

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年8月29日(29.08.2024)



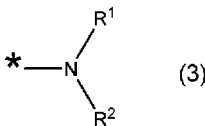
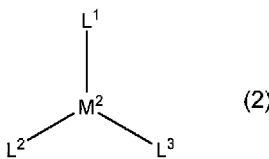
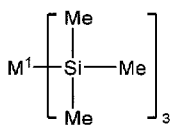
(10) 国際公開番号

WO 2024/177053 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/18 (2006.01) C07F 9/94 (2006.01)
C07F 9/90 (2006.01) C07F 19/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/005979
- (22) 国際出願日: 2024年2月20日(20.02.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-027200 2023年2月24日(24.02.2023) JP
- (71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大江 佳毅(OOE, Yoshiki); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 満井 千瑛(MITSUI, Chiaki); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 遠津 正揮(ENZU, Masaki); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 西田 章浩(NISHIDA, Akihiro); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 曾我 道治, 外(SOGA, Michiharu et al.); 〒1050014 東京都港区芝三丁目43番16号 KDX三田ビル8階 曾我特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: THIN FILM MANUFACTURING METHOD AND THIN FILM FORMING MATERIAL

(54) 発明の名称: 薄膜の製造方法及び薄膜形成用原料



(57) Abstract: The present invention pertains to a thin film manufacturing method and a thin film forming material, by which a bismuth metal thin film or an antimony metal thin film is formed by using a compound represented by general formula (1) and a compound represented by general formula (2). (In general formula (1), M¹ represents a trivalent bismuth or a trivalent antimony.) (In general formula (2), M² represents a trivalent bismuth or a trivalent antimony, and L¹, L², and L³ each independently represent an alkyl group having 1-10 carbon atoms, a halogen atom, an alkoxy group having 1-10 carbon atoms, or a group represented by general formula (3). However, M¹ and M² are the same metal.) (In general formula (3), R¹ and R² each independently represent a hydrogen atom, an alkyl group having 1-10 carbon atoms, or -SiR³R⁴R⁵, R³, R⁴, and R⁵ each independently represent an alkyl group having 1-10 carbon atoms, and * represents a binding site with respect to M².)

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、下記一般式（1）で表される化合物及び下記一般式（2）で表される化合物を用いて、ビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を形成する、薄膜の製造方法及び薄膜形成用原料である。

（一般式（1）中、 M^1 は、3価のビスマス又は3価のアンチモンを表す。）（一般式（2）中、 M^2 は、3価のビスマス又は3価のアンチモンを表し、 L^1 、 L^2 及び L^3 は、各々独立して、炭素原子数1以上10以下のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1以上10以下のアルコキシ基又は下記一般式（3）で表される基を表す。但し、 M^1 と M^2 は同一の金属である。）（一般式（3）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、炭素原子数1以上10以下のアルキル基又は $-SiR^3R^4R^5$ を表し、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、各々独立して、炭素原子数1以上10以下のアルキル基を表し、*は、 M^2 との結合位置を表す。）

明 細 書

発明の名称： 薄膜の製造方法及び薄膜形成用原料

技術分野

[0001] 本発明は、薄膜の製造方法及び薄膜形成用原料に関する。

背景技術

[0002] アンチモン及びビスマス等の第5族元素を含む薄膜は、種々の半導体デバイスに用いられており、このような薄膜の製造方法としては、原子層堆積法が知られている。

例えば、特許文献1には、原子層堆積法による酸化アンチモン薄膜の製造方法が開示されている。また、特許文献2には、多成分膜の一つとして、アンチモンアルコキシド、アミノアンチモンを用いた、ゲルマニウム-アンチモン-テルル膜の製造方法が開示されている。さらに、特許文献3には、トリクロロアンチモン及びトリス（トリエチルシリル）アンチモンを用いて、アンチモン金属薄膜を形成することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2013-84959号公報

特許文献2：特表2015-7279号公報

特許文献3：特開2013-508555号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1及び2には、アンチモン金属薄膜の製造方法は開示されていなかった。

また、特許文献3に記載された方法では、成膜速度やアンチモン金属薄膜の純度が満足できるものではなかった。また、アンチモンは異種金属化合物との反応が良好であっても同種金属化合物との反応は、反応性が低いという課題があった。

さらに、アンチモン原子と同族のビスマス原子についても同様の課題があり、成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度のビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を形成することができる薄膜の製造方法は知られていなかった。

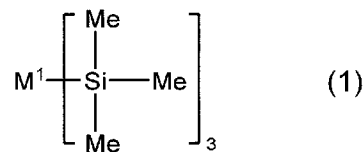
[0005] 従って、本発明は、成膜速度が速く、膜厚が均一で、且つ、残留炭素の少ない高純度のビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を形成することができる、薄膜の製造方法及び該薄膜の製造方法に用いられる薄膜形成用原料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、薄膜形成用原料として特定の化合物を用いる薄膜の製造方法によって、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

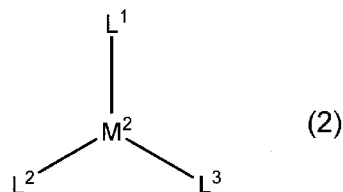
[0007] すなわち、本開示は、下記一般式（1）で表される化合物及び下記一般式（2）で表される化合物を用いて、ビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を形成する、薄膜の製造方法を提供する。

[0008] [化1]



[0009] 一般式（1）中、 M^1 は、3価のビスマス又は3価のアンチモンを表す。

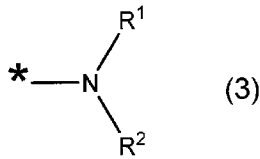
[0010] [化2]



[0011] 一般式（2）中、 M^2 は、3価のビスマス又は3価のアンチモンを表し、 L^1 、 L^2 及び L^3 は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素原子数1以上10以下のアルキル基、炭素原子数1以上10以下のアルコキシ基又は下記一般式（3

) で表される基を表す。但し、 M^1 と M^2 は同一の金属原子である。

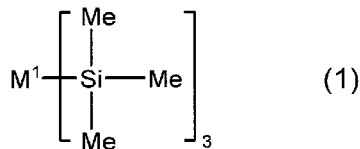
[0012] [化3]



[0013] 一般式 (3) 中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルキル基又は $-SiR^3R^4R^5$ を表し、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、各々独立して、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルキル基を表し、*は、 M^2 との結合位置を表す。

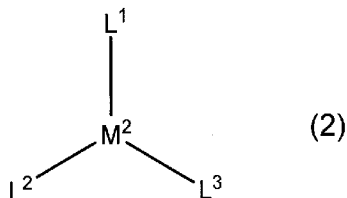
[0014] 本開示は、下記一般式 (1) で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物を含む第 1 の薄膜形成用原料と、下記一般式 (2) で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物を含む第 2 の薄膜形成用原料と、を含む、薄膜形成用原料のセットを提供するものである。

[0015] [化4]



[0016] 一般式 (1) 中、 M^1 は、3 価のビスマス又は 3 価のアンチモンを表す。

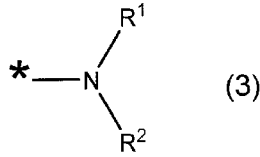
[0017] [化5]



[0018] 一般式 (2) 中、 M^2 は、3 価のビスマス又は 3 価のアンチモンを表し、 L^1 、 L^2 及び L^3 は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルコキシ基又は下記一般式 (3) で表される基を表す。但し、 M^1 と M^2 は同一の金属原子である。

[0019]

[化6]



[0020] 一般式(3)中、R¹及びR²は、各々独立して、水素原子、炭素原子数1以上10以下のアルキル基又は-SiR³R⁴R⁵を表し、R³、R⁴及びR⁵は、各々独立して、炭素原子数1以上10以下のアルキル基を表し、*は、M²との結合位置を表す。

発明の効果

[0021] 本開示は、成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度のビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を形成することができる薄膜の製造方法及びこの製造方法に用いられる薄膜形成用原料を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明に係る薄膜の製造方法に用いられるALD装置の一例を示す概略図である。

[図2]本発明に係る薄膜の製造方法に用いられるALD装置の別の例を示す概略図である。

[図3]本発明に係る薄膜の製造方法に用いられるALD装置のさらに別の例を示す概略図である。

[図4]本発明に係る薄膜の製造方法に用いられるALD装置のさらに別の例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本開示の薄膜の製造方法について説明する。まず、本開示の薄膜の製造方法に用いられる薄膜形成用原料について説明する。

[0024] A. 薄膜形成用原料

上記薄膜形成用原料としては、上記一般式(1)で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物を含む第1の薄膜形成用原料と、上記一般式(2)

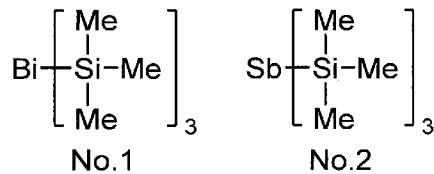
で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物を含む第2の薄膜形成用原料と、を含む薄膜形成用原料のセットが用いられる。

上記第1の薄膜形成用原料及び第2の薄膜形成用原料を構成する各成分について説明する。

[0025] A 1. 一般式(1)で表される化合物

本開示において、第1の薄膜形成用原料は、上記一般式(1)で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物を含む。上記一般式(1)中、M¹は、3価のビスマス又は3価のアンチモンを表す。上記一般式(1)で表される化合物としては、下記No. 1で表されるビスマス化合物及びNo. 2で表されるアンチモン化合物が挙げられる。

[0026] [化7]



[0027] A 2. 一般式(2)で表される化合物

本開示において、第2の薄膜形成用原料は、上記一般式(2)で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物を含む。

[0028] 上記一般式(2)中のM²は、3価のビスマス又は3価のアンチモンを表す。但し、M²は、上記一般式(1)中のM¹と同一の金属原子である。

[0029] 上記一般式(2)中のL¹、L²及びL³は、ハロゲン原子、炭素数1以上10以下のアルキル基、炭素原子数1以上10以下のアルコキシ基又は上記一般式(3)で表される基を表す。

