

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7615539号

(P7615539)

(45)発行日 令和7年1月17日(2025.1.17)

(24)登録日 令和7年1月8日(2025.1.8)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 C 211/65 (2006.01)

C 0 7 C 211/65

C S P

C 0 7 C 209/66 (2006.01)

C 0 7 C 209/66

C 2 3 C 16/18 (2006.01)

C 2 3 C 16/18

C 2 3 C 16/34 (2006.01)

C 2 3 C 16/34

H 0 1 L 21/285 (2006.01)

H 0 1 L 21/285

C

請求項の数 7 (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-66579(P2020-66579)
 (22)出願日 令和2年4月2日(2020.4.2)
 (65)公開番号 特開2021-161086(P2021-161086
 A)
 (43)公開日 令和3年10月11日(2021.10.11)
 審査請求日 令和5年3月20日(2023.3.20)

(73)特許権者 000003300
 東ソー株式会社
 山口県周南市開成町4560番地
 (72)発明者 尾池 浩幸
 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東
 ソー株式会社 東京研究センター内
 (72)発明者 池村 周也
 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東
 ソー株式会社 東京研究センター内
 (72)発明者 山本 有紀
 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東
 ソー株式会社 東京研究センター内
 (72)発明者 早川 哲平
 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東
 ソー株式会社 東京研究センター内
 最終頁に続く

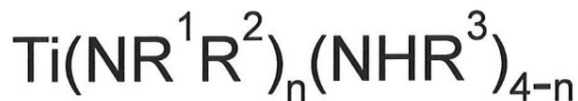
(54)【発明の名称】 チタン錯体、その製造方法、及びチタン含有薄膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



(1)

(式中、 R^1 及び R^2 がメチル基又はエチル基であり、 R^3 がtert-ブチル基であり、 n が3である)で示されるチタン錯体。

10

【請求項2】

一般式(2)

【化2】



(2)

(式中、 R^1 、及び R^2 は各々独立に炭素数1~6のアルキル基又はトリ(炭素数1~6

20

のアルキル)シリル基を表す。nは0～3の整数を表す。Xはハロゲン原子を表す。)で示されるハロ錯体と、一般式(3)

【化3】

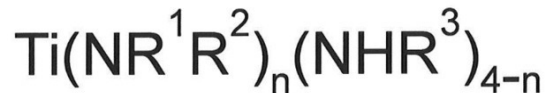


(3)

(式中、R³は炭素数1～6のアルキル基又はトリ(炭素数1～6のアルキル)シリル基を表す。Mはアルカリ金属を表す。)で表される金属アミドとを反応させる、

10

【化4】



(1)

一般式(1)で示されるチタン錯体の製造方法。

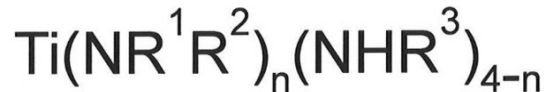
(式中、R¹、R²及びR³は各々独立に炭素数1～6のアルキル基又はトリ(炭素数1～6のアルキル)シリル基を表す。nは0～3の整数を表す。)

20

【請求項3】

一般式(1)

【化5】



(1)

(式中、R¹、R²及びR³は各々独立に炭素数1～6のアルキル基又はトリ(炭素数1～6のアルキル)シリル基を表す。nは0～3の整数を表す。)で示されるチタン錯体を化学反応に基づく気相蒸着法に用いることを特徴とする、チタン含有薄膜の製造方法。

30

【請求項4】

化学反応に基づく気相蒸着法が化学気相蒸着法である、請求項3に記載のチタン含有薄膜の製造方法。

【請求項5】

化学反応に基づく気相蒸着法において反応ガスを用いることを特徴とする、請求項3又は4に記載のチタン含有薄膜の製造方法。

【請求項6】

反応ガスとして還元性ガスを用いる、請求項5に記載のチタン含有薄膜の製造方法。

【請求項7】

チタン含有薄膜が窒化チタン薄膜である請求項3～6のいずれかに記載のチタン含有薄膜の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体素子の製造用原料として有用なチタン錯体、その製造方法、及び該チタン錯体を材料として用いることにより製造するチタン含有薄膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在の半導体素子製造において、配線用バリア、キャパシタ誘電体や電極の薄膜を形成

50

する方法には、スパッタによる物理気相成長法（PVD法）が主に用いられている。しかし、次世代以降の半導体製造では、微細化した素子の複雑な3次元構造の表面に均一で薄い膜を形成することが求められるため、凹凸のある面に均一な膜を形成することが難しいPVD法は適切ではない。そのため最近では、原料気体を分解して膜を堆積させる化学気相蒸着法（CVD法）又は基板表面に吸着させた原料を分解して膜を堆積させる原子層蒸着法（ALD法）による薄膜形成方法が検討されている。さらに連続性に優れた均一薄膜形成のため、低温成膜（200 周辺）が必要条件になっている。

