(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
2010 年 6 月 10 日(10.06.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/064524 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 211/65 (2006.01) *C07F 7/00* (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/069157

(22) 国際出願日: 2009 年 11 月 11 日(11.11.2009)

(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 2008-307841 2008 年 12 月 2 日(02.12.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 両川 敦 (RYOKAWA, Atsushi). 山田 周平 (YAMADA, Shuhei).

(74) 代理人: 橋本 剛, 外 (HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町１番２９号 掖済会ビル ＳＨＩＧＡ内外国特許事務所内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

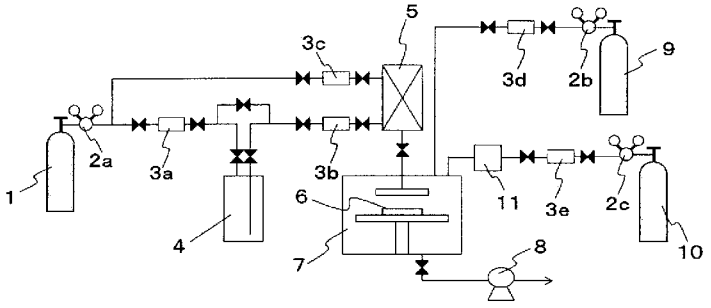
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: HAFNIUM AMIDE COMPLEX MANUFACTURING METHOD AND HAFNIUM-CONTAINING OXIDE FILM

(54) 発明の名称 : ハフニウムアミド錯体の製造方法及びハフニウム含有酸化膜

[図1]



(57) **Abstract**: Disclosed is a method for manufacturing a hafnium amide complex represented by general formula: $Hf(NR_4R_5)_4$, characterized in that a lithium alkylamide represented by general formula: $Li(NR_4R_5)$ is added to a tertiary hafnium alkoxide complex represented by general formula: $Hf[O(CR_1R_2R_3)]_4$ and reacted, and then reduced-pressure distillation is performed. (In the formulas, R_1, R_2, and R_3 independently represent either a phenyl group, a benzyl group, or a primary, secondary or tertiary alkyl group with carbon number 1-6; and R_4 and R_5 independently represent either a methyl group or an ethyl group. However, the case where all of R_1, R_2, and R_3 are methyl groups, and the case where one of R_1, R_2, and R_3 is an ethyl group and the other two are methyl groups are excluded.)

(57) 要約: 一般式：Ｈｆ［Ｏ（ＣＲ$_1$Ｒ$_2$Ｒ$_3$）］$_4$で示される第３級ハフニウムアルコキシド錯体に、一般式：Ｌｉ（ＮＲ$_4$Ｒ$_5$）で示されるリチウムアルキルアミドを添加し反応させた後、減圧蒸留を行うことを特徴とする、一般式：Ｈｆ（ＮＲ$_4$Ｒ$_5$）$_4$で示されるハフニウムアミド錯体の製造方法が開示されている。（式中において、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$はそれぞれ独立で、フェニル基、ベンジル基、炭素数１～６の１級又は２級又は３級のアルキル基のいずれか一つを表し、Ｒ$_4$、Ｒ$_5$はそれぞれ独立で、メチル基又はエチル基のいずれか一つを表わす。但し、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$が全てメチル基の場合及びＲ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$のいずれか一つがエチル基で他の二つがメチル基の場合は除く。）

WO 2010/064524 A1

明　細　書

発明の名称 ：

ハフニウムアミド錯体の製造方法及びハフニウム含有酸化膜

技術分野

[0001] 本発明は、半導体製造における次世代高誘電率ゲート酸化膜として注目されている、ハフニウム含有酸化膜（HfO_2、$Hf_xSi_yO_z$、$Hf_xAl_yO_z$等）のハフニウム成膜原料として有望視されているハフニウムアミド錯体の製造方法及びこれを用い製造したハフニウム含有酸化膜に関する。

発明の背景

[0002] これまで半導体製造におけるゲート酸化膜にはSiO_2が長年に渡り使用され続けてきた。これは半導体の高集積化に伴う素子の作動速度の高速化に、SiO_2の薄膜化を進める事により対応することが出来た為である。しかしながら、近年、ＬＳＩの高機能化・高集積化を達成するため、素子の作動速度の高速化が更に進められた結果、SiO_2の薄膜化には物理的限界が迫り、更なる高速化への対応は困難となっている。その為、SiO_2に替わるゲート酸化膜としてハフニウム含有酸化膜が注目されている。ハフニウム含有酸化膜は、SiO_2に比べ誘電率が数倍高いため、素子の作動速度の高速化に対応する物理的膜厚をSiO_2に比べ増加させることが可能となる。

[0003] このハフニウム含有酸化膜の成膜方法としては、物理的気相成長法（Ｐｈｙｓｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ、以下ＰＶＤ法と略す。）と化学的気相成長法（Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ、以下ＣＶＤ法と略す。）の二種類が挙げられる。一般に、ＰＶＤ法においては凹凸があるような基板への均一な成膜は困難であり、かつ膜組成の制御が難しい。一方、ＣＶＤ法は、凹凸の有無に関わらず基板上への均一な膜の成膜が可能であり、膜組成の制御性にも優れている。ゲート酸化膜の成膜においては、ゲートスタック製造のプロセスにもよるが、凹凸のある部分への均一な膜の成膜が必要とされる場合がある。また、膜組成が半導体の電

気特性に影響を与えるため、膜組成の制御が重要となる。その為、ゲート酸化膜の成膜方法にはＣＶＤ法を用いるのが現在の主流となっている。

[0004] ＣＶＤ法によるハフニウム含有酸化膜の成膜を行うためには、蒸気圧の高いハフニウム成膜原料が必要であり、中でもハフニウムアミド錯体は揮発性が比較的高く、ＣＶＤ法による半導体ゲート酸化膜であるハフニウム含有酸化膜の成膜原料として近年用途が拡大している。ハフニウムアミド錯体の製造方法としては、四塩化ハフニウム（$HfCl_4$）とリチウムアルキルアミド（$LiNR_4R_5$）を有機溶媒中で反応させる方法が一般的である。

[0005] 例えば、四塩化ハフニウム（$HfCl_4$）とリチウムジエチルアミド［$Li(CH_2CH_3)_2$］とをヘキサン溶媒中で反応させることによりテトラキスジエチルアミドハフニウム｛$Hf[N(CH_2CH_3)_2]_4$｝を合成する方法が開示されている（非特許文献１）。

[0006] ゲート酸化膜は半導体の最下層部に位置することから、極めて純度の高い膜が要求され、その成膜原料であるハフニウムアミド錯体も高純度品が要求される。ハフニウムアミド錯体中に含有する不純物の中でも、原料に由来するジルコニウム成分は、通常１０００～５０００質量ｐｐｍ程度の高濃度で含まれている。これは、ハフニウムとジルコニウムが、同属元素でありかつランタノイド収縮によって類似した化学的性質を有するため分離が非常に困難なためである。