[0030] 上記一般式(2)中のL¹、L²及びL³で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

本開示においては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子がより好ましく、塩素原子がさらに好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0031] 上記一般式(2)中の L^1 、 L^2 及び L^3 で表される炭素原子数1以上10以下のアルキル基としては、例えば、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、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

本開示においては、炭素原子数1以上4以下のアルキル基が好ましく、炭素原子数1以上3以下のアルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基であることがさらに好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0032] 上記一般式(2)中の L^1 、 L^2 及び L^3 で表される炭素原子数1以上10以下のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、アミルオキシ基、イソアミルオキシ基、*tert*-アミルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

本開示においては、炭素原子数1以上7以下のアルコキシ基が好ましく、炭素原子数1以上6以下のアルコキシ基がより好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0033] 上記一般式(2)中の L^1 、 L^2 及び L^3 で表される、上記一般式(3)で表される基において、 R^1 及び R^2 で表される炭素原子数1以上10以下のアルキル基としては、上記一般式(2)中の L^1 等で表される炭素原子数1以上10以下のアルキル基として例示されたアルキル基と同一の基が挙げられる。

本開示においては、 R^1 及び R^2 が、炭素原子数1以上4以下のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数1以上3以下のアルキル基であることがより好ましく、炭素原子数1又は2のアルキル基であることがさらに好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0034] 上記一般式(3)中の R^1 及び R^2 として用いられる、 $-SiR^3R^4R^5$ における、 R^3 、 R^4 及び R^5 で表される炭素原子数1以上10以下のアルキル基としては、上記一般式(2)中の L^1 等で表される炭素原子数1以上10以下のアルキル基として例示されたアルキル基と同一の基が挙げられる。

本開示においては、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、炭素原子数1以上4以下のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数1以上3以下のアルキル基であることがより好ましく、炭素原子数1又は2のアルキル基であることがさらに好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0035] 本開示においては、上記一般式(2)中、 L^1 、 L^2 及び L^3 が、互いに異なるものであってもよく、同一の基であってもよいが、全て同一の基であることが好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0036] 本開示においては、上記一般式(2)中の M^2 が、3価のビスマスである場合、上記一般式(2)中の L^1 、 L^2 及び L^3 が、ハロゲン原子、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上10以下のアルコキシ基又は上記一般式(3)で表される基であることが好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数1以上10以下のアルコキシ基又は上記一般式(3)で表される基であることがより好ましく、炭素原子数1以上10以下のアルコキシ基又は上記一般式(3)で表される基であることがさらに好ましく、炭素原子数4以上6以下のアルコキシ基又は上記一般式(3)で表される基であることがさらに好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

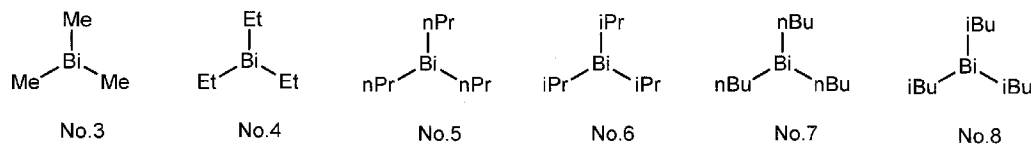
[0037] 上記一般式(2)中の M^2 が、3価のアンチモンである場合、上記一般式(2)中の L^1 、 L^2 及び L^3 が、ハロゲン原子、炭素原子数1以上4以下のアルキ

ル基、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルコキシ基又は上記一般式 (3) で表される基であることが好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルコキシ基又は上記一般式 (3) で表される基であることがより好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 3 以下のアルコキシ基又は上記一般式 (3) で表される基であることがさらに好ましく、塩素原子、炭素原子数 1 以上 3 以下のアルコキシ基又は上記一般式 (3) で表される基であることがさらにより好ましい。

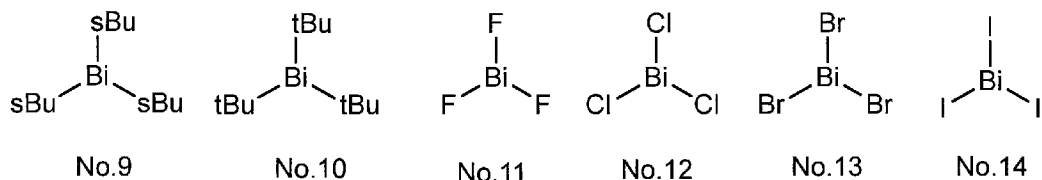
成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0038] 上記一般式 (2) で表される化合物の好ましい具体例としては、例えば、下記 No. 3 ~ No. 62 の化合物が挙げられる。但し、本発明はこれらの化合物によって限定されるものではない。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、sec-ブチル基を表し、「tBu」はtert-ブチル基を表す。

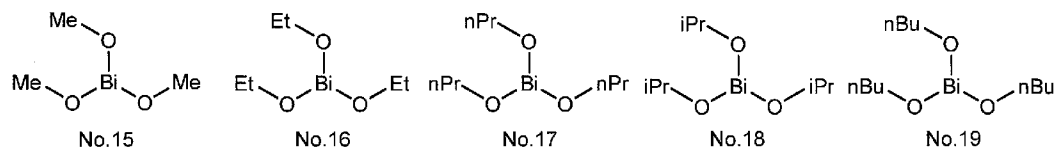
[0039] [化8]



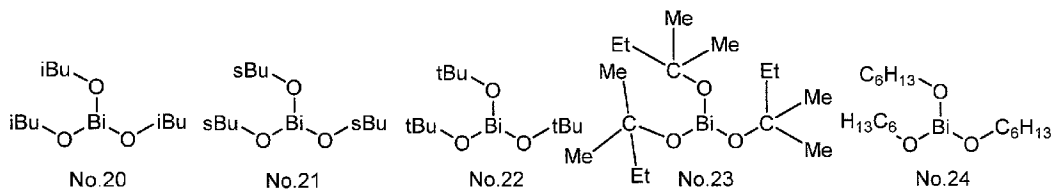
[0040] [化9]



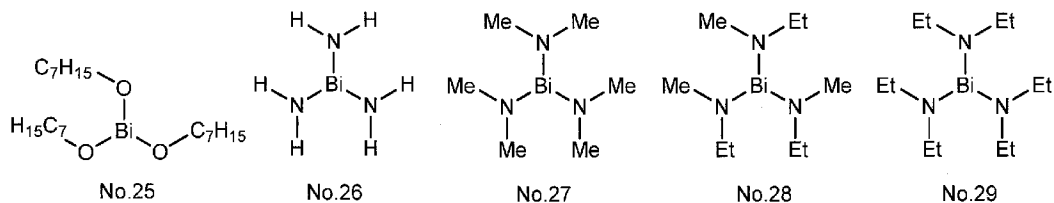
[0041] [化10]



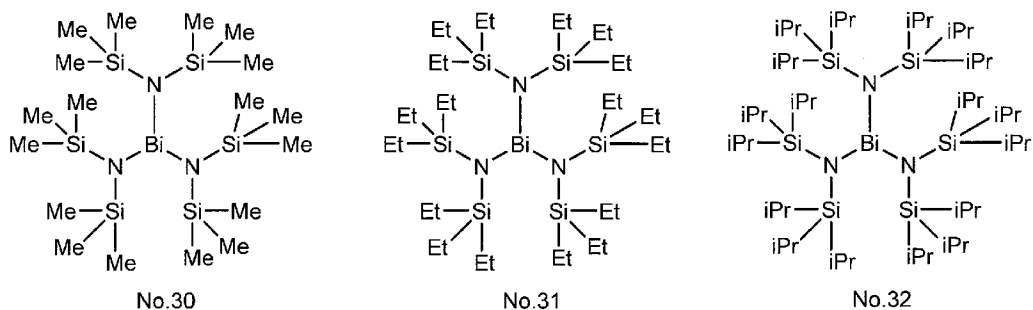
[0042] [化11]



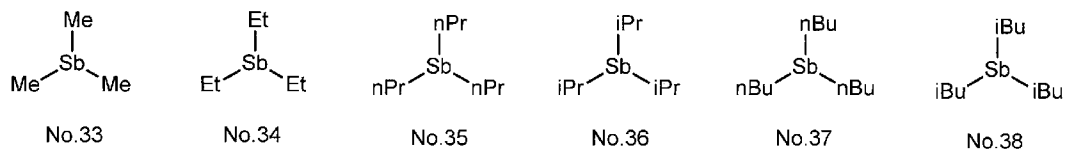
[0043] [化12]



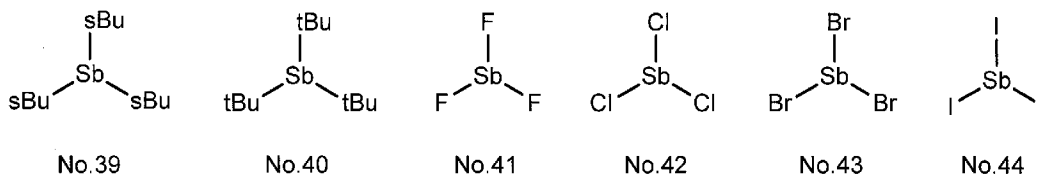
[0044] [化13]



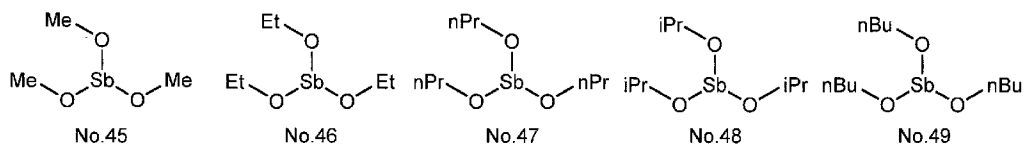
[0045] [化14]



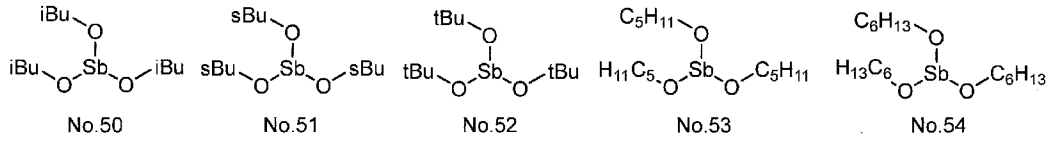
[0046] [化15]