【0003】

CVD法又はALD法により薄膜を形成するための製造原料には、適度な蒸気圧と熱安定性を持ち、安定した供給量で気化させることが出来る原料が選択される。さらに一定の供給量で安定に気化させるためには液体であるほうが好ましい。

10

【0004】

次世代以降の半導体素子のキャパシタ電極やトランジスタのゲート電極、銅配線バリア層の材料として、チタン、窒化チタン及びケイ素含有窒化チタンが候補に挙げられている。これらのチタン含有薄膜が酸化されると、抵抗値の上昇に起因するトランジスタとの導通不良などの問題が生じる。

【0005】

特許文献1及び非特許文献1には、アミド配位子を持つ点で本発明のチタン錯体(1)に類似の構造を持つ化合物として、テトラキス(ジメチルアミド)チタン $Ti(NMe_2)_4$ 、テトラキス(ジエチルアミド)チタン $Ti(NEt_2)_4$ 及びテトラキス(エチルメチルアミド)チタン $Ti(NEtMe)_4$ が記載されているものの、これらはジアルキルアミド配位子を持つ点で本発明のチタン錯体とは異なる。

20

【0006】

非特許文献2には、本発明のチタン錯体とは異なる $Ti(NMe_2)_4$ とアンモニアを用いて235 で成膜された窒化チタン薄膜は、膜中不純物として炭素が取り込まれる問題点が示唆されている。炭素を含有した膜は比抵抗値が高いため、電極やバリア層の要求特性を満たさない。すなわち、これらのテトラキス(ジアルキルアミド)チタンは、低温成膜条件下でチタン含有薄膜形成用材料としては好ましくない。

【0007】

以上から、反応ガスとして酸素やオゾンなどの酸化性ガスを用いない低温成膜条件下で、チタン含有薄膜の製造を可能とする材料が望まれている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特表H05-502695号公報

【非特許文献】

【0009】

【文献】Chemistry of Materials、9巻、76ページ(1997年)

【文献】Chemistry of Materials、8巻、2712ページ(1996年)

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、酸化性ガスを用いない低温成膜条件下で、チタン含有薄膜を製造するのに有用なチタン錯体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、一般式(1)で示されるチタン錯体が酸化性ガスを用いない低温成膜条件下、特に還元性ガスを用いる低温成膜条件下で、チタン含有薄膜を製造するための材料として有用なことを見出し、本発明を完成する

50

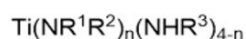
に至った。

【 0 0 1 2 】

すなわち本発明は、一般式 (1)

【 0 0 1 3 】

【 化 1 】



【 0 0 1 4 】

(1)

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は各々独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又はトリ (炭素数 1 ~ 6 のアルキル) シリル基を表す。 n は 0 ~ 3 の整数を表す。) で示されるチタン錯体に関する。

10

【 0 0 1 5 】

また本発明は、一般式 (2)

【 0 0 1 6 】

【 化 2 】



【 0 0 1 7 】

(2)

(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又はトリ (炭素数 1 ~ 6 のアルキル) シリル基を表す。 n は 0 ~ 3 の整数を表す。 X はハロゲン原子を表す。) で示されるハロ錯体と、一般式 (3)

20

【 0 0 1 8 】

【 化 3 】



【 0 0 1 9 】

(3)

(式中、 R^3 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又はトリ (炭素数 1 ~ 6 のアルキル) シリル基を表す。 M はアルカリ金属を表す。) で表される金属アミドとを反応させる、一般式 (1) で示されるチタン錯体の製造方法に関する。

30

【 0 0 2 0 】

また本発明は、一般式 (1) で示されるチタン錯体を化学反応に基づく気相蒸着法に用いることを特徴とする、チタン含有薄膜の製造方法に関する。

【 0 0 2 1 】

以下、本発明を更に詳細に説明する。まず、一般式 (1) 中の R^1 、 R^2 及び R^3 の定義について説明する。 R^1 、 R^2 及び R^3 で表される炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のいずれでも良く、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、1-エチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、シクロペンチル基、シクロブチルメチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、1-シクロブチルエチル基、2-シクロブチルエチル基などを例示することが出来る。 R^1 、 R^2 及び R^3 で表されるトリ (炭素数 1 ~ 6 のアルキル) シリル基における炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のいずれでも良く、具体的なトリ (炭素数 1 ~ 6 のアルキル) シリル基としてはトリメチルシリル基、エチ