[0007] ジルコニウム酸化物はハフニウム酸化物に比べ耐熱性が低く、ハフニウム成膜原料中のジルコニウム不純物濃度に依存して、ジルコニウム酸化物が膜中に取り込まれてしまい、デバイスの偶発故障をもたらすことが指摘されており、膜中のジルコニウム濃度を低減することが望まれている。従ってジルコニウム濃度を低減したハフニウム成膜原料を用いることが、デバイスの信頼性確保において重要である（非特許文献２）。

[0008] ジルコニウム成分を低減したハフニウム成膜原料の製造方法としては、減圧精密蒸留によるハフニウムアミド錯体の製造方法（特許文献１、特許文献２）、光照射又はキレート担持させたカラム流通により製造する方法（特許

文献３）、ハロゲン化ハフニウムにエーテル結合を含有する有機溶媒により再結晶を実施した後、ハフニウム成膜原料を製造する方法（特許文献４）、ハフニウムアミド錯体へCF_3SO_3H等の添加剤を加えた後、減圧蒸留を行うハフニウムアミド錯体の製造方法（特許文献５）等がある。例えば、特開２００５－２９８４６７号公報（特許文献２）においては、減圧精密蒸留によりテトラキスジメチルアミドハフニウム中のジルコニウム成分を減圧精密蒸留によって分離する方法であるが、ハフニウム成分とジルコニウム成分の蒸気圧差の関係から、ハフニウムアミド錯体の配位子がジメチルアミノ基を有するテトラキスジメチルアミドハフニウムに限定されるものであり、テトラキスエチルメチルアミドハフニウム、テトラキスジエチルアミドハフニウムのようなハフニウムアミド錯体へは適用することができないとの記載がある。

[0009] また、特開２００５－３１４７８５号公報（特許文献３）及び特開２００７－０５１０４２号公報（特許文献４）では、ハフニウムアミド錯体の収率及び収量の記載がなく、経済的に実施できるか不明である。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開２００５－２６３７７１号公報

特許文献2：特開２００５－２９８４６７号公報

特許文献3：特開２００５－３１４７８５号公報

特許文献4：特開２００７－０５１０４２号公報

特許文献5：特開２００８－１８９５５０号公報

非特許文献

[0011] 非特許文献1：Ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．（Ａ），９８０（１９６９）

非特許文献2：第５４回応用物理学関係連合講演会講演予稿集　第０分冊　ｐ１８（２００７）

発明の概要

[0012] 本発明の目的は、ハフニウム含有酸化膜を提供できる半導体成膜用材料として好適なハフニウムアミド錯体を高収率でかつ簡便に製造する方法を提供することにある。

[0013] 本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、第３級ハフニウムアルコキシド錯体に、リチウムアルキルアミドを添加し反応させた後、減圧蒸留操作を行うことにより、ハフニウムアミド錯体を高収率でかつ簡便に製造できる方法を見出し、本発明に到達した。

[0014] すなわち、本発明は、一般式：Ｈｆ［Ｏ（ＣＲ$_1$Ｒ$_2$Ｒ$_3$）］$_4$で示される第３級ハフニウムアルコキシド錯体に、一般式：Ｌｉ（ＮＲ$_4$Ｒ$_5$）で示されるリチウムアルキルアミドを添加し反応させた後、減圧蒸留を行うことを特徴とする一般式：Ｈｆ（ＮＲ$_4$Ｒ$_5$）$_4$で示されるハフニウムアミド錯体の製造方法（式中において、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$はそれぞれ独立で、フェニル基、ベンジル基、炭素数１～６の１級又は２級又は３級のアルキル基のいずれか一つを表し、Ｒ$_4$、Ｒ$_5$はそれぞれ独立で、メチル基又はエチル基のいずれか一つを表わす。但し、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$が全てメチル基の場合及びＲ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$のいずれか一つがエチル基で他の二つがメチル基の場合は除く。）を提供するものである。

[0015] さらには、本発明は、前記の製造方法で製造したハフニウムアミド錯体をハフニウム源として用い、化学的気相成長法により製造したハフニウム含有酸化膜を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本実施例に用いたＣＶＤ装置の構成を示す概略図である。

詳細な説明

[0017] 本発明の製造方法によれば、ハフニウムアミド錯体を高収率でかつ簡便に製造することができる。また、本発明により、膜中のジルコニウム濃度が低減したハフニウム含有酸化膜を提供することができる。

[0018] 以下に本発明につき更に詳しく説明する。

[0019] 本発明は、半導体製造プロセス等の高純度が要求される用途に使用するハフニウムアミド錯体に適用される。本発明におけるハフニウムアミド錯体は

、例えば半導体製造プロセスで高誘電率ゲート酸化膜形成のためのＣＶＤ材料等で使用されるものであり、それらは一般式：Ｈｆ（ＮＲ$_4$Ｒ$_5$）$_4$で示されるハフニウムアミド錯体である（式中において、Ｒ$_4$、Ｒ$_5$はそれぞれ独立で、メチル基又はエチル基のいずれか一つを表わす。）。

[0020] 本発明は、第３級ハフニウムアルコキシド錯体に、リチウムアルキルアミドを添加し、第３級ハフニウムアルコキシド錯体をハフニウムアミド錯体に、リチウムアルキルアミドをリチウムアルコキシドにそれぞれ変換させた後、ハフニウムアミド錯体を減圧蒸留により単離することにより行う。

[0021] また、本発明により製造したハフニウムアミド錯体中のジルコニウム含有量は、原料である第３級ハフニウムアルコキシド錯体のジルコニウムモル濃度から製造過程で濃縮することなく製造することができる。例えば、第３級ハフニウムアルコキシド錯体としてテトラ（２－メチル－２－ペンタノキシ）ハフニウム｛Ｈｆ［ＯＣ（ＣＨ$_3$）$_2$（ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）］$_4$｝、（分子量５８３）のジルコニウム濃度が６３８ｍｏｌｐｐｍ（１００質量ｐｐｍ）の原料を使用し、本法により、テトラキスエチルメチルアミノハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（ＣＨ$_3$）（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）］$_4$｝、（分子量４１１）を製造した場合、ジルコニウム濃度がほぼ６３８ｍｏｌｐｐｍ（１４１質量ｐｐｍ）相当のハフニウムアミド錯体が得られる。ここで、ジルコニウムの質量濃度からジルコニウムのモル濃度への変換は下記式１により行った。

[0022] 式１： ジルコニウムモル濃度＝ジルコニウム質量濃度×（ハフニウム成分の分子量／ジルコニウムの原子量）

[0023] ジルコニウム濃度が高いハフニウムアミド錯体を用いて成膜を行った場合、膜中に取り込まれるジルコニウム濃度も高くなり、デバイスの信頼性に影響を及ぼすため、膜中のジルコニウム濃度は３００質量ｐｐｍ以下、より好ましくは３０質量ｐｐｍ以下、更に好ましくは３質量ｐｐｍ以下に制御したほうがよく、その為には半導体成膜用材料であるハフニウムアミド錯体中のジルコニウム濃度を１００質量ｐｐｍ以下、より好ましくは１０質量ｐｐｍ以下、更に好ましくは１質量ｐｐｍ以下にした方が良い。