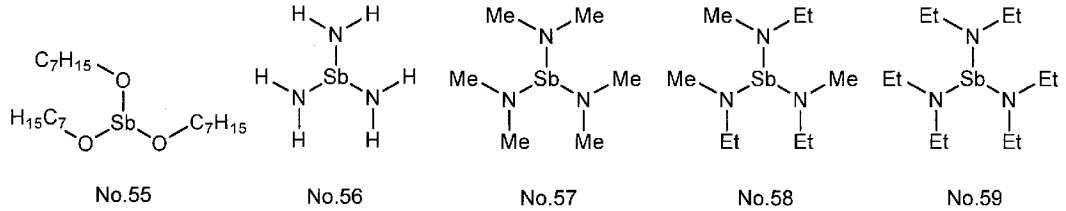
[0047] [化16]



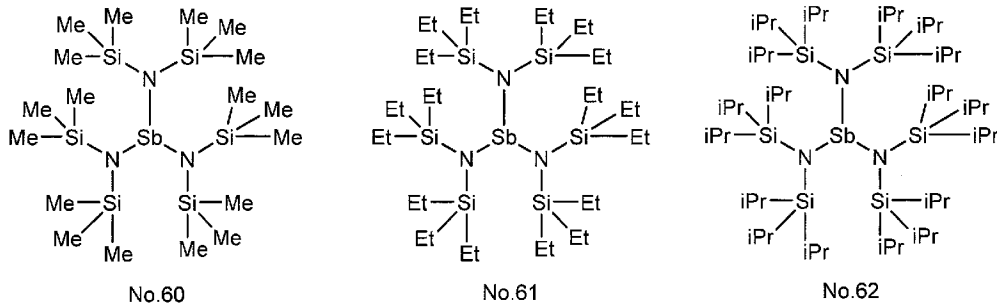
[0048] [化17]



[0049] [化18]



[0050] [化19]



[0051] 本工程においては、No. 12、No. 22、No. 23、No. 24、No. 27、No. 28、No. 42、No. 45、No. 46、No. 47、No. 57、No. 58の化合物を用いることが好ましく、No. 12、No. 22、No. 23、No. 24、No. 27、No. 28、No. 42、No. 46、No. 57の化合物を用いることがより好ましく、No. 23、No. 24、No. 27、No. 28、No. 42、No. 46、No. 57の化合物を用いることがさらに好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0052] 上記一般式(2)で表される化合物の分子量としては、制限を受けるものではないが、例えば、100以上1,000以下であることが好ましく、150以上500以下であることがより好ましく、200以上490以下であることがさらに好ましく、220以上480以下であることが最も好ましい。

。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0053] A 3. 他の成分

上記第1の薄膜形成用原料及び第2の薄膜形成用原料は、上記一般式(1)で表される化合物又は上記一般式(2)で表される化合物をそれぞれ含むものであればよく、その組成は、目的とする薄膜の種類によって異なる。例えば、必要に応じて他の成分を薄膜形成用原料に含むことができる。上記他の成分としては、例えば、他のプリカーサ、求核試薬等が挙げられる。

[0054] (1) 他のプリカーサ

上記他のプリカーサは、上記一般式(1)で表される化合物及び上記一般式(2)で表される化合物とは異なる化合物とすることができる。単一の金属薄膜を形成するという観点から、上記他のプリカーサを構成する金属原子は、上記一般式(1)で表される化合物及び上記一般式(2)で表される化合物と同じ金属原子であることが好ましい。

[0055] 上記第1及び第2の薄膜形成用原料は、上記他のプリカーサとして、周知一般のプリカーサをそれぞれ含むことができる。上記他のプリカーサとしては、例えば、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選択される1種又は2種以上と、ビスマス原子又はアンチモン原子と、の化合物が挙げられる。

[0056] 上記他のプリ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、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、*sec*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、*tert*-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-sec-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；ジメチルアミノエタノール、エチルメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、ジメチルアミノ-2-ペンタノール、エチルメチルアミノ-2-ペンタノール、ジメチルアミノ-2-メチル-2-ペンタノール、エチルメチルアミノ-2-メチル-2-ペンタノール、ジエチルアミノ-2-メチル-2-ペンタノール等のジアルキルアミノアルコール類等が挙げられる。

[0057] 上記他のプリカーサの有機配位子として用いられるグリコール化合物としては、例えば、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。

[0058] 上記他のプリカーサの有機配位子として用いられる β -ジケトン化合物としては、例えば、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、5-メチルヘプタン-2, 4-ジオン、6-メチルヘプタン-2, 4-ジオン、2, 2-ジメチルヘプタン-3, 5-ジオン、2, 6-ジメチルヘプタン-3, 5-ジオン、2, 2, 6-トリメチルヘプタン-3, 5-ジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオン、オクタン-2, 4-ジオン、2, 2, 6-トリメチルオクタン-3

、5-ジオン、2,6-ジメチルオクタン-3,5-ジオン、2,9-ジメチルノナン-4,6-ジオン、2-メチル-6-エチルデカン-3,5-ジオン、2,2-ジメチル-6-エチルデカン-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。

[0059] 上記他のプリカーサの有機配位子として用いられるシクロペンタジエン化合物としては、例えば、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、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、ブチルシクロペンタジエン、sec-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、tert-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、ペンタメチルシクロペンタジエン等が挙げられる。

[0060] 上記他のプリカーサの有機配位子として用いられる有機アミン化合物としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-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、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。

[0061] 上記他のプリカーサは、当該技術分野において公知のものであり、その製造方法も公知である。製造方法の一例を挙げれば、例えば、有機配位子としてアルコール化合物を用いる場合には、上記一般式(1)で表される化合物

の金属原子と同じ金属原子の無機塩又はその水和物と、該アルコール化合物のアルカリ金属アルコキシドとを反応させることによって、上記他のプリカーサを製造することができる。

ここで、金属原子の無機塩又はその水和物としては、例えば、金属のハロゲン化物、硝酸塩等を挙げることができる。

上記アルカリ金属アルコキシドとしては、例えば、ナトリウムアルコキシド、リチウムアルコキシド、カリウムアルコキシド等を挙げることができる。

[0062] 本開示の薄膜の製造方法においては、薄膜形成用原料として上記他のプリカーサを用いる場合、上記他のプリカーサが、上記一般式（１）で表される化合物又は上記一般式（２）で表される化合物の熱分解及び／又は酸化分解の挙動が類似している化合物であることが好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0063] 本開示の薄膜の製造方法においては、上記薄膜形成用原料として、上記一般式（１）で表される化合物又は上記一般式（２）で表される化合物と、上記他のプリカーサを混合した混合物として用いる場合、上記他のプリカーサが、上記一般式（１）で表される化合物又は上記一般式（２）で表される化合物の熱分解及び／又は酸化分解の挙動が類似していることに加えて、上記一般式（１）で表される化合物又は上記一般式（２）で表される化合物と混合後に化学反応等による変質を起こさない化合物であることが好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0064] 本開示の薄膜の製造方法においては、薄膜形成用原料として上記他のプリカーサを含む場合、上記他のプリカーサの含有量は、薄膜形成用原料１００質量部中に、５０質量部以下であることが好ましく、３０質量部以下であることがより好ましく、１０質量部以下であることがさらに好ましく、５質量部以下であることがさらに好ましく、０質量部、すなわち薄膜形成用原

料に他のプリカーサを含まないことが、最も好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0065] (2) 求核性試薬

本開示の薄膜の製造方法においては、上記一般式(1)で表される金属化合物、上記一般式(2)で表される金属化合物又は上記他のプリカーサと、還元性ガスとの反応を促進させるために、上記第1及び第2の薄膜形成用原料に求核性試薬をそれぞれ含めることができる。

[0066] 上記求核性試薬としては、例えば、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、トリエチレントトラミン、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トトラミン、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-ヘキサジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、ジピバロイルメタン等のβ-ジケトン類が挙げられる。

[0067] 上記第1及び第2の薄膜形成用原料が上記求核性試薬を含む場合、上記求核性試薬の含有量は、第1又は第2の薄膜形成用原料中におけるプリカーサ全体の量1モルに対して、0.1モル以上10モル以下であることが好まし

く、1モル以上4モル以下であることがより好ましい。

上記一般式(1)で表される化合物、上記一般式(2)で表される化合物又は上記他のプリカーサと、後述する還元性ガスとの反応を制御することが容易になるからである。

[0068] ここで、上記プリカーサ全体の量とは、上記一般式(1)で表される化合物又は上記一般式(2)で表される化合物と、上記他のプリカーサと、の合計量を表す。

上記第1及び第2の薄膜形成用原料が、上記他のプリカーサを含有しない場合、上記プリカーサ全体の量とは、上記一般式(1)で表される化合物又は上記一般式(2)で表される化合物の量を表す。

[0069] (3) 不純物

上記薄膜形成用原料には、上述の構成成分、すなわち、薄膜形成用原料を構成する、上記一般式(1)で表される化合物、上記一般式(2)で表される化合物、上記他のプリカーサ及び上記求核試薬を除き、不純物金属元素分、不純物ハロゲン分、不純物有機分等の不純物が極力含まないようにすることが望ましい。

[0070] 上記不純物金属元素分としては、上記一般式(1)で表される化合物又は上記一般式(2)で表される化合物を構成する金属元素とは異なる金属元素が挙げられる。上記第1及び第2の薄膜形成用原料における不純物金属元素の含有量は、それぞれ、元素分で、100ppm以下であることが好ましく、10ppm以下であることがより好ましく、1ppm以下であることがさらに好ましい。

[0071] 上記不純物ハロゲン分としては、上記一般式(2)で表される化合物及び他のプリカーサを構成するハロゲン原子とは異なるハロゲン原子が挙げられる。上記第1及び第2の薄膜形成用原料における不純物ハロゲン分の含有量は、それぞれ、100ppm以下であることが好ましく、10ppm以下であることがより好ましく、1ppm以下であることがさらに好ましい。