40

50

ルジメチルシリル基、ジエチル(メチル)シリル基、ジメチル(プロピル)シリル基、イソプロピルジメチルシリル基、トリエチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、イソブチルジメチルシリル基、*sec*-ブチルジメチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、シクロブチルジメチルシリル基、ジエチル(プロピル)シリル基、ジエチル(イソプロピル)シリル基、トリプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ペンチルジエチルシリル基、トリペンチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、シクロヘキシルジメチルシリル基、ヘキシルジエチルシリル基、シクロヘキシルジエチルシリル基、トリヘキシルシリル基などを例示することが出来る。本発明のチタン錯体(1)がCVD材料やALD材料として好適な蒸気圧及び熱安定性を持つ点で、 R^1 及び R^2 は炭素数1~4のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましい。また、本発明のチタン錯体(1)がCVD材料やALD材料として好適な蒸気圧及び熱安定性を持つ点で、 R^3 は炭素数1~4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基又は*tert*-ブチル基が更に好ましく、*tert*-ブチル基が殊更好ましい。

10

【0022】

次に、一般式(1)中の n の定義について説明する。 n は0~3の整数を表し、本発明のチタン錯体(1)がCVD材料やALD材料として好適な蒸気圧及び熱安定性を持つ点で、 n は2又は3が好ましく、3が更に好ましい。

【0023】

本発明のチタン錯体(1)の具体例としては、

20

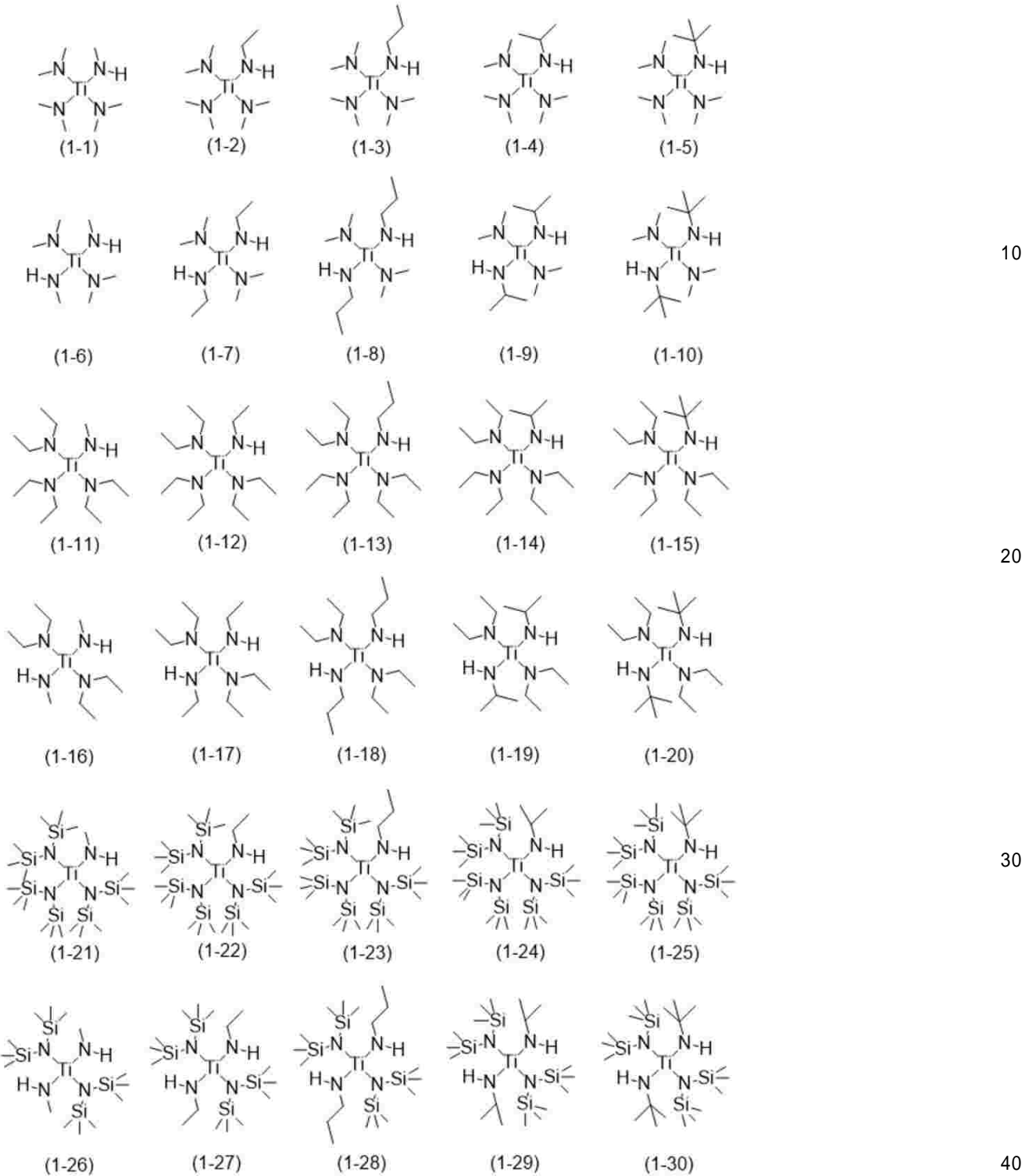
【0024】

30

40

50

【化 4】



【 0 0 2 5 】

などを挙げることが出来る。CVD材料やALD材料として好適な蒸気圧及び熱安定性を持つ点で、(1-1)~(1-5)、(1-11)~(1-15)が好ましく、(1-11)~(1-15)が更に好ましく、(1-15)が殊更好ましい。