[0024] ハフニウムアルコキシド錯体としては、配位子の立体障害が大きく、単量体を形成している第３級のハフニウムアルコキシド錯体が使用される。

[0025] テトラエトキシハフニウム［Ｈｆ（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）$_4$］のような第１級ハフニウムアルコキシド錯体やテトライソプロポキシハフニウム｛Ｈｆ［ＯＣＨ（ＣＨ$_3$）$_2$］$_4$｝のような第２級ハフニウムアルコキシド錯体を用いた場合は、配位子の立体障害が小さいことより、ハフニウムアルコキシド錯体が多量体を形成しているため、反応が十分に進行しない。

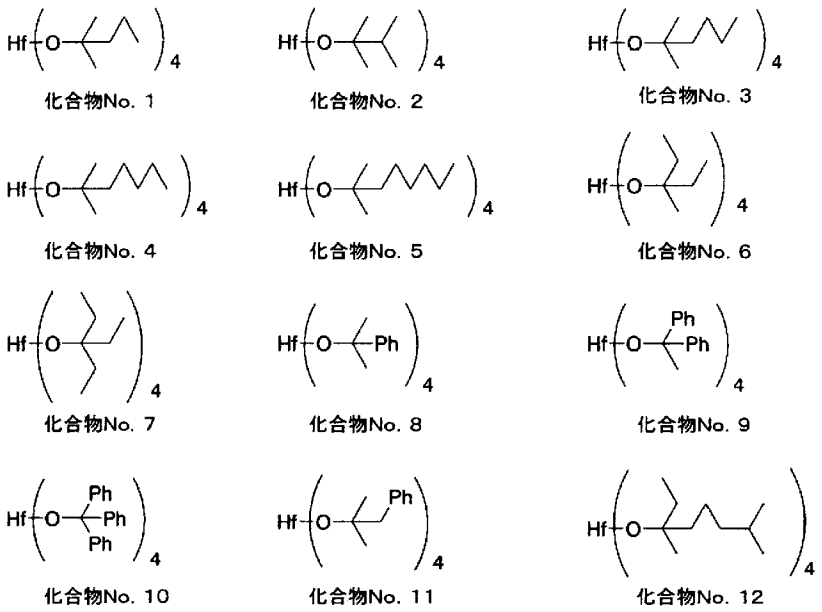
[0026] また、一般式：Ｈｆ［Ｏ（ＣＲ$_1$Ｒ$_2$Ｒ$_3$）］$_4$で示される第３級ハフニウムアルコキシド錯体の配位子Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$はそれぞれ独立で、フェニル基、ベンジル基、炭素数１～６の１級又は２級又は３級のアルキル基のいずれか一つを表わし、かつ、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$が全てメチル基の場合及びＲ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$のいずれか一つがエチル基で他の二つがメチル基の場合は除くものを使用することが好ましい。

[0027] Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$が全てメチル基であるテトラターシャリーブトキシハフニウム｛Ｈｆ［ＯＣ（ＣＨ$_3$）$_3$］$_4$｝を用いた場合は、副生するリチウムターシャリーブトキシドの昇華点が９０℃／０．１３ｋＰａであり、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$のいずれか一つがエチル基で他の二つがメチル基であるテトラ（２－メチル－２－ブトキシ）ハフニウム｛Ｈｆ［ＯＣ（ＣＨ$_3$）$_2$（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）］$_4$｝を用いた場合は、副生するリチウムターシャリーアミルオキシドの昇華点が１１０℃／０．１３ｋＰａといずれも分子量が小さいために副生するリチウムアルコキシドの昇華点が低く、目的のハフニウムアミド錯体と副生成物であるリチウムアルコキシドとの蒸気圧差が小さくなってしまい、減圧蒸留を行う際にハフニウムアミド錯体留分中に副生成物であるリチウムアルコキシドが混入してしまうため好ましくない。

[0028] また、上記一般式：Ｈｆ［Ｏ（ＣＲ$_1$Ｒ$_2$Ｒ$_3$）］$_4$以外の第３級ハフニウムアルコキシド錯体では、配位子が汎用的でなく、経済的に好ましくない。

[0029] 第３級ハフニウムアルコキシド錯体において表される具体例としては、下記化合物Ｎｏ．１～Ｎｏ．１２が挙げられる。

[0030] [化1]



[0031] これらの中では、配位子のアルコール体が、香料として用途があり、安価に入手可能な第３級ハフニウムアルコキシド錯体である化合物Ｎｏ．１１又は化合物Ｎｏ．１２が好ましい。

[0032] 第３級ハフニウムアルコキシド錯体の製造については特に制限を受けるものではなく公知の方法を用いることができるが、上記のとおり、ジルコニウム濃度が低い第３級ハフニウムアルコキシド錯体を使用することが好ましい。例えば、本出願時に未公開先願である特願２００８－１３１１２４に記載の方法を用いることにより、ジルコニウム濃度が低い第３級ハフニウムアルコキシド錯体を得ることができる。

[0033] 使用するリチウムアルキルアミドは、目的の生成物であるハフニウムアミド錯体のアミド配位子と同じ置換基を有するものを使用する。すなわち、テトラキスジエチルアミドハフニウムを製造する場合は、リチウムアルキルアミドはリチウムジエチルアミドを用い、テトラキスジメチルアミドハフニウムを製造する場合は、リチウムアルキルアミドはリチウムジメチルアミドを用いる。

[0034] リチウムアルキルアミドの使用量は、上記一般式：Ｈｆ［Ｏ（$CR_1R_2R_3$）

]$_4$で示される第３級ハフニウムアルコキシド錯体１当量に対して、１～１０当量使用することが好ましい。１当量より少ない場合には該第３級ハフニウムアルコキシド錯体が残存してしまい収率の低下をもたらす虞があり、１０当量より多く用いても収率の向上は望めなく、経済的でない。

[0035] リチウムアルキルアミドは常温で粉末固体であるが、固体として上記一般式：Ｈｆ［Ｏ（ＣＲ$_1$Ｒ$_2$Ｒ$_3$）］$_4$で示される第３級ハフニウムアルコキシド錯体中に加えても、エーテル等の有機溶媒等に溶かした状態で該第３級ハフニウムアルコキシド錯体中に添加しても良い。

[0036] 上記一般式：Ｈｆ［Ｏ（ＣＲ$_1$Ｒ$_2$Ｒ$_3$）］$_4$で示される第３級ハフニウムアルコキシド錯体中にリチウムアルキルアミドを添加する際の温度は、－７８～２００℃の範囲内が好ましく、より好ましくは０℃～１００℃の範囲内である。２００℃よりも高い温度で添加した場合、リチウムアルキルアミドが熱によって自己分解してしまう虞がある。