[0072] 上記不純物有機分としては、上記一般式(1)で表される化合物、上記一

一般式（２）で表される化合物及び上記他のプリカーサを構成する有機物とは異なる有機分とすることができる。上記有機分は、一酸化炭素及び二酸化炭素を除く、炭素と酸素からなるものであり、例えば、上記一般式（１）で表される化合物、上記一般式（２）で表される化合物及び上記他のプリカーサを除く有機化合物が挙げられる。

上記第１及び第２の薄膜形成用原料における不純物有機分の含有量は、それぞれ、総量で、５００ppm以下であることが好ましく、５０ppm以下であることがより好ましく、１０ppm以下であることがさらに好ましい。

[0073] また、水分は、上記第１及び第２の薄膜形成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、上記一般式（１）で表される化合物、上記一般式（２）で表される化合物、上記他のプリカーサ、及び上記求核性試薬については、それぞれの水分の低減のため、使用の際にあらかじめ水分を取り除くことが好ましい。上記一般式（１）で表される化合物、上記一般式（２）で表される化合物、上記他のプリカーサ及び上記求核性試薬の水分量は、それぞれ、１０ppm以下であることが好ましく、１ppm以下であることがより好ましい。

[0074] また、上記第１及び第２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ないようにすることが好ましい。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、 $0.3\mu\text{m}$ より大きい粒子の数が液相 1m 中に 100 個以下であることが好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ より大きい粒子の数が液相 1m 中に 100 個以下であることがより好ましい。

[0075] 上記一般式（１）で表される化合物又は上記一般式（２）で表される化合物の物性は、CVD法にも好適であるので、上記の薄膜形成用原料は、化学気相成長用原料として有用である。これらのなかでも、上記一般式（１）で表される化合物は、広いALDウィンドウを有することから、上記第１の薄膜形成用原料は、ALD法に特に好適である。従って、上記第１の薄膜形成用原料は、ALD法用薄膜形成用原料として特に有用である。

[0076] 本開示の第1及び第2の薄膜形成用原料のセットは、電気特性及び光学特性に優れるビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を形成することができ、これらの薄膜は、例えば、電極やコンタクト層として、種々の半導体デバイスに有用である。本開示の薄膜形成用原料のセットは、特に、ビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜形成用の薄膜形成用原料として有用である。

[0077] B. 薄膜の製造方法

次に、本開示の薄膜の製造方法について説明する。

本開示は、上記一般式(1)で表される化合物及び上記一般式(2)で表される化合物を用いて、ビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を形成する、薄膜の製造方法を提供する。

本開示の薄膜の製造方法としては、特に、ALD法により薄膜を製造することが好ましい。

[0078] 本開示の薄膜の製造方法に用いられる装置は、周知のALD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及び図3のようなプリカーサをバブリング供給することのできる装置や、図2及び図4のように気化室102を有する装置が挙げられる。また、図3及び図4のように成膜チャンバー100に対して、プラズマ処理を行うことのできる装置が挙げられる。なお、図1～図4のような成膜チャンバー100を備えた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。なお、これらはCVD装置としても用いることができる。

[0079] ALD法による本開示の薄膜の製造方法は、例えば、一般式(1)で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物を含む第1の薄膜形成用原料を気化させて得られる第1の原料ガスを成膜チャンバー内に導入し、第1の原料ガス中の一般式(1)で表される化合物を基体の表面に堆積させて、前駆体薄膜を形成する工程と、一般式(2)で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物を含む第2の薄膜形成用原料を気化させて得られる第2の原料ガスを成膜チャンバー内に導入し、前駆体薄膜と第2の原料ガスとを反応させて、ビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を形成する工程と、 H_2 、 NH_3

、 H_2 プラズマ及び NH_3 プラズマからなる群からなる群から選択される少なくとも1種の還元性ガスを成膜チャンバー内に導入し、ビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜と還元性ガスとを反応させて、ビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を高純度化する工程と、を含む。

[0080] 以下、本開示のALD法による薄膜の製造方法の各工程について、図1～図4を用いて説明する。

B1. 前駆体薄膜形成工程

本工程では、一般式(1)で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物を含む第1の薄膜形成用原料A1を気化させて得られる第1の原料ガスを成膜チャンバー100内に導入し、第1の原料ガス中のビスマス化合物又はアンチモン化合物を基体Sの表面に堆積させて、前駆体薄膜を形成する。

[0081] (1) 基体

上記基体Sは、上記前駆体薄膜を支持できるものであれば、特に限定されない。上記基体Sは、公知の基体であればよく、例えば、有機化合物であってもよく、無機化合物であってもよい。

上記基体Sの材質としては、例えば、シリコン；窒化ケイ素、窒化チタン、窒化タンタル、酸化チタン、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ランタン等のセラミックス；ガラス；金属コバルト、金属モリブデン、硫化モリブデン、セレン化モリブデン、硫化タングステン、セレン化タングステン等の金属が挙げられる。基体の形状としては、板状、球状、繊維状、鱗片状、平板や円盤状等の板状、繊維状、円柱状、角柱状、筒状、螺旋状、球状、リング状、トレンチ構造等の三次元構造等が挙げられる。

[0082] 上記基体Sの厚さは、本開示においては特に限定されないが、例えば、1Å以上1μm以下であることが好ましく、1Å以上50nm以下であることが好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

なお、上記基体Sの表面とは、シリコン等の基体Sの表面だけでなく、後

述する薄膜の製造方法のサイクルによって形成されたビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜の表面も指すこととする。

[0083] (2) 第1の原料ガスの導入

本開示の薄膜の製造方法において、上記第1の原料ガスは、上記一般式(1)で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物を含む第1の薄膜形成用原料A1を気化させて得られる。

上記第1の原料ガスを得る方法としては、例えば、上記一般式(1)で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物を含む第1の薄膜形成用原料A1を加熱及び／又は減圧する方法が挙げられる。

[0084] 上記第1の薄膜形成用原料A1を加熱する方法としては、例えば、図1又は図3に記載のALD装置における原料容器101内で薄膜形成用原料を加熱する方法、図2又は図4に記載のALD装置における気化室102内で薄膜形成用原料を加熱する方法等が挙げられる。

上記第1の薄膜形成用原料A1を加熱する温度範囲としては、例えば、300℃以下であることが好ましく、20℃以上250℃以下であることがより好ましく、30℃以上200℃以下であることがさらに好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0085] 上記第1の薄膜形成用原料A1を減圧する方法としては、例えば、図1又は図3に記載のALD装置の原料容器101内で上記薄膜形成用原料を減圧する方法、又は、図2又は図4に記載のALD装置の気化室102内で上記薄膜形成用原料を減圧する方法等が挙げられる。

上記減圧(真空度)条件としては、例えば、1Pa以上10,000Pa以下であることが好ましく、10Pa以上5,000Pa以下であることがより好ましく、20Pa以上1,000Pa以下であることがさらに好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0086] 上記第1の原料ガスを成膜チャンバー100内に導入する方法としては、気体輸送法、液体輸送法等が挙げられる。

上記気体輸送法としては、例えば、図1及び図3に示すように、原料容器101内で、上記第1の薄膜形成用原料A1を加熱及び／又は気化することで第1の原料ガスとし、必要に応じてアルゴン、窒素、ヘリウム等のキャリアガス201と共に、上記第1の原料ガスを成膜チャンバー100内へと導入する方法が挙げられる。

上記液体輸送法としては、例えば、図2及び図4に示すように、上記第1の薄膜形成用原料を液体又は溶液の状態で気化室102まで輸送し、気化室102中で、第1の薄膜形成用原料A1を加熱及び／又は減圧することで第1の原料ガスとし、必要に応じてアルゴン、窒素、ヘリウム等のキャリアガス201と共に、上記第1の原料ガスを成膜チャンバー100内へと導入する方法が挙げられる。

なお、上記第1の薄膜形成用原料A1が、上記他のプリカーサを含む場合、例えばシングルソース法を用いて、上記第1の原料ガスを成膜チャンバー100内に導入することができる。

[0087] (3) 前駆体薄膜の形成

上記前駆体薄膜形成工程では、上述したように、成膜チャンバー100内に導入した第1の原料ガス中のビスマス化合物又はアンチモン化合物を、予め成膜チャンバー100内に設置した基体Sの表面に堆積させて前駆体薄膜を形成する。なお、本開示において「堆積」とは、基体Sの表面に化合物が化学的に吸着していることを含む概念を示すこととする。

[0088] 本工程においては、成膜チャンバー100内及び基体Sの何れかを加熱することが好ましい。

上記第1の原料ガスに含まれる上記一般式(1)で表される化合物の金属原子(M¹)が、3価のビスマスである場合、上記第1の原料ガスの加熱は、例えば、25℃以上270℃以下で行うことが好ましく、25℃以上250℃以下で行うことがより好ましく、特に、25℃以上230℃以下で行うこ

とが好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

- [0089] 上記第1の原料ガスに含まれる上記一般式(1)で表される化合物の金属原子(M¹)が、3価のアンチモンである場合、上記第1の原料ガスの加熱は、例えば、25℃以上400℃以下で行うことが好ましく、25℃以上300℃以下で行うことがより好ましく、25℃以上250℃以下で行うことがさらに好ましく、25℃以上200℃以下で行うことがさらにより好ましく、25℃以上150℃以下で行うことが最も好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

- [0090] 本工程において、上記第1の原料ガスの加熱は、非酸素雰囲気下で行うことが好ましく、なかでも、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガスで行うのが好ましく、特に、不活性ガスの雰囲気下で行うのが好ましい。

成膜速度が速く、均一で純度の高いメタルの薄膜を形成することが容易になるからである。

また、上記加熱反応を、加圧下、減圧下、常圧下及び大気圧下のいずれかの条件で行ってもよいが、本工程においては、減圧下(20Pa以上1,000Pa以下)で行うのが好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