【 0 0 2 6 】

次に、本発明のチタン錯体(1)の製造方法について説明する。

【 0 0 2 7 】

チタン錯体(1)は、製造方法1によって製造することができる。

【 0 0 2 8 】

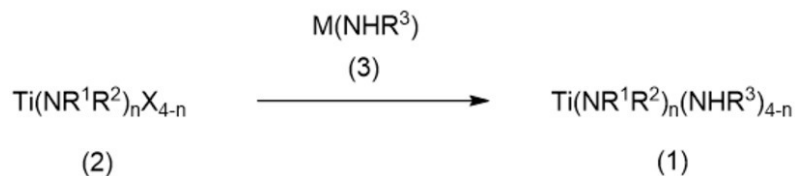
本発明の製造方法 1 は、八口錯体 (2) と、金属アミド (3) とを反応させる、チタン錯体 (1) を製造する方法である。

【0029】

製造方法 1

【0030】

【化 5】



10

【0031】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 、 M 及び n は、前記と同義である。)

まず、一般式 (2) で表される X の定義について説明する。 X は八口ゲン原子を表し、塩素、臭素、ヨウ素などを例示することができる。本発明のチタン錯体 (1) の収率が良い点で、塩素が好ましい。

【0032】

一般式 (2) の n は 0 ~ 3 の整数を表す。本発明のチタン錯体 (1) の収率が良い点で、 n は 2 又は 3 が好ましく、3 が更に好ましい。

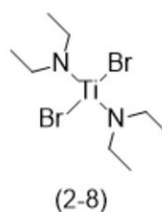
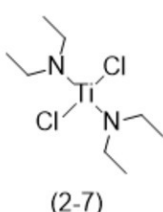
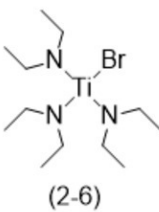
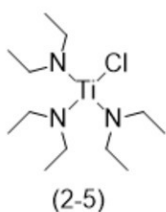
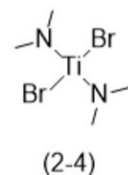
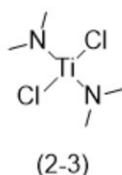
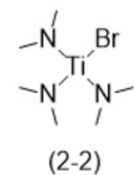
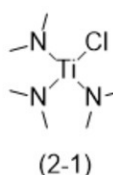
20

【0033】

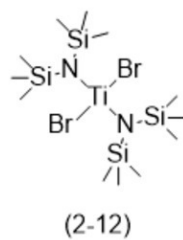
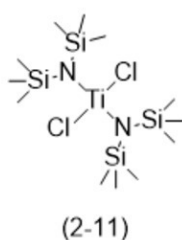
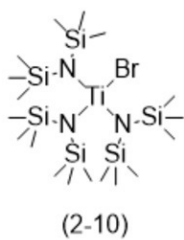
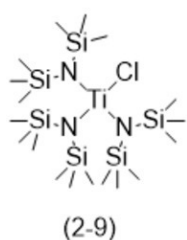
本発明の製造方法 1 で用いることができる八口錯体 (2) の例としては、

【0034】

【化 6】



30



40

【0035】

などを挙げる事が出来る。収率が良い点で、(2-1)、(2-2)、(2-5)又は(2-6)が好ましく、(2-1)又は(2-5)が更に好ましい。

【0036】

本発明の製造方法 1 で用いることができる八口錯体 (2) は、Canadian Journal of Chemistry、第 69 巻、357 ページ (1991 年) や、Or

50

ganometallics、第24巻、5383ページ(2005年)、Organometallics、第28巻、4269ページ(2009年)などに記載の方法に準じて入手することが出来る。

【0037】

次に、一般式(3)で表されるMの定義について説明する。Mはアルカリ金属を表し、リチウム、ナトリウム又はカリウムなど例示することができ、本発明のチタン錯体(1)の収率が良い点で、リチウムが好ましい。