[0037] 添加後は、反応液を均一化させる観点から、リチウムアルキルアミドを添加した後、攪拌機等により１～３時間攪拌した後、減圧蒸留を行ったほうが好ましい。

[0038] 減圧蒸留は常法に従って行うが、温度範囲は８０～１５０℃、圧力範囲は０．０５～０．５ｋＰａが好ましい。１５０℃よりも高い温度で減圧蒸留した場合、副生するリチウムアルコキシドが蒸発もしくは昇華し、留分であるハフニウムアミド錯体中に混入してしまう虞があり、８０℃よりも低い温度ではハフニウムアミド錯体の気化が遅くなり効率的でない。０．５ｋＰａよりも高い圧力では、ハフニウムアミド錯体が十分に気化せず効率的でなく、０．０５ｋＰａよりも低い圧力では、減圧蒸留設備が経済的ではなくなる。

[0039] 減圧蒸留による単離を行うことにより、副生するリチウムアルコキシド成分が１００質量ｐｐｍ以下のハフニウムアミド錯体を得ることができる。

[0040] 本発明のハフニウム含有酸化膜は、膜を構成するハフニウム源として、本発明により得られるハフニウムアミド錯体を含む原料ガスを加熱し、これを気化させ発生させた蒸気を反応室内に導入し、気化した該ハフニウムアミド

錯体を分解又は反応させ、ハフニウム含有酸化膜を基板上に成長、堆積させるＣＶＤ法により得られるものである。ＣＶＤ法によりハフニウム含有酸化膜を形成する方法は、多くの既知文献に記載された方法が適用でき、堆積方法、原料の輸送方法、成膜条件等については特に制限を受けるものでなく、常法の条件、方法等により実施できる。

[0041] 必要に応じて用いられるハフニウムアミド錯体以外の原料ガスを用いた場合は、多元系のハフニウム含有酸化膜が得られる。例えば、シリコン系の原料ガスを用いた場合は３元系の$Hf_xSi_yO_z$膜等が得られ、アルミ系の原料ガスを用いた場合は３元系の$Hf_xAl_yO_z$膜等が得られる。上記シリコン系の原料ガスとしては、テトラエトキシシラン［$Si(OCH_2CH_3)_4$］、トリスジメチルアミノシラン｛$HSi[N(CH_3)_2]_3$｝、テトラキスジメチルアミノシラン｛$Si[N(CH_3)_2]_4$｝等が挙げられる。

[0042] アルミ系の原料ガスとしては、トリメチルアルミニウム［$Al(CH_3)_3$］が挙げられる。必要に応じて用いられるハフニウムアミド錯体以外の原料ガスは、１つの原料タンクに混合し供給しても、各々の原料タンク毎に独立で供給しても良いが、薄膜組成を厳密に制御するためには、各々の原料タンク毎に独立で供給したほうが好ましい。ハフニウムアミド錯体以外の原料ガスの使用量は、いずれの場合も目的とする薄膜組成に応じて適宜選択される。

[0043] また、必要に応じて用いられる反応性ガスとしては、下記のものが挙げられる。酸化性のものとしては、酸素、オゾン、水蒸気、過酸化水素、一酸化窒素、二酸化窒素等が挙げられ、還元性のものとしては、水素が挙げられ、窒化物含有膜を製造するものとしては、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン等の有機アミン化合物、アンモニア、ヒドラジン等が挙げられる。

[0044] また、本発明に用いるＣＶＤ法としては、原料ガス及び反応性ガスを熱により酸化膜を堆積させる熱ＣＶＤ法、熱及びプラズマにより酸化膜を堆積させるプラズマＣＶＤ法、原料ガスの分子をモノレイヤーごとに表面へ吸着、反応性ガスとの反応による成膜、パージによる余剰分子の取り除きのサイク

ルを繰返し行うことによって、原子層を一層ずつ積み上げるＡＬＣＶＤ（Ａｔｏｍｉｃ　Ｌａｙｅｒ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法等が挙げられる。

[0045] また、原料の輸送方法としては、ハフニウムアミド錯体を加熱または減圧することによって気化させ、必要に応じて用いられるアルゴン、窒素、ヘリウム等のキャリアガスと共に反応室内へと導入する気体輸送法、ハフニウムアミド錯体を液体若しくは溶液の状態で気化室まで導入し、気化室で加熱または減圧することによって気化させ、反応室内へと導入する液体輸送法等が挙げられる。

[0046] また、成膜条件としては、温度、圧力、堆積速度等が挙げられる。温度については、原料ガスであるハフニウムアミド錯体を十分に反応させるために、基板上の温度を１００～８００℃、好ましくは１５０℃～５００℃で行ったほうがよい。圧力は、熱ＣＶＤ法の場合は、１０Ｐａ～１００ｋＰａが好ましく、プラズマＣＶＤ法の場合は、１０～５０Ｐａの範囲が好ましい。堆積速度は、原料の供給条件（気化温度、気化圧力）、反応温度、反応圧力により制御することができる。堆積速度は、大きいと膜の段差被覆性等が悪化する場合があり、小さいと生産性が悪く、経済的に好ましくないため、０．０１～１００ｎｍ／秒、好ましくは０．０２～２０ｎｍ／秒で行ったほうがよい。また、ＡＬＣＶＤ法の場合は、所望の膜厚が得られるように上記のサイクル数でコントロールすることができる。

[0047] また、薄膜堆積後には、より良好な電気特性を得るため、加熱によるアニール処理を行ってもよい。アニール処理の加熱温度は基板上の温度を４００～１２００℃、好ましくは５００℃～８００℃で行ったほうがよい。

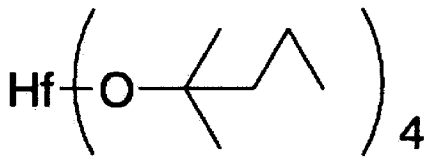
[0048] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

実施例

[0049] ［第３級ハフニウムアルコキシド錯体の合成］

（１）下記化合物Ｎｏ．１の合成

[化2]



化合物No. 1

[0050] ３Ｌの５つ口ガラスフラスコに滴下漏斗、還流冷却器、温度計及び攪拌機を取り付け、内部を窒素置換した。このフラスコに、ジルコニウム濃度が９００質量ｐｐｍであるテトラキスジエチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_2CH_3）$_2$］$_4$｝１０００ｇ（２１４０ｍｍｏｌ）を仕込み、０℃に冷却した後、トリフルオロメタンスルホン酸（CF_3SO_3H）３５ｇ（２３０ｍｍｏｌ）を滴下漏斗より、１時間かけて滴下した。滴下終了後、１時間攪拌しながら２０℃まで昇温させた。この反応液を１２５℃、０．１２ｋＰａの条件下蒸留を行い、留分９５８ｇを得た。得られた留分は、^{1}ＨＮＭＲより、テトラキスジエチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_2CH_3）$_2$］$_4$｝が主成分であり、留分中のジルコニウム濃度をＩＣＰ発光装置により測定したところ、ジルコニウム濃度は４９２質量ｐｐｍであった。また、留分中のトリフルオロメタンスルホン酸イオン濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定したところ、トリフルオロメタンスルホン酸イオン濃度は１．６質量%であった。