- [0091] B2. 金属薄膜形成工程

(1) 第2の原料ガスの導入

本開示の薄膜の製造方法において、上記第2の原料ガスは、上記一般式(2)で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物を含む第2の薄膜形成用原料A2を気化させて得られる。

上記第2の原料ガスを得る方法としては、「B1(2)第1の原料ガスの導入」の項において、上記一般式(1)で表される化合物を、上記一般式(

2) で表される化合物に置き換えた内容とすることができるので、ここでの説明は省略する。

但し、上記一般式(2)で表される化合物は、上記一般式(1)で表される化合物と接触すると反応し、分解する場合があるため、例えば、図1～図4に記載のALD装置において、原料容器101から成膜チャンバー100までの薄膜形成用原料の供給ラインを別々にする等して、上記一般式(1)で表される化合物を含む第1の薄膜形成用原料A1と上記一般式(2)で表される化合物を含む第2の薄膜形成用原料A2とを接触させないことが好ましい。

[0092] (2) 金属薄膜の形成

上記金属薄膜形成工程では、上述したように成膜チャンバー100内に導入した第2の原料ガスと前駆体薄膜とを反応させて、ビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を形成する。

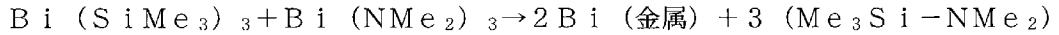
ここでの第2の原料ガスの加熱及び加熱時の成膜チャンバー100内の圧力については、上述した「B1(3)前駆体薄膜の形成」の項における、第1の原料ガスの加熱と同様の条件で行うことができる。

但し、L¹～L³の全てがジメチルアミノ基の化合物である場合、20℃以上90℃以下で行うことが好ましく20℃以上75℃以下で行うことがより好ましく、20℃以上60℃以下で行うことがさらに好ましい。

[0093] 本工程では、第2の原料ガスを加熱することで、上記前駆体薄膜中の一般式(1)で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物と、第2の原料ガスに含まれる上記一般式(2)で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物との反応が促進され、上記基体上にビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜が形成される。

例えば、上記一般式(1)で表される化合物として、Bi(SiMe₃)₃(化合物No. 1)を用い、上記一般式(2)で表される化合物として、Bi(NMe₂)₃(化合物No. 27)を用いた場合、下記の化学反応が起こり、基体上にビスマス金属薄膜が形成される。

[0094] [化20]



[0095] なお、本実施形態では、先に第1の原料ガスを成膜チャンバー100内に導入し、前駆体薄膜を形成した後、第2の原料ガスを導入する例について説明したが、先に、第2の薄膜形成用原料A2を気化させて得られる第2の原料ガスを成膜チャンバー100内に導入し、基体Sの表面に一般式(2)で表される化合物を堆積させて前駆体薄膜を形成した後、一般式(1)で表される化合物を含む第1の薄膜形成用原料A1を気化させて得られる第1の原料ガスを成膜チャンバー100内に導入して、前駆体薄膜と第1の原料ガスを反応させてビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を形成する工程を行ってもよい。

[0096] B3. 金属薄膜の高純度化工程

本工程では、 H_2 、 NH_3 、 H_2 プラズマ及び NH_3 プラズマからなる群から選択される少なくとも1種の還元性ガス202を成膜チャンバー100内に導入し、ビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜と反応させて、ビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を高純度化する。

なお、ここでの高純度化工程とは、前工程で得られたビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜100質量部に含まれるビスマス原子又はアンチモン原子の含有量を、100質量部に近付ける工程を指すこととする。

本開示の薄膜の製造方法においては、還元性ガス202として、 H_2 、 NH_3 、 H_2 プラズマ及び NH_3 プラズマからなる群から選択される1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0097] (1) H_2

上記 H_2 は、不純物が10ppm以下であるものが好ましく、1ppm以下であるものがより好ましく、特に、100ppb以下であるものが好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

上記不純物としては、例えば、 H_2O 、 O_2 、 CO_2 、上記一般式(1)中のM¹とは異なる金属、NMHC等が挙げられる。

[0098] (2) NH_3

上記 NH_3 は、上記不純物が10ppm以下であるものが好ましく、1ppm以下であるものがより好ましく、特に、100ppb以下であるものが好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0099] (3) H_2 プラズマ

H_2 プラズマは、ラジカルを有するものをいう。 H_2 プラズマは、例えば、直流(DC)電流、交流(RF)電流、マイクロ波等を用いて、 H_2 をプラズマ化することで製造することができる。具体的には、図3及び図4に示すように、高周波(RF)電源105に接続されたRFマッチングシステム106を成膜チャンバー100に設置して、成膜チャンバー100内でプラズマ化することができる。

[0100] (4) NH_3 プラズマ

NH_3 プラズマは、ラジカルを有する NH_3 を表す。 NH_3 プラズマは、例えば、直流(DC)電流、交流(RF)電流、マイクロ波等を用いて、 H_2 と N_2 を直接反応させることで製造することができる。具体的には、図3及び図4に示すように、高周波(RF)電源105に接続されたRFマッチングシステム106を成膜チャンバー100に設置して、成膜チャンバー100内でプラズマ化することができる。

[0101] (5) その他のガス

本開示の薄膜の製造方法は、 H_2 、 NH_3 、 H_2 プラズマ及び NH_3 プラズマ以外に上記還元性ガスとして、その他のガスを含むことができる。

上記その他のガスとしては、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；ヒドラジン等を気化させた窒化性ガス；硫黄、硫化水素、ジメチルサルファイド、ジエ

チルサルファイド、ジイソプロピルサルファイド等のジアルキルサルファイド等の硫化性ガス、アルゴン、窒素等の不活性ガス等が挙げられる。

本開示の薄膜の製造方法において、上記その他のガスは、2種以上を混合して用いてもよい。

本開示においては、成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成しやすいという観点から、その他のガスの含有量は、上記還元性ガス中、50体積%以下であることが好ましく、10体積%以下であることがより好ましく、特に、5体積%以下であることが好ましい。

[0102] 本開示の薄膜の製造方法は、上記還元性ガス202として、 H_2 、 NH_3 、 H_2 プラズマ、 NH_3 プラズマからなる群から選択されるもののみを含むことが好ましく、 H_2 、 H_2 プラズマからなる群から選択されるもののみを用いることがより好ましく、特に、反応性の高さと同層へのダメージの抑制という観点から H_2 のみを用いることがさらに好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0103] H_2 、 NH_3 、 H_2 プラズマ、 NH_3 プラズマからなる群から選択される少なくとも1種を成膜チャンバー100内に導入する方法は、上述した第1の原料ガス又は第2の原料ガスと同様の方法により行うことができる。

但し、 H_2 プラズマ、 NH_3 プラズマを導入する場合には、例えば、図3又は図4の成膜チャンバー100内に H_2 、 NH_3 を導入した後、電圧を印加してプラズマ化してもよい。

[0104] 本工程における、上記金属薄膜と上記還元性ガス202との反応は、上記金属薄膜及び／又は上記還元性ガス202を加熱することで行われるものであり、本工程における上記加熱は、上記前駆体形成工程及び金属薄膜形成工程と同一温度で行うことが好ましい。

高純度の上記金属薄膜を効率的に製造することができるからである。

[0105] 金属薄膜がピスマス金属である場合、上記加熱は、例えば、25℃以上270℃以下で行うことが好ましく、25℃以上250℃以下で行うことがよ

り好ましく、特に、 25°C 以上 230°C 以下で行うことが好ましい。

高純度の上記金属薄膜を効率的に製造することができるからである。

[0106] 金属薄膜がアンチモン金属である場合、上記加熱は、例えば、 25°C 以上 400°C 以下で行うことが好ましく、 25°C 以上 300°C 以下で行うことがより好ましく、 25°C 以上 250°C 以下で行うことがさらに好ましく、 25°C 以上 200°C 以下で行うことがさらにより好ましく、 25°C 以上 150°C 以下で行うことが最も好ましい。

高純度の上記金属薄膜を効率的に製造することができるからである。

[0107] 系圧力は、特に制限されるものではないが、 1Pa 以上 $10,000\text{Pa}$ 以下が好ましく、高純度の上記金属薄膜を効率的に製造しやすいという観点から、 10Pa 以上 $1,000\text{Pa}$ 以下がより好ましい。

[0108] B4. その他の工程

本開示の薄膜の製造方法は、その他の工程として、排気工程1~3、プラズマ処理工程、アニール処理工程、リフロー工程等を含むことができる。

[0109] (1) 排気工程1

本工程は、上記前駆体薄膜形成工程の後に、前駆体薄膜の形成に関与しなかった未反応の第1の原料ガスを成膜チャンバー100内から排気(203)する工程である。

本工程では、未反応の第1の原料ガスが成膜チャンバー100内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する必要はない。

排気方法としては、例えば、ヘリウム、窒素、アルゴン等の不活性ガス(ページガス204)により成膜チャンバー100の系内をパージする方法、系内を真空ポンプ107及び自動圧力コントローラー108による減圧度を制御しながら減圧することで排気する方法、及びこれらを組み合わせた方法が挙げられる。

系内を減圧する場合の減圧度としては、例えば、 0.01Pa 以上 300Pa 以下であることが好ましく、 0.05Pa 以上 200Pa 以下であることがより好ましく、特に、 0.1Pa 以上 100Pa 以下であることが好ま

しい。

第1の原料ガスの排気が充分であり、成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0110] (2) 排気工程2

本工程は、上記金属薄膜形成工程の後に、金属薄膜の形成に関与しなかった未反応の第2の原料ガス及び前駆体薄膜と第2の原料ガスとの反応により生じた副生ガスを成膜チャンバー100内から排気する工程である。

本工程では、未反応の第2の原料ガス及び副生ガスが成膜チャンバー100内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する必要はない。

排気方法及び減圧度は、排気工程1と同様の条件で行うことができる。

[0111] (3) 排気工程3

本工程は、上記金属薄膜の高純度化工程の後、未反応の還元性ガス、金属薄膜を還元する際に生じた副生ガスを成膜チャンバー内から排気する工程である。

本工程では、未反応の還元性ガス CO_2 及び副生ガスが成膜チャンバー内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する必要はない。