【0038】

本発明の製造方法1で用いることが出来る金属アミド(3)の例としては、リチウムメチルアミド、ナトリウムメチルアミド、カリウムメチルアミド、リチウムエチルアミド、ナトリウムエチルアミド、カリウムエチルアミド、リチウムプロピルアミド、ナトリウムプロピルアミド、カリウムプロピルアミド、リチウムイソプロピルアミド、ナトリウムイソプロピルアミド、カリウムイソプロピルアミド、リチウムブチルアミド、ナトリウムブチルアミド、カリウムブチルアミド、リチウムイソブチルアミド、ナトリウムイソブチルアミド、カリウムイソブチルアミド、リチウムsec-ブチルアミド、ナトリウムsec-ブチルアミド、カリウムsec-ブチルアミド、リチウムtert-ブチルアミド、ナトリウムtert-ブチルアミド、カリウムtert-ブチルアミド、リチウムトリメチルシリルアミド、ナトリウムトリメチルシリルアミド、カリウムトリメチルシリルアミドなどを例示することが出来る。本発明のチタン錯体(1)の収率が良い点で、リチウムメチルアミド、リチウムエチルアミド、リチウムプロピルアミド、リチウムイソプロピルアミド、リチウムtert-ブチルアミドが好ましく、リチウムtert-ブチルアミドが更に好ましい。

【0039】

本発明の製造方法1で用いることが出来る金属アミド(3)の入手方法としては、市販品を購入するほか、Inorganic Chemistry、第50巻、636ページ(2011年)などに記載の方法に準じて入手することが出来る。

【0040】

本発明の製造方法1を実施するときのハロゲン錯体(2)及び金属アミド(3)のモル比には特に制限は無く、本発明のチタン錯体(1)の収率が良い点で、ハロゲン錯体(2)1モル当量に対して金属アミド(3)0.8~1.5モル当量が好ましく、金属アミド(3)0.9~1.1モル当量が更に好ましい。

【0041】

本発明の製造方法1は、本発明のチタン錯体(1)の収率が良い点で、不活性ガス雰囲気中で実施するのが好ましい。該不活性ガスとして具体的には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、窒素ガスなどを例示することが出来る。安価な点で、窒素ガス又はアルゴンが好ましい。

【0042】

本発明の製造方法1は、本発明のチタン錯体(1)の収率が良い点で、有機溶媒中で実施することが好ましい。使用可能な有機溶媒の種類には、反応を阻害しない限り特に制限は無い。使用可能な溶媒の例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、石油エーテルなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ブチルベンゼン、2-メチルプロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン(メシチレン)などの芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル(CPME)、シクロペンチルエチルエーテル(CPEE)、tert-ブチルメチルエーテル(MTBE)、THF、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテルを挙げることが出来る。これら有機溶媒のうち一種類を単独で用いることが出来、複数を任意の比率で混合して用いることも出来る。本発明のチタン錯体(1)の収率が良い点で、有機溶媒としてはヘキサン、ヘプタン、トルエン又はエー

10

20

30

40

50

テルが好ましく、ヘキサンが更に好ましい。

【0043】

本発明の製造方法1では、反応温度及び反応時間には特に制限はなく、当業者が有機金属錯体を製造するときの一般的な条件を用いることが出来る。具体例としては、-80から120の温度範囲から適宜選択した反応温度において、10分間から120時間の範囲から適宜選択した反応時間を選択することによって本発明のチタン錯体(1)を収率良く製造することが出来る。

【0044】

本発明の製造方法1によって製造した本発明のチタン錯体(1)は、当業者が有機金属錯体を精製するときの一般的な精製方法を適宜選択して用いることによって精製することが出来る。具体的な精製方法としては、ろ過、抽出、遠心分離、デカンテーション、蒸留、昇華、結晶化などを挙げることが出来る。

10

【0045】

次に、本発明のチタン錯体(1)を化学反応に基づく気相蒸着法に用いることを特徴とする、チタン含有薄膜の製造方法について詳細に説明する。本明細書では、化学反応に基づく気相蒸着法とは、気化させたチタン錯体(1)を基板上で分解することによりチタン含有薄膜を製造する方法を意味する。具体的には、熱CVD法、プラズマCVD法、光CVD法などのCVD法や、ALD法などを例示することが出来る。CVD法は成膜速度が良好な点でとりわけ好ましく、またALD法は段差被覆性が良好な点でとりわけ好ましい。例えばCVD法又はALD法によりチタン含有薄膜を製造する場合、チタン錯体(1)を気化させて反応チャンパーに供給し、反応チャンパー内に備え付けた基板上でチタン錯体(1)を分解することにより、該基板上にチタン含有薄膜を製造することが出来る。チタン錯体(1)を分解する方法としては、当業者が金属含有薄膜を製造するのに用いる通常の技術手段を挙げることが出来る。具体的にはチタン錯体(1)と反応ガスとを反応させる方法や、チタン錯体(1)に熱、プラズマ、光などを作用させる方法などを例示することが出来る。