[0051] 次に、得られた留分９００ｇを滴下漏斗、還流冷却器、温度計及び攪拌機の付いた３Ｌの５つ口ガラスフラスコに仕込み、０℃に冷却した後、トリフルオロメタンスルホン酸（CF_3SO_3H）３１ｇ（２１０ｍｍｏｌ）を滴下漏斗より、１時間かけて滴下した。滴下終了後、１時間攪拌しながら２０℃まで昇温させた。この反応液を１２５℃、０．１２ｋＰａの条件下蒸留を行い、留分８３９ｇを得た。得られた留分は、^{1}ＨＮＭＲより、テトラキスジエチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_2CH_3）$_2$］$_4$｝が主成分であり、留分中のジルコニウム濃度をＩＣＰ発光装置により測定したところ、ジルコニウム

濃度は１６３質量ｐｐｍであった。また、留分中のトリフルオロメタンスルホン酸イオン濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定したところ、トリフルオロメタンスルホン酸イオン濃度は１．７質量%であった。

[0052] 次に、得られた留分８００ｇを滴下漏斗、還流冷却器、温度計及び攪拌機の付いた３Ｌの５つ口ガラスフラスコに仕込み、０℃に冷却した後、トリフルオロメタンスルホン酸（CF_3SO_3H）２８ｇ（１９０ｍｍｏｌ）を滴下漏斗より、１時間かけて滴下した。滴下終了後、１時間攪拌しながら２０℃まで昇温させた。この反応液を１２５℃、０．１２ｋＰａの条件下蒸留を行い、留分７１４ｇを得た。得られた留分は、^{1}ＨＮＭＲより、テトラキスジエチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_2CH_3）$_2$］$_4$｝が主成分であり、留分中のジルコニウム濃度をＩＣＰ発光装置により測定したところ、ジルコニウム濃度は４８質量ｐｐｍであった。また、留分中のトリフルオロメタンスルホン酸イオン濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定したところ、トリフルオロメタンスルホン酸イオン濃度は１．４質量%であった。

[0053] 次に、得られた留分６５０ｇを滴下漏斗、還流冷却器、温度計及び攪拌機の付いた３Ｌの５つ口ガラスフラスコに仕込み、０℃に冷却した後、トリフルオロメタンスルホン酸（CF_3SO_3H）２３ｇ（１５０ｍｍｏｌ）を滴下漏斗より、１時間かけて滴下した。滴下終了後、１時間攪拌しながら２０℃まで昇温させた。この反応液を１２５℃、０．１２ｋＰａの条件下蒸留を行い、留分６０２ｇを得た。得られた留分は、^{1}ＨＮＭＲより、テトラキスジエチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_2CH_3）$_2$］$_4$｝が主成分であり、留分中のジルコニウム濃度をＩＣＰ発光装置により測定したところ、ジルコニウム濃度は２０質量ｐｐｍであった。また、留分中のトリフルオロメタンスルホン酸イオン濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定したところ、トリフルオロメタンスルホン酸イオン濃度は１．５質量%であった。

[0054] 次に、得られた留分５５０ｇを滴下漏斗、還流冷却器、温度計及び攪拌機の付いた３Ｌの５つ口ガラスフラスコに仕込み、０℃に冷却した後、トリフルオロメタンスルホン酸（CF_3SO_3H）２０ｇ（１３０ｍｍｏｌ）を滴下漏

斗より、１時間かけて滴下した。滴下終了後、１時間攪拌しながら２０℃まで昇温させた。この反応液を１２５℃、０．１２ｋＰａの条件下蒸留を行い、留分４９７ｇを得た。得られた留分は、^{1}ＨＮＭＲより、テトラキスジエチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_2CH_3）$_2$］$_4$｝が主成分であり、留分中のジルコニウム濃度をＩＣＰ発光装置により測定したところ、ジルコニウム濃度は６質量ｐｐｍであった。また、留分中のトリフルオロメタンスルホン酸イオン濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定したところ、トリフルオロメタンスルホン酸イオン濃度は１．６質量%であった。

[0055] 次に、得られた留分４５０ｇを滴下漏斗、還流冷却器、温度計及び攪拌機の付いた１Ｌの５つ口ガラスフラスコに仕込み、０℃に冷却した後、トリフルオロメタンスルホン酸（CF_3SO_3H）１６ｇ（１１０ｍｍｏｌ）を滴下漏斗より、１時間かけて滴下した。滴下終了後、１時間攪拌しながら２０℃まで昇温させた。この反応液を１２５℃、０．１２ｋＰａの条件下蒸留を行い、留分４０５ｇを得た。得られた留分は、^{1}ＨＮＭＲより、テトラキスジエチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_2CH_3）$_2$］$_4$｝が主成分であり、留分中のジルコニウム濃度をＩＣＰ発光装置により測定したところ、ジルコニウム濃度は２質量ｐｐｍであった。また、留分中のトリフルオロメタンスルホン酸イオン濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定したところ、トリフルオロメタンスルホン酸イオン濃度は１．６質量%であった。

[0056] 次に、得られた留分３５０ｇを滴下漏斗、還流冷却器、温度計及び攪拌機の付いた１Ｌの５つ口ガラスフラスコに仕込み、０℃に冷却した後、トリフルオロメタンスルホン酸（CF_3SO_3H）１２ｇ（８０ｍｍｏｌ）を滴下漏斗より、１時間かけて滴下した。滴下終了後、１時間攪拌しながら２０℃まで昇温させた。この反応液を１２５℃、０．１２ｋＰａの条件下蒸留を行い、留分３１１ｇを得た。得られた留分は、^{1}ＨＮＭＲより、テトラキスジエチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_2CH_3）$_2$］$_4$｝が主成分であり、留分中のジルコニウム濃度をＩＣＰ発光装置により測定したところ、ジルコニウム濃度は０．８質量ｐｐｍであった。また、留分中のトリフルオロメタンスルホ

ン酸イオン濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定したところ、トリフルオロメタンスルホン酸イオン濃度は１．５質量%であった。

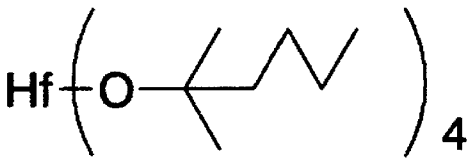
[0057] 次に、得られた留分２５０ｇを還流冷却器、温度計及び攪拌機の付いた１Ｌの５つ口ガラスフラスコに仕込み、このフラスコにリチウムジエチルアミド［ＬｉＮ（C_2H_5）$_2$］１０ｇ（１３０ｍｍｏｌ）を添加し、室温で１時間攪拌した。次いでこの反応液を１２５℃、０．１２ｋＰａの条件下蒸留を行い、留分２４５ｇを得た。得られた留分は、^{1}ＨＮＭＲより、テトラキスジエチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_2CH_3）$_2$］$_4$｝であり、留分中のジルコニウム濃度は０．７質量ｐｐｍであり、留分中のトリフルオロメタンスルホン酸イオン濃度は１０質量ｐｐｍ以下であった。