排気方法及び減圧度は、排気工程1と同様の条件で行うことができる。

[0112] (4) プラズマ処理工程

本開示の薄膜の製造方法は、上記前駆体薄膜の形成、上記金属薄膜の形成を促進するために、第1の原料ガス若しくは第2の原料ガスに電圧を印加してプラズマ化するプラズマ処理工程を含むことができる。

本工程では、図3及び図4に示すように、高周波(RF)電源105に接続されたRFマッチングシステム106を成膜チャンバー100に設置して、成膜チャンバー100内で第1の原料ガス及び第2の原料ガスをプラズマ化することができる。電圧を印加するときの電力が大きすぎると上記前駆体薄膜若しくは金属薄膜を支持する基体へのダメージが大きくなるため、電圧

を印加するときの電力は、例えば、10W以上1,500W以下であることが好ましく、30W以上1,000W以下であることがより好ましく、50W以上600W以下であることがさらに好ましい。

[0113] (5) アニール処理工程

上記アニール処理工程は、上記金属薄膜を高純度化した後、上記金属層の電気的特性を良好なものにするために、上記金属薄膜をアニール処理する工程とすることができる。

上記アニール処理工程では、不活性雰囲気下、還元性雰囲気下で、上記金属薄膜に対してアニール処理を行うことができる。

例えば、上記金属薄膜が、ビスマス金属薄膜である場合、上記アニール処理における温度は、100℃以上270℃以下であることが好ましく、150℃以上260℃以下であることがより好ましく、特に、200℃以上250℃以下であることが好ましい。

例えば、上記金属薄膜が、アンチモン金属薄膜である場合、上記アニール処理における温度は、100℃以上630℃以下であることが好ましく、150℃以上550℃以下であることがより好ましく、200℃以上500℃以下であることがさらに好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0114] (6) リフロー工程

上記リフロー工程は、上記金属薄膜を形成後、上記金属薄膜の段差を埋め立てるために上記金属薄膜を加熱する工程とすることができる。

上記リフロー工程における温度としては、例えば、200℃以上600℃以下であることが好ましく、230℃以上550℃以下であることがより好ましく、特に、250℃以上500℃以下であることが好ましい。

成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができるからである。

[0115] B5. 成膜サイクル

本開示の薄膜の製造方法は、前駆体薄膜形成工程、排気工程 1、金属薄膜形成工程、排気工程 2、高純度化工程及び排気工程 3 を順に行い、一連の操作による上記薄膜の形成を 1 サイクルとし、必要な厚みの金属層の薄膜が得られるまでこのサイクルを繰り返すことで、所望の厚みを有する金属層の薄膜を製造することができる。すなわち、形成される薄膜の厚みは、サイクルの回数で制御することができる。例えば、上記サイクルを 1 回のみ実施して 1 層の金属薄膜を形成してもよく、2 回以上実施して所望する厚みの金属薄膜を製造してもよい。

1 サイクル当たりに得られる薄膜の厚みは、 0.1 \AA 以上 1.0 nm 以下であることが好ましく、 0.3 \AA 以上 0.5 nm 以下であることがより好ましく、特に、 0.5 \AA 以上 0.1 nm 以下であることが好ましい。

均一な厚みの金属薄膜が得られやすくなるからである。

B 6. ALD 法以外の薄膜の製造方法

本実施形態では、ALD 法によりビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を製造する方法について説明したが、本開示の薄膜を製造する方法は、上記に限定されるものではなく、例えば CVD 法により薄膜を製造してもよい。

本開示の薄膜の製造方法が CVD 法を用いて薄膜を製造する場合、上記第 1 の原料ガス及び上記第 2 の原料ガスを同時に成膜チャンバー 100 内に導入してもよい。

[0116] 本開示の薄膜の製造方法で製造されるビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜とは、ビスマス原子又はアンチモン原子を、上記薄膜 100 質量部中に 90 質量部以上含むものとする。

本開示においては、上記薄膜 100 質量部中、ビスマス原子又はアンチモン原子の含有量が、96 質量部以上であることが好ましく、97 質量部以上であることがより好ましく、98 質量部以上であることがさらに好ましく、99 質量部以上であることがさらに好ましい。

ビスマス金属薄膜及びアンチモン金属薄膜が優れた電氣的性質を示し、種

々の半導体デバイスに利用可能となるからである。

また、薄膜中の残留炭素量及び残留酸素量は、少ない方が好ましいが、5 a t o m %以下であることが好ましく、3 a t o m %以下であることがより好ましく1 a t o m %以下であることがさらに好ましい。

優れた電氣的性質を示し、種々の半導体デバイスに利用可能な薄膜が得られるからである。

[0117] 上記半導体デバイスとしては、例えば、電界効果トランジスタ (F E T)、ナノシートトランジスタ、ナノワイヤトランジスタ、相補型電界効果 (F E T) トランジスタ等が挙げられる。

本開示においては、上記半導体デバイスが、 MoS_2 、 $MoSe_2$ 、 WS_2 、 WSe_2 などの遷移金属ダイカルコゲナイドを半導体層に有するF E Tが好ましい。本開示の薄膜形成用原料は、遷移金属ダイカルコゲナイド半導体層の上部または下部に、コンタクトまたはメタル薄膜として形成されるものであることが好ましい。

本開示の薄膜の製造方法で製造されたビスマス金属薄膜及びアンチモン金属薄膜は電氣的特性に優れるからである。

また、上記半導体デバイスは、さらに他の層（例えば、絶縁体層、導体層、半導体層、緩衝層又はその他中間層）等が含まれていてもよい。

実施例

[0118] [実施例 1]

一般式 (1) で表される化合物としてNo. 1のビスマス化合物 (第1の薄膜形成用原料A 1) を用い、一般式 (2) で表される化合物としてNo. 2 3のビスマス化合物 (第2の薄膜形成用原料A 2) を用い、図1に示すA L D装置を用いて、下記の条件で、基体Sとしてのシリコン基板上に薄膜を製造した。

得られた薄膜について、X線回折法及びX線光電子分光法を用いて薄膜の組成を分析したところ、薄膜は、ビスマス金属薄膜であり、薄膜中の残留炭素量は、1. 0 a t o m %、残留酸素量は、1. 0 a t o m %であった。

また、X線反射率法又は分光エリプソメトリーを用いて薄膜の膜厚を測定したところ、基体上に形成された薄膜は、膜厚600 Åの平滑な膜であり、1サイクルあたりに得られる膜厚は0.6 Åであった。一般的に、1サイクルあたりに得られる膜厚が0.5 Å以上であれば、成膜速度が速いといえる。

なお、X線反射率法は（株）リガク社製の装置を用い、分光エリプソメトリーは、J. A. Woollam社製の装置を利用した。

[0119] (条件)

反応温度（基体温度）：200℃（工程1～工程6）

還元性ガス：H₂

基体：シリコン基板

[0120] (工程)

下記工程1～工程6からなる一連の工程を1サイクルとして、1,000サイクル繰り返した。

工程1：原料容器101の加熱温度80℃、原料容器101内圧力100 Paの条件で気化された第1の薄膜形成用原料A1の蒸気（第1の原料ガス）を成膜チャンバー100内に導入し、系圧100 Paで15秒間、基体S表面に第1の原料ガス中のビスマス化合物を吸着させて前駆体薄膜を形成する。

工程2：10秒間のアルゴンパージにより、吸着しなかった第1の原料ガスを系内から排気する。

工程3：原料容器101の加熱温度100℃、原料容器101内圧力100 Paの条件で気化された第2の薄膜形成用原料A2の蒸気（第2の原料ガス）を成膜チャンバー100内に導入し、系圧100 Paで15秒間、工程1で形成された前駆体薄膜と反応させる。

工程4：10秒間のアルゴンパージにより、未反応の第2の原料ガス及び副生ガスを系内から排出する。

工程5：還元性ガス202を成膜チャンバー100内に導入し、系圧力10

0 Paで15秒間、工程3で形成されたビスマス金属薄膜と反応させて、ビスマス金属薄膜を高純度化する。

工程6：10秒間のアルゴンパージにより、未反応の還元性ガス CO_2 及び副生ガスを系内から排気する。

[0121] [実施例2]

一般式(1)で表される化合物としてNo. 2のアンチモン化合物(第1の薄膜形成用原料A1)を用い、一般式(2)で表される化合物としてNo. 46のアンチモン化合物(第2の薄膜形成用原料A2)を用い、図1に示すALD装置を用い、工程3の原料容器101の加熱温度を 45°C に変更した以外は、実施例1と同様の方法により、薄膜を製造した。

得られた薄膜について、X線回折法及びX線光電子分光法を用いて薄膜の組成を分析したところ、薄膜は、アンチモン金属薄膜であり、薄膜中の残留炭素量は、 $1.0\text{ atom}\%$ 、残留酸素量は、 $1.0\text{ atom}\%$ であった。

また、X線反射率法又は分光エリプソメトリーを用いて薄膜の膜厚を測定したところ、基体S上に形成された薄膜は、膜厚 500 \AA の平滑な膜であり、1サイクルあたりに得られる膜厚は 0.5 \AA であった。

[0122] [比較例1]

一般式(1)で表される化合物として、No. 1のビスマス化合物を用い、一般式(2)で表される化合物の比較化合物としてトリフェニルビスマスを用い、図1に示すALD装置を用い、工程3の原料容器101の加熱温度を 180°C に変更した以外は、実施例1と同様の方法により、薄膜を製造したが、ビスマス金属が生成されず、ビスマス金属薄膜を形成することができなかった。

[0123] [比較例2]

一般式(1)で表される化合物として、No. 2のアンチモン化合物を用い、一般式(2)で表される化合物の比較化合物としてトリフェニルアンチモンを用い、図1に示すALD装置を用いて、反応温度(基体温度)を 220°C 、工程3の原料容器101の加熱温度を 160°C に変更した以外は、実

施例 1 と同様の方法により薄膜を製造したが、アンチモン金属が生成されず、アンチモン金属薄膜を形成することができなかった。

[0124] [表1]