20

【0046】

反応ガスを用いる場合、用いることが出来る反応ガスとしては、還元性ガスや酸化性ガスを例示することが出来る。該反応ガスとしては、金属や金属窒化物などの酸化されやすい材料からなる基板に成膜する場合に基板の劣化を防止できる点で、還元性ガスが好ましい。還元性ガスの具体例としては、アンモニア、水素、モノシラン、ヒドラジン、ギ酸や、ボラン-ジメチルアミン錯体、ボラン-トリメチルアミン錯体などのボラン-アミン錯体、1-ブテン、2-ブテン、2-メチルプロペン、1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-2-ペンテン、4-メチル-2-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-2-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-2-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、ブタ-1,3-ジエン、ペンタ-1,3-ジエン、ペンタ-1,4-ジエン、2-メチルブタ-1,3-ジエン、ヘキサ-1,3-ジエン、ヘキサ-2,4-ジエン、2-メチルペンタ-1,3-ジエン、3-メチルペンタ-1,3-ジエン、4-メチルペンタ-1,3-ジエン、2-エチルブタ-1,3-ジエン、3-メチルペンタ-1,4-ジエン、2,3-ジメチルブタ-1,3-ジエンなどの鎖状不飽和炭化水素、シクロヘキサ-1,3-ジエン、シクロヘキサ-1,4-ジエン、1-メチルシクロヘキサ-1,3-ジエン、2-メチルシクロヘキサ-1,3-ジエン、5-メチルシクロヘキサ-1,3-ジエン、3-メチルシクロヘキサ-1,4-ジエン、-フェランドレン、-フェランドレン、-テルピネン、-テルピネン、-テルピネン、リモネンなどの環状不飽和炭化水素などを例示することが出来る。成膜装置の仕様による制約が少なく取扱いが容易である点で、還元性ガスとしてはアンモニア、水素、ギ酸、シクロヘキサ-1,3-ジエン、シクロヘキサ-1,4-ジエン、-テルピネン、-テルピネン、-テルピネン、リモネンが好ましい。反応ガ

30

40

50

スの流量は材料の反応性と反応チャンバーの容量に応じて適宜調節される。例えば反応チャンバーの容量が1~10Lの場合、反応ガスの流量は特に制限は無く、経済的な理由から1~10000sccmが好ましい。なお、本明細書中においてsccmとは気体の流量を表す単位であり、1sccmは理想気体に換算すると2.68mmol/hの速度で気体が移動していることを表す。

【0047】

CVD法又はALD法によりチタン含有薄膜を製造する場合、これらの分解方法を適宜選択して用いることにより、チタン含有薄膜を製造することが出来る。複数の分解方法を組み合わせて用いることも出来る。反応チャンバーへのチタン錯体(1)の供給方法としては、例えばバブリング、液体気化供給システムなど当業者が通常用いる方法が挙げられ、特に限定されるものではない。

10

【0048】

CVD法又はALD法によりチタン含有薄膜を製造する際のキャリアガス及び希釈ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンなどの希ガス又は窒素ガスが好ましく、経済的な理由から窒素ガス又はアルゴンが更に好ましい。キャリアガス及び希釈ガスの流量は反応チャンバーの容量などに応じて適宜調節される。例えば反応チャンバーの容量が1~10Lの場合、キャリアガスの流量は特に制限は無く、経済的な理由から1~10000sccmが好ましい。

【0049】

CVD法又はALD法によりチタン含有薄膜を製造するときの基板温度は、熱、プラズマ、光などの使用の有無、反応ガスの種類などにより適宜選択される。例えば光やプラズマを併用することなく反応ガスとしてアンモニアを用いる場合には、基板温度に特に制限は無く、経済的な理由から50~1000が好ましい。成膜速度が良好な点で100~300が好ましく、連続性に優れた均一薄膜形成のため150~250が更に好ましい。また、光やプラズマ、オゾン、過酸化水素などを適宜使用することにより、さらに低温領域でチタン含有薄膜を製造することが出来る。

20

【0050】

CVD法又はALD法によりチタン含有薄膜を製造するときの成膜圧力は、膜厚の均一性やステップ・カバレッジ(被覆性)、膜質が良好な点で、減圧条件が好ましく、1~100Torrが好ましく、1~10Torrが更に好ましい。

30

【0051】

本発明のチタン含有薄膜の製造方法により得られるチタン含有薄膜としては、例えば金属チタン薄膜、窒化チタン薄膜、ケイ素含有窒化チタン薄膜及びチタンシリサイド薄膜などが得られる。また金属チタン薄膜を製造後、任意の温度で基板を加熱処理することによりチタン含有複合膜を得ることができる。例えば、他の金属材料と組み合わせてチタン含有複合薄膜を得ることができる。例えば、本発明のチタン錯体(1)とケイ素材料と組み合わせて用いることによりチタンシリサイド薄膜が得られる。該ケイ素材料としては、モノシラン、ジシラン、トリシラン、テトラエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ビス(tert-ブチルアミノ)シラン、ビス(ジエチルアミノ)シラン、トリス(ジメチルアミノ)シランなどを例示することができる。さらにアルミニウムやゲルマニウムなどの典型金属、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、タングステンなどの遷移金属、ランタンやネオジムなどの希土類金属を含有する金属材料と本発明のチタン錯体(1)を組み合わせて用いることにより、これらの金属元素を含むチタン含有複合膜を得ることも出来る。また、CVD法又はALD法によりチタン含有複合薄膜を製造する場合、本発明のチタン錯体(1)と他の金属材料とを別々に反応チャンバー内に供給しても、混合してから供給しても良い。