[0058] 尚、仕込みのテトラキスジエチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_2CH_3）$_2$］$_4$｝（ジルコニウム濃度９００質量ｐｐｍ）からの収率は５２質量%であった。

[0059] 得られたジルコニウム濃度が０．７質量ｐｐｍのテトラキスジエチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_2CH_3）$_2$］$_4$｝２０．０ｇ（４２．８ｍｍｏｌ）を滴下漏斗、還流冷却器、温度計及び攪拌機の付いた１００ｍＬの５つ口ガラスフラスコに仕込み、０℃に冷却した後、２－メチル－２－ペンタノール１９．２ｇ（１８８ｍｍｏｌ）を滴下漏斗より、１時間かけて滴下した。滴下終了後、１時間攪拌しながら２０℃まで昇温させた。次いでこの反応液を５０℃、０．１２ｋＰａの条件下で副生するジエチルアミン及び余剰のアルコール分を留去し、２４．４ｇの液体分を得た。得られた液体分は^{1}ＨＮＭＲより、第３級ハフニウムアルコキシド錯体である上記化合物Ｎｏ．１であり、液体中のジルコニウム濃度は０．６質量ｐｐｍであった（収率９８%）。

[0060] （２）下記化合物Ｎｏ．３の合成

[化3]

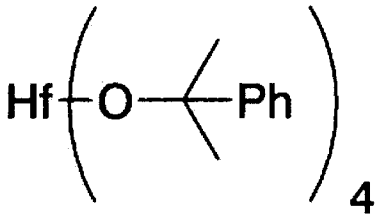


化合物No. 3

[0061] ２－メチル－２－ペンタノール１９．２ｇ（１８８ｍｍｏｌ）に代えて、２－メチル－２－ヘキサノール２１．８ｇ（１８８ｍｍｏｌ）を用いた以外は上記（１）の合成と同様の方法で行い、液体分２７．３ｇを得た。得られた液体分は^{1}ＨＮＭＲより、第３級ハフニウムアルコキシド錯体である上記化合物Ｎｏ．３であり、液体中のジルコニウム濃度は０．５質量ｐｐｍであった（収率１００％）。

[0062] （３）下記化合物Ｎｏ．８の合成

[化4]

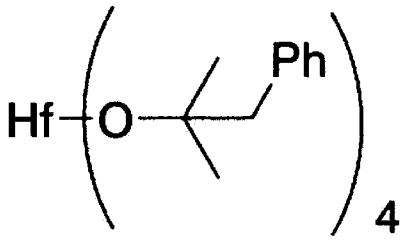


化合物No. 8

[0063] ２－メチル－２－ペンタノール１９．２ｇ（１８８ｍｍｏｌ）に代えて、２－フェニル－２－プロパノール２５．６ｇ（１８８ｍｍｏｌ）を用いた以外は上記（１）の合成と同様の方法で行い、液体分３０．８ｇを得た。得られた液体分は^{1}ＨＮＭＲより、第３級ハフニウムアルコキシド錯体である上記化合物Ｎｏ．８であり、液体中のジルコニウム濃度は０．５質量ｐｐｍであった（収率１００％）。

[0064] （４）下記化合物Ｎｏ．１１の合成

[化5]

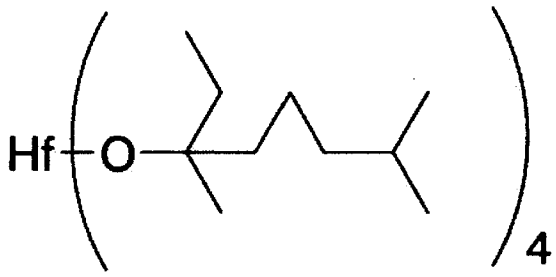


化合物No. 11

[0065] ２－メチル－２－ペンタノール１９．２ｇ（１８８ｍｍｏｌ）に代えて、ジメチルベンジルカルビノール２８．２ｇ（１８８ｍｍｏｌ）を用いた以外は上記（１）の合成と同様の方法で行い、液体分３３．２ｇを得た。得られた液体分は^{1}ＨＮＭＲより、第３級ハフニウムアルコキシド錯体である上記化合物Ｎｏ．１１であり、液体中のジルコニウム濃度は０．４質量ｐｐｍであった（収率１００％）。

[0066] （５）下記化合物Ｎｏ．１２の合成

[化6]



化合物No. 12

[0067] ２－メチル－２－ペンタノール１９．２ｇ（１８８ｍｍｏｌ）に代えて、３，７－ジメチル－３－オクタノール２９．５ｇ（１８８ｍｍｏｌ）を用いた以外は上記（１）の合成と同様の方法で行い、液体分３４．２ｇを得た。得られた液体分は^{1}ＨＮＭＲより、第３級ハフニウムアルコキシド錯体である上記化合物Ｎｏ．１２であり、液体中のジルコニウム濃度は０．４質量ｐｐ

ｍであった（収率９９％）。

[0068] ［実施例１］

上記（１）の合成で得たジルコニウム濃度が０．６質量ｐｐｍの第３級ハフニウムアルコキシド錯体である上記化合物Ｎｏ．１、２０．０ｇ（３４．３ｍｍｏｌ）を滴下漏斗、還流冷却器、温度計及び攪拌機の付いた１００ｍＬの５つ口ガラスフラスコに仕込み、このフラスコにリチウムジメチルアミド［ＬｉＮ（CH_3）$_2$］７．７ｇ（１５１ｍｍｏｌ）を添加し、室温で１時間攪拌した。次いでこの反応液を９０℃、０．１２ｋＰａの条件下蒸留を行い、留分９．２ｇを得た。得られた留分は、^{1}ＨＮＭＲより、テトラキスジメチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_3）$_2$］$_4$｝であり、留分中のジルコニウム濃度は０．９質量ｐｐｍであり、留分中の２－メチル－２－ペンタノキシリチウム濃度は１００質量ｐｐｍ以下であった（収率７６％）。

[0069] ［実施例２］

上記（２）の合成で得たジルコニウム濃度が０．５質量ｐｐｍの第３級ハフニウムアルコキシド錯体である上記化合物Ｎｏ．３、２０．０ｇ（３１．３ｍｍｏｌ）を滴下漏斗、還流冷却器、温度計及び攪拌機の付いた１００ｍＬの５つ口ガラスフラスコに仕込み、このフラスコにリチウムエチルメチルアミド［ＬｉＮ（CH_3）（CH_2CH_3）］８．１ｇ（１２５ｍｍｏｌ）を添加し、室温で１時間攪拌した。次いでこの反応液を１００℃、０．１２ｋＰａの条件下蒸留を行い、留分１０．３ｇを得た。得られた留分は、^{1}ＨＮＭＲより、テトラキスエチルメチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_3）（CH_2CH_3）］$_4$｝であり、留分中のジルコニウム濃度は０．８質量ｐｐｍであり、留分中の２－メチル－２－ヘキサノキシリチウム濃度は１００質量ｐｐｍ以下であった（収率８０％）。