	式(1)	式(2)	薄膜の種類	成膜速度	残留量
実施例1	No. 1	No. 23	ビスマス	0.6 Å/サイクル	残留C1atom% 残留O1atom%
実施例2	No. 2	No. 46	アンチモン	0.5 Å/サイクル	残留C1atom% 残留O1atom%
比較例1	No. 1	トリフェニル ビスマス	ビスマス	成膜不可 (0 Å/サイクル)	成膜不可
比較例2	No. 2	トリフェニル アンチモン	アンチモン	成膜不可 (0 Å/サイクル)	成膜不可

[0125] 以上より、本発明の薄膜の製造方法により、成膜速度が速く、膜厚が均一で、残留炭素の少ない高純度の金属薄膜を形成することができることを確認できた。また、本発明の薄膜の製造方法で製造したビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜は、1 サイクルあたりに得られる膜厚が顕著に厚いため、本発明の薄膜の製造方法は高い生産性を達成できることが示唆された。

符号の説明

- [0126] 100 成膜チャンバー
 101 原料容器
 102 気化室
 103 ヒーター
 104 マスフローコントローラー (MFC)
 105 高周波 (RF) 電源
 106 RF マッチングシステム
 107 真空ポンプ
 108 自動圧力コントローラー
 109 冷却トラップ
 201 キャリアガス
 202 還元性ガス

203 排気

204 パージガス

A1 第1の薄膜形成用原料

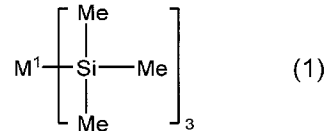
A2 第2の薄膜形成用原料

S 基体

請求の範囲

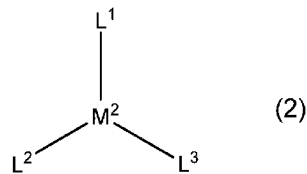
[請求項1] 下記一般式（１）で表される化合物及び下記一般式（２）で表される化合物を用いて、ビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を形成する、薄膜の製造方法。

[化1]



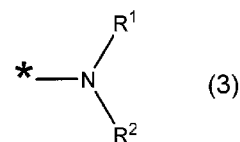
（一般式（１）中、 M^1 は、３価のビスマス又は３価のアンチモンを表す。）

[化2]



（一般式（２）中、 M^2 は、３価のビスマス又は３価のアンチモンを表し、 L^1 、 L^2 及び L^3 は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素原子数１以上１０以下のアルキル基、炭素原子数１以上１０以下のアルコキシ基又は下記一般式（３）で表される基を表す。但し、 M^1 と M^2 は同一の金属原子である。）

[化3]



（一般式（３）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、炭素原子数１以上１０以下のアルキル基又は $-SiR^3R^4R^5$ を表し、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、各々独立して、炭素原子数１以上１０以下のアルキル基を表し、*は、 M^2 との結合位置を表す。）

[請求項2] 一般式（１）で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物を含

む第1の薄膜形成用原料を気化させて得られる第1の原料ガスを成膜チャンバー内に導入し、前記第1の原料ガス中のビスマス化合物又はアンチモン化合物を基体の表面に堆積させて、前駆体薄膜を形成する工程と、

一般式(2)で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物を含む第2の薄膜形成用原料を気化させて得られる第2の原料ガスを成膜チャンバー内に導入し、前記前駆体薄膜と前記第2の原料ガスとを反応させて、ビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を形成する工程と、

H_2 、 NH_3 、 H_2 プラズマ及び NH_3 プラズマからなる群から選択される少なくとも1種の還元性ガスを成膜チャンバー内に導入し、前記ビスマス含有薄膜又は前記アンチモン含有薄膜と前記還元性ガスとを反応させて、ビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を高純度化する工程と、

を含む、請求項1に記載の薄膜の製造方法。

[請求項3]

一般式(2)で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物を含む第2の薄膜形成用原料を気化させて得られる第2の原料ガスを成膜チャンバー内に導入し、前記第2の原料ガス中のビスマス化合物又はアンチモン化合物を基体の表面に堆積させて、前駆体薄膜を形成する工程と、

一般式(1)で表されるビスマス化合物又はアンチモン化合物を含む第1の薄膜形成用原料を気化させて得られる第1の原料ガスを成膜チャンバー内に導入し、前記前駆体薄膜と前記第1の原料ガスとを反応させて、ビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を形成する工程と、

H_2 、 NH_3 、 H_2 プラズマ及び NH_3 プラズマからなる群から選択される少なくとも1種の還元性ガスを成膜チャンバー内に導入し、前記ビスマス金属薄膜又は前記アンチモン金属薄膜と前記還元性ガスとを

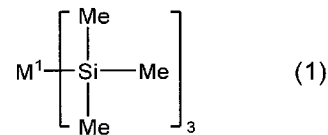
反応させて、ビスマス金属薄膜又はアンチモン金属薄膜を高純度化する工程と、

を含む、請求項 1 に記載の薄膜の製造方法。

[請求項 4]

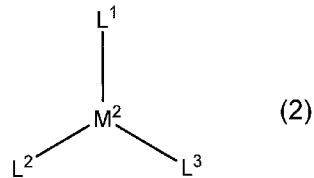
下記一般式 (1) で表される化合物を含む第 1 の薄膜形成用原料と、下記一般式 (2) で表される化合物を含む第 2 の薄膜形成用原料と、を含む、薄膜形成用原料のセット。

[化 4]



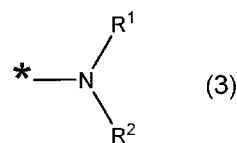
(一般式 (1) 中、 M^1 は、3 価のビスマス又は 3 価のアンチモンを表す。)

[化 5]



(一般式 (2) 中、 M^2 は、3 価のビスマス又は 3 価のアンチモンを表し、 L^1 、 L^2 及び L^3 は、各々独立して、ハロゲン原子、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルコキシ基又は下記一般式 (3) で表される基を表す。但し、 M^1 と M^2 は同一の金属原子である。)

[化 6]

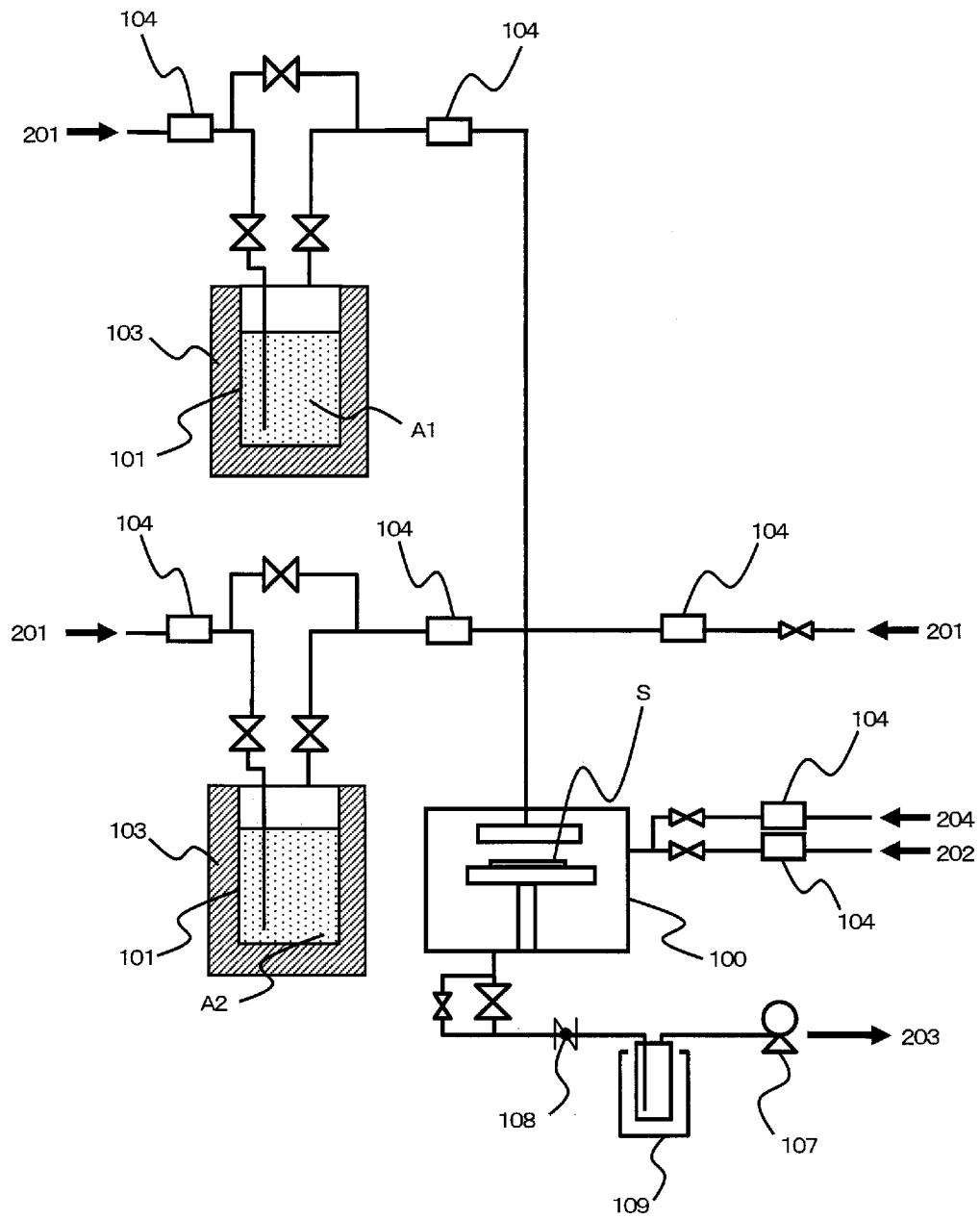


(一般式 (3) 中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、水素原子、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルキル基又は $-SiR^3R^4R^5$ を表し、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、各々独立して、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルキル

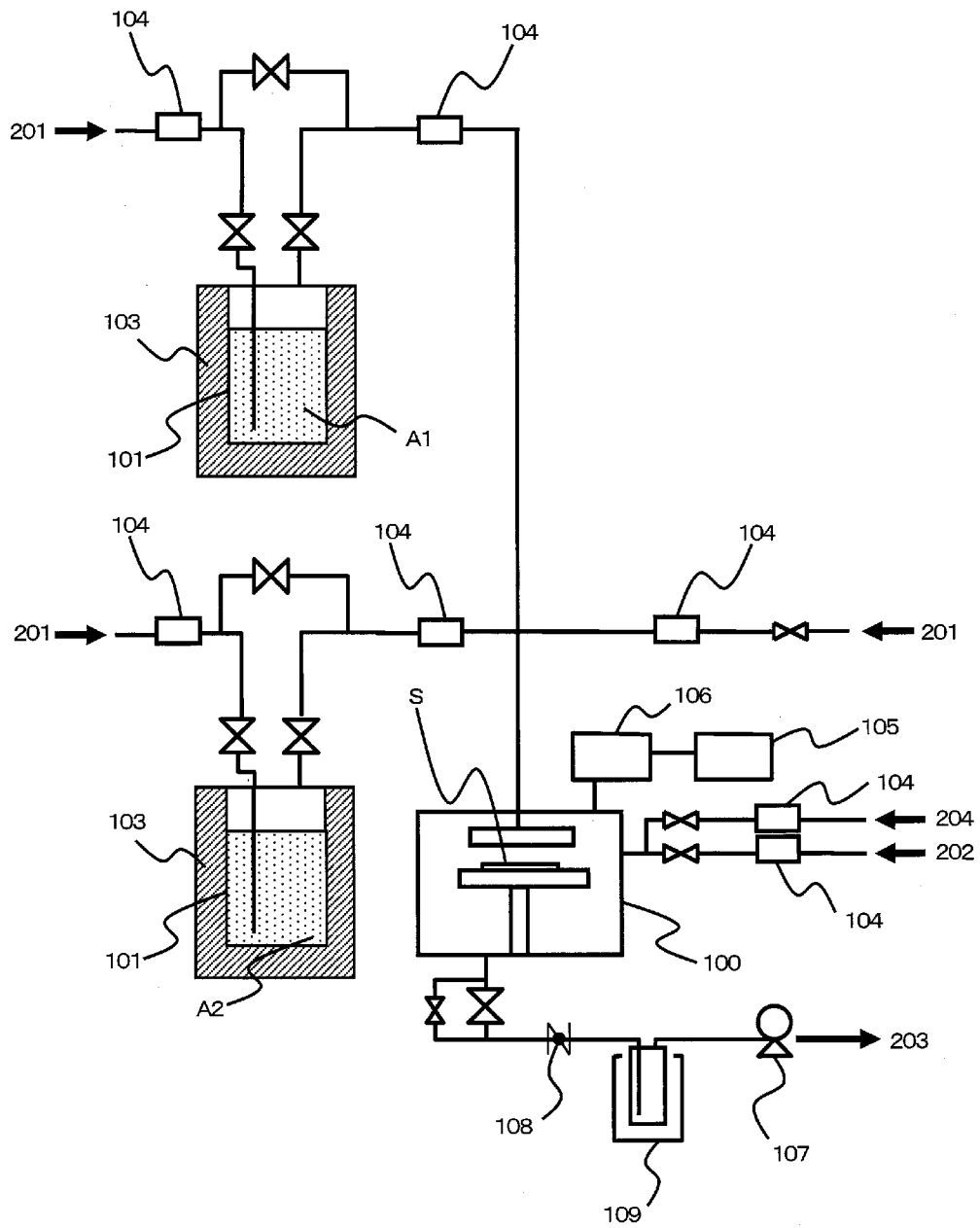
基を表し、*は、 M^2 との結合位置を表す。)

[請求項5] 金属薄膜形成用の請求項4に記載の薄膜形成用原料のセット。

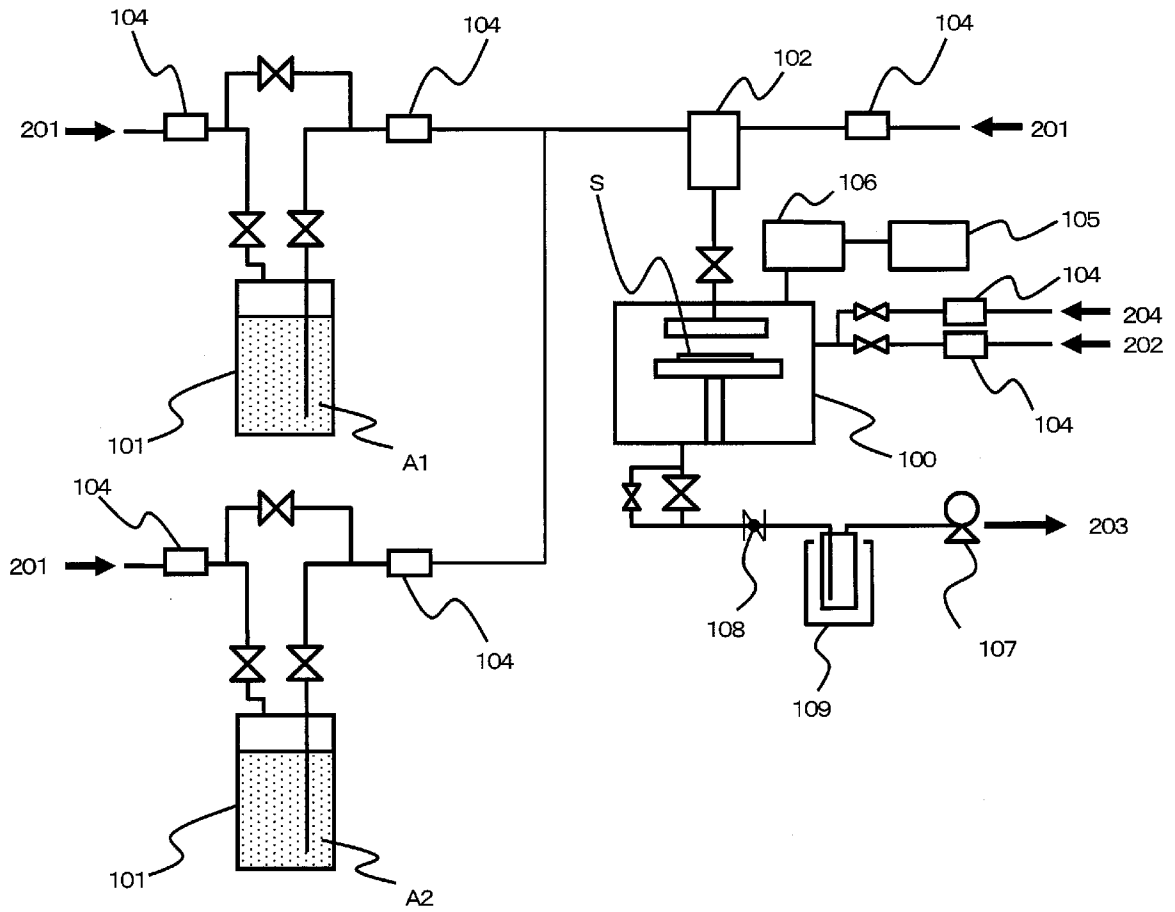
[図1]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/005979

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C23C 16/18</i> (2006.01)i; <i>C07F 9/90</i> (2006.01)i; <i>C07F 9/94</i> (2006.01)i; <i>C07F 19/00</i> (2006.01)i FI: C23C16/18; C07F19/00; C07F9/94; C07F9/90		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C16/18; C07F9/90; C07F9/94; C07F19/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 5731519 B2 (ASM INTERNATIONAL N.V.) 10 June 2015 (2015-06-10) claims, paragraphs [0048]-[0361], fig. 1	1, 4-5 2-3
X A	HARERI, Majeda Al. and EMSLIE, David J. H. Room-Temperature Atomic Layer Deposition of Elemental Antimony. CHEMISTRY OF MATERIALS. 2022, vol. 34, pp. 2400-2409 abstract	1, 4-5 2-3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 08 May 2024		Date of mailing of the international search report 21 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/005979

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 5731519 B2	10 June 2015	WO 2011/056519 A2 claims, paragraphs [0069]- [0405], fig. 1	
		JP 2013-508555 A	
		US 2012/0329208 A1	
		US 2016/0222515 A1	
		US 2018/0087154 A1	
		US 2019/0177843 A1	
		US 2021/0164101 A1	
		US 2020/0291518 A1	
		US 2023/0093384 A1	
		EP 2494587 A2	
		TW 201126013 A	
		CN 102687243 A	
		KR 10-2012-0102641 A	
		TW 201610219 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 16/18(2006.01)i; C07F 9/90(2006.01)i; C07F 9/94(2006.01)i; C07F 19/00(2006.01)i FI: C23C16/18; C07F19/00; C07F9/94; C07F9/90		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C23C16/18; C07F9/90; C07F9/94; C07F19/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 5731519 B2 (エーエスエム インターナショナル エヌ. ヴェー.) 10.06.2015 (2015 - 06 - 10) 特許請求の範囲, [0048]-[0361], [図1]	1, 4-5
A		2-3
X	Majeda Al Hareri and David J. H. Emslie, Room-Temperature Atomic Layer Deposition of Elemental Antimony, CHEMISTRY OF MATERIALS, 2022, Vol.34, p.2400-2409 要約	1, 4-5
A		2-3
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 08.05.2024	国際調査報告の発送日 21.05.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 宮崎 園子 4G 9277 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/005979

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 5731519 B2	10.06.2015	WO 2011/056519 A2 請求の範囲, [0069]-[0405], 図1	
		JP 2013-508555 A	
		US 2012/0329208 A1	
		US 2016/0222515 A1	
		US 2018/0087154 A1	
		US 2019/0177843 A1	
		US 2021/0164101 A1	
		US 2020/0291518 A1	
		US 2023/0093384 A1	
		EP 2494587 A2	
		TW 201126013 A	
		CN 102687243 A	
		KR 10-2012-0102641 A	
		TW 201610219 A	