40

【0052】

本発明のチタン含有薄膜を構成部材として用いることにより、信頼性や応答性を向上させた高性能な半導体デバイスを製造することが出来る。半導体デバイスの例としてはDRAM、FeRAM、PRAM、MRAM、ReRAM、フラッシュメモリーなどの半導体

50

記憶装置や電界効果トランジスタなどを挙げることが出来る。これらの構成部材としてはキャパシタ電極やトランジスタのゲート電極、銅配線バリア層などを例示することが出来る。

【発明の効果】

【0053】

本発明のチタン錯体(1)を材料として用いることにより、酸化性ガスを用いない低温成膜条件下で、チタン含有薄膜を製造することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】評価例1のトリス(ジエチルアミド)(tert-ブチルアミド)チタン(1-15)のDSCのチャートである。

10

【図2】比較例1のテトラキス(ジメチルアミド)チタンのDSCのチャートである。

【図3】比較例2のテトラキス(ジエチルアミド)チタンのDSCのチャートである。

【図4】比較例3のテトラキス(エチルメチルアミド)チタンのDSCのチャートである。

【実施例】

【0055】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。参考例1及び実施例1に記載の化合物の製造は全てアルゴン雰囲気下で実施した。用いたヘキサンは関東化学社製の脱水品である。ジエチルアミン及びtert-ブチルアミンは富士フィルム和光純薬社製である。テトラキス(ジメチルアミド)チタン、テトラキス(ジエチルアミド)チタン及びテトラキス(エチルメチルアミド)チタンはSTREM CHEMICALS社から購入したものをを使用した。

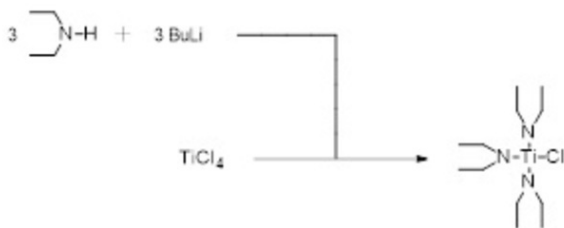
20

【0056】

参考例1

【0057】

【化7】



30

【0058】

ジエチルアミン14.8 mL (143.0 mmol)のヘキサン(50 mL)溶液に、
-65℃下でブチルリチウムのヘキサン溶液92.3 mL (1.55 mol/L, 143.0 mmol)を加えた。この混合物を25℃で1時間攪拌した後、-65℃下で四塩化チタン9.05 g (47.7 mmol)のヘキサン(50 mL)溶液に加えた。この混合物を25℃で18時間攪拌した。この懸濁液をろ過した後、ろ液から溶媒を減圧留去した。
残った液体を蒸留(加熱温度120℃/背圧39 Pa)することにより、トリス(ジエチルアミド)チタンクロリド(2-5)を赤色液体として6.86 g得た。収率48%。
¹H-NMR(400 MHz, C₆D₆,) : 3.53 (q, 12H), 1.05 (t, 18H)。

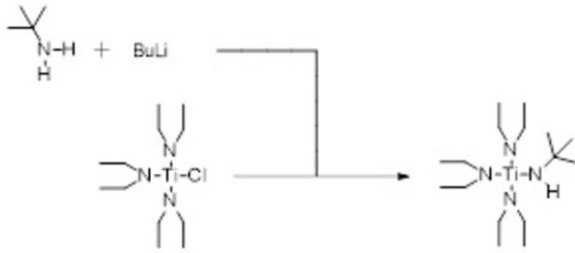
40

実施例1

【0059】

50

【化 8】



【0060】

tert-ブチルアミン1.9 mL (18.0 mmol) のヘキサン (15 mL) 溶液に、 -65°C でブチルリチウムのヘキサン溶液 9.7 mL (1.55 mol/L, 15.0 mmol) を加えた。この混合物を 25°C で1時間攪拌した後、 -65°C で、参考例1で合成したトリス(ジエチルアミド)チタンクロリド 3.84 g (12.8 mmol) のヘキサン (40 mL) 溶液に加えた。この混合物を 25°C で18時間攪拌した。この懸濁液をろ過した後、ろ液から溶媒を減圧留去した。残った液体を蒸留 (加熱温度 120°C / 背圧 3.6 Pa) することにより、トリス(ジエチルアミド)(tert-ブチルアミド)チタン (1-15) を赤色液体として 0.81 g 得た。収率 17%。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 ,) : 5.78 (brs, 1H), 3.60 (q, 12H), 1.31 (s, 9H), 1.13 (t, 18H) .