[0070] ［実施例３］

上記（３）の合成で得たジルコニウム濃度が０．５質量ｐｐｍの第３級ハフニウムアルコキシド錯体である上記化合物Ｎｏ．８、２０．０ｇ（２７．８ｍｍｏｌ）を滴下漏斗、還流冷却器、温度計及び攪拌機の付いた１００ｍ

Ｌの５つ口ガラスフラスコに仕込み、このフラスコにリチウムエチルメチルアミド［ＬｉＮ（CH_3）（CH_2CH_3）］８．０ｇ（１２２ｍｍｏｌ）を添加し、室温で１時間攪拌した。次いでこの反応液を１００℃、０．１２ｋＰａの条件下蒸留を行い、留分９．４ｇを得た。得られた留分は、^{1}ＨＮＭＲより、テトラキスエチルメチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_3）（CH_2CH_3）］$_4$｝であり、留分中のジルコニウム濃度は０．８質量ｐｐｍであり、留分中の２－フェニル－２－プロパノキシリチウム濃度は１００質量ｐｐｍ以下であった（収率８２％）。

[0071] ［実施例４］

上記（４）の合成で得たジルコニウム濃度が０．４質量ｐｐｍの第３級ハフニウムアルコキシド錯体である上記化合物Ｎｏ．１１、２０．０ｇ（２５．８ｍｍｏｌ）を滴下漏斗、還流冷却器、温度計及び攪拌機の付いた１００ｍＬの５つ口ガラスフラスコに仕込み、このフラスコにリチウムエチルメチルアミド［ＬｉＮ（CH_3）（CH_2CH_3）］７．４ｇ（１１４ｍｍｏｌ）を添加し、室温で１時間攪拌した。次いでこの反応液を１００℃、０．１２ｋＰａの条件下蒸留を行い、留分８．５ｇを得た。得られた留分は、^{1}ＨＮＭＲより、テトラキスエチルメチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_3）（CH_2CH_3）］$_4$｝であり、留分中のジルコニウム濃度は０．８質量ｐｐｍであり、留分中のジメチルベンジルカルビノキシリチウム濃度は１００質量ｐｐｍ以下であった（収率８０％）。

[0072] ［実施例５］

上記（４）の合成で得たジルコニウム濃度が０．４質量ｐｐｍの第３級ハフニウムアルコキシド錯体である上記化合物Ｎｏ．１２、２０．０ｇ（２４．８ｍｍｏｌ）を滴下漏斗、還流冷却器、温度計及び攪拌機の付いた１００ｍＬの５つ口ガラスフラスコに仕込み、このフラスコにリチウムジエチルアミド［ＬｉＮ（CH_2CH_3）$_2$］８．６ｇ（１０９ｍｍｏｌ）を添加し、室温で１時間攪拌した。次いでこの反応液を１２５℃、０．１２ｋＰａの条件下蒸留を行い、留分９．０ｇを得た。得られた留分は、^{1}ＨＮＭＲより、テトラキ

スジエチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_2CH_3）$_2$］$_4$｝であり、留分中のジルコニウム濃度は０．７質量ｐｐｍであり、留分中の３，７－ジメチル－３－オクタノキシリチウム濃度は１００質量ｐｐｍ以下であった（収率７８％）。

[0073] ［実施例６］

本実施例に用いたＣＶＤ装置の概略図を図１に示す。

[0074] 原料容器４には、原料として実施例１の方法によって製造したジルコニウム濃度が０．９質量ｐｐｍのテトラキスジメチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_3）$_2$］$_4$｝が充填され、減圧弁２ａにより減圧されたアルゴンガス１は、マスフローコントローラー３ａを通じて原料容器４に導入されることにより充填されている原料を液体用マスフローコントローラー３ｂを通じて気化室５へ液送するためと、マスフローコントローラー３ｃを通じて原料導入前の気化室５内をパージするためにそれぞれ用いられる。気化室５内に導入された原料は加熱により気化され、反応室７へ導入される。真空ポンプ８は気化室５及び反応室７を減圧にするために反応室７に接続されている。反応室７内の未反応の原料を除去するために用いるパージ用のガスであるアルゴンガス９は、減圧弁２ｂにより減圧され、マスフローコントローラー３ｄを通じて反応室７に導入できるよう接続されている。酸素ガス１０は減圧弁２ｃにより減圧され、マスフローコントローラー３ｅを通じてオゾン発生器１１に導入されることにより発生するオゾンを反応性ガスとして、反応室７に導入できるよう接続されている。反応室７は、室内にあるＳｉ基板６を所定の温度に加熱できる加熱手段を備えている。

[0075] 第１図に示すＣＶＤ装置を用い、下記条件及び方法でＳｉ基板上にハフニウム含有酸化膜を成膜した後、得られたハフニウム含有酸化膜のジルコニウム濃度をＩＣＰ－ＭＳ装置（Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製、７５００ｃｓ型）で測定した。

[0076] 〔条件〕反応性ガス：オゾン、反応温度（基板温度）：２００℃

〔方法〕下記Ａ→Ｂ→Ｃ→Ｄからなる一連の工程を１サイクルとして、８

０サイクル繰り返した後、反応温度（基板温度）５００℃でアニール処理を実施した。

Ａ．気化室５において気化室温度１５０℃、気化室圧力２～２．２ｋＰａの条件で気化させたハフニウムアミド錯体の蒸気を反応室７へ導入し、系内の圧力２～２．２ｋＰａで２秒間堆積させる。

Ｂ．３秒間のアルゴンパージにより、未反応の原料を除去する。

Ｃ．反応性ガスを導入し、系内の圧力１．３ｋＰａで２秒間反応させる

Ｄ．３秒間のアルゴンパージにより、未反応の原料を除去する。

その結果、ハフニウム含有酸化膜中のジルコニウム濃度は１．５質量ｐｐｍであった。

[0077] ［実施例７］　ハフニウム含有酸化膜の成膜

実施例３の方法によって製造したジルコニウム濃度が０．８質量ｐｐｍテトラキスエチルメチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_3）（CH_2CH_3）］$_4$｝を充填した原料容器４を用いた以外は、上記実施例６と同様な方法でハフニウム含有酸化膜の成膜を行い、得られたハフニウム含有酸化膜のジルコニウム濃度をＩＣＰ－ＭＳ装置で測定した。その結果、ハフニウム含有酸化膜中のジルコニウム濃度は１．６質量ｐｐｍであった。

[0078] ［比較例１］

第３級ハフニウムアルコキシド錯体である上記化合物Ｎｏ．３に代えて、第１級ハフニウムアルコキシド錯体であるジルコニウム濃度が０．９質量ｐｐｍのテトラエトキシハフニウム［Ｈｆ（OCH_2CH_3）$_4$］を１１．２ｇ（３１．３ｍｍｏｌ）用いた以外は、実施例２と同様な方法で行ったが、蒸留物は得られなかった。

