得られた前記ドーター溶液を、化学気相蒸着プロセス中に前記供給槽内に連続的に注入する、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記保護皮膜が  $1 \mu m \sim 50 \mu m$  の平均厚さを有するものである、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 0】

したがって、本発明によれば、成膜させる遷移金属 M は、 Cr、Nb、V、W、Mo、Mn または Hf から選択され得、その酸化状態がゼロであってもよい。より特別には、該遷移金属は、Cr、Nb、V または Mo から選択され、それは、これらのカーバイドが非常に安定だからである。