評価例 1

トリス(ジエチルアミド)(tert-ブチルアミド)チタン (1-15) の熱分析

サンプルとして、実施例1で合成した (1-15) を、示差走査熱量測定 (DSC) で 5.3 mg 用いた。

【0061】

アルゴン雰囲気下の密閉容器中で昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した DSC の結果を図 1 に示した。DSC から熱分解開始温度が 224°C であることが分かる。

【0062】

比較例 1

テトラキス(ジメチルアミド)チタンの熱分析

テトラキス(ジメチルアミド)チタンを、DSC で 2.5 mg 用いた。

【0063】

アルゴン雰囲気下の密閉容器中で昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した DSC の結果を図 2 に示した。DSC から熱分解開始温度が 229°C であることが分かる。

【0064】

比較例 2

テトラキス(ジエチルアミド)チタンの熱分析

テトラキス(ジエチルアミド)チタンを、DSC で 3.0 mg 用いた。

【0065】

アルゴン雰囲気下の密閉容器中で昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した DSC の結果を図 3 に示した。DSC から熱分解開始温度が 232°C であることが分かる。

【0066】

比較例 3

テトラキス(エチルメチルアミド)チタンの熱分析

テトラキス(エチルメチルアミド)チタンを、DSC で 4.4 mg 用いた。

【0067】

アルゴン雰囲気下の密閉容器中で昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した DSC の結果を図 4 に示した。DSC から熱分解開始温度が 242°C であることが分かる。

【0068】

評価例 1 と比較例 1 ~ 3 の結果から本発明のチタン錯体 (1) は、テトラキス(ジメチ

10

20

30

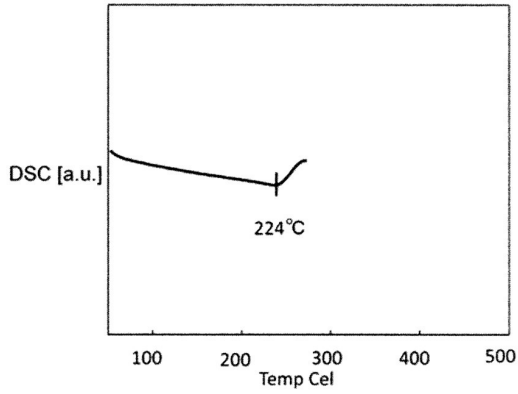
40

50

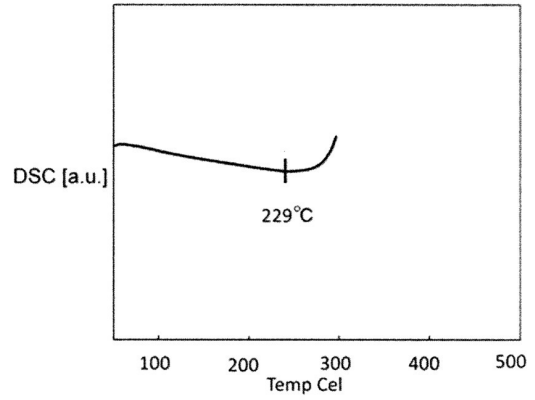
ルアミド)チタン、テトラキス(ジエチルアミド)チタン及びテトラキス(エチルメチルアミド)チタンよりも熱分解開始温度が低く、より低温成膜に適した錯体であることが分かる。

【図面】

【図 1】

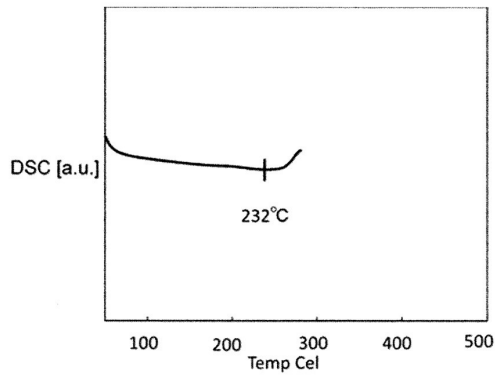


【図 2】

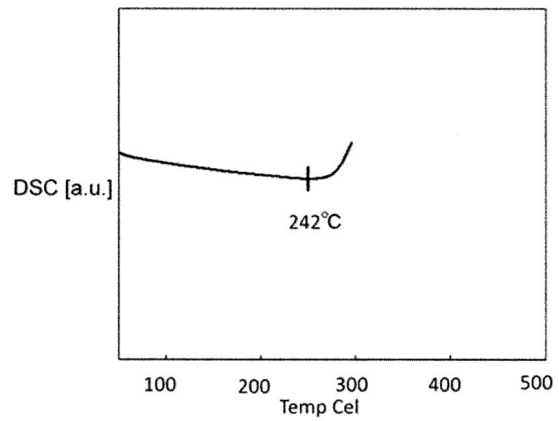


10

【図 3】



【図 4】



20

30

40

50