[0079] ［比較例２］

第３級ハフニウムアルコキシドである上記化合物錯体Ｎｏ．３に代えて、第２級ハフニウムアルコキシド錯体であるジルコニウム濃度が０．８質量ｐｐｍのテトライソプロポキシハフニウム｛Ｈｆ［ＯＣＨ（CH_3）$_2$］$_4$｝１２．９ｇ（３１．３ｍｍｏｌ）を用いた以外は、実施例２と同様な方法で行った

が、蒸留物は得られなかった。

[0080] ［比較例３］

第３級ハフニウムアルコキシド錯体である上記化合物Ｎｏ．３に代えて、第３級ハフニウムアルコキシド錯体であるジルコニウム濃度が０．７質量ｐｐｍのテトラターシャリーブトキシハフニウム｛Ｈｆ［ＯＣ（CH_3）$_3$］$_4$｝を用い１４．７ｇ（３１．３ｍｍｏｌ）用いた以外は、実施例２と同様な方法で、テトラキスエチルメチルアミドハフニウムの製造を行い、留分１２．３ｇを得た。得られた蒸留分は^{1}ＨＮＭＲからテトラキスエチルメチルアミドハフニウムとターシャリーブトキシリチウムの混合物であり、留分中のターシャリーブトキシリチウム濃度は２１質量%であった。

[0081] ［比較例４］

第３級ハフニウムアルコキシド錯体である上記化合物Ｎｏ．３に代えて、第３級ハフニウムアルコキシド錯体であるジルコニウム濃度が０．７質量ｐｐｍのテトラ（２－メチル－２－ブトキシ）ハフニウム｛Ｈｆ［ＯＣ（CH_3）$_2$（CH_2CH_3）］$_4$｝を用い１６．５ｇ（３１．３ｍｍｏｌ）用いた以外は、実施例２と同様な方法で、テトラキスエチルメチルアミドハフニウムの製造を行い、留分１１．６ｇを得た。得られた蒸留分は^{1}ＨＮＭＲからテトラキスエチルメチルアミドハフニウムと２－メチル－２－ブトキシリチウムの混合物であり、留分中の２－メチル－２－ブトキシリチウム濃度は１２質量%であった。

[0082] ［比較例５］

３Ｌの５つ口ガラスフラスコに還流冷却器、温度計、滴下漏斗及び攪拌機を取り付け、内部を窒素置換した。このフラスコにジルコニウム濃度が９５０質量ｐｐｍである四塩化ハフニウム（$HfCl_4$）１６０ｇとヘキサン０．４Ｌを仕込んだ。反応釜を氷冷した後、別途ｎ－ブチルリチウムとエチルメチルアミンから調製したリチウムエチルメチルアミド［ＬｉＮ（CH_3）（CH_2CH_3）］溶液を滴下漏斗より３時間かけて滴下した。更に、氷冷温度下１時間攪拌を行った後、１１０℃、０．１２ｋＰａで減圧蒸留を行うことによ

り、留分１４３ｇを得た。得られた留分は、^{1}ＨＮＭＲより、テトラキスエチルメチルアミドハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_3）（CH_2CH_3）］$_4$｝であり、留分中のジルコニウム濃度は８４０質量ｐｐｍであった（収率＝７５％）。

[0083] 得られたジルコニウム濃度が８４０質量ｐｐｍのテトラキスメチルエチルハフニウム｛Ｈｆ［Ｎ（CH_3）（CH_2CH_3）］$_4$｝を用いた以外は、実施例６と同様な方法でハフニウム含有酸化膜の製造を行い、得られたハフニウム含有酸化膜のジルコニウム濃度をＩＣＰ－ＭＳ装置で測定した。その結果、ハフニウム含有酸化膜中のジルコニウム濃度は１６４０質量ｐｐｍであった。

符号の説明

[0084] １、９：アルゴンガス

２ａ、２ｂ、２ｃ：減圧弁

３ａ、３ｃ、３ｄ、３ｅ、：マスフローコントローラー

３ｂ：液体用マスフローコントローラー

４：原料容器

５：気化室

６：Ｓｉ基板

７：反応室

８：真空ポンプ

１０：酸素ガス

１１：オゾン発生器

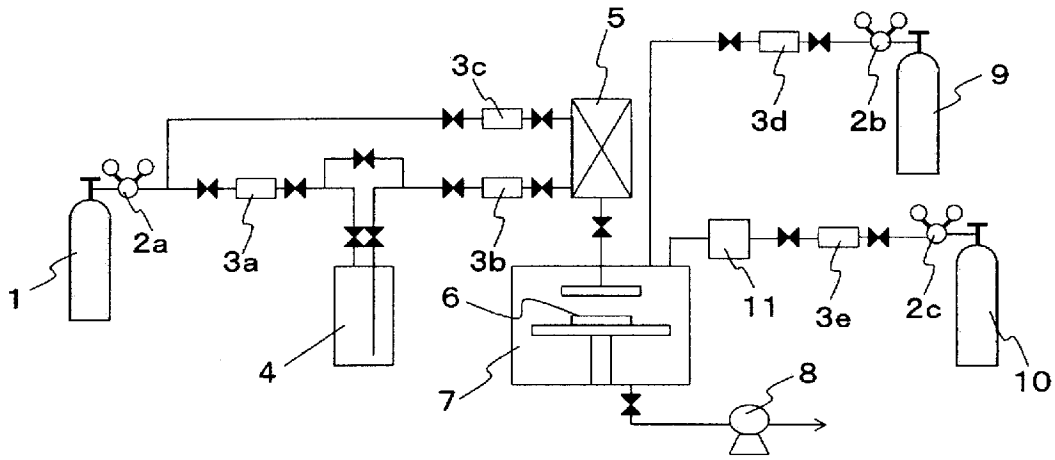
請求の範囲

[請求項1] 一般式：Ｈｆ［Ｏ（ＣＲ$_1$Ｒ$_2$Ｒ$_3$）］$_4$で示される第３級ハフニウムアルコキシド錯体に、一般式：Ｌｉ（ＮＲ$_4$Ｒ$_5$）で示されるリチウムアルキルアミドを添加し反応させた後、減圧蒸留を行うことを特徴とする、一般式：Ｈｆ（ＮＲ$_4$Ｒ$_5$）$_4$で示されるハフニウムアミド錯体の製造方法。

（式中において、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$はそれぞれ独立で、フェニル基、ベンジル基、炭素数１～６の１級又は２級又は３級のアルキル基のいずれか一つを表し、Ｒ$_4$、Ｒ$_5$はそれぞれ独立で、メチル基又はエチル基のいずれか一つを表わす。但し、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$が全てメチル基の場合及びＲ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$のいずれか一つがエチル基で他の二つがメチル基の場合は除く。）

[請求項2] 請求項１記載の方法で製造したハフニウムアミド錯体をハフニウム源として用い、化学的気相成長法により製造することを特徴とするハフニウム含有酸化膜。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/069157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C211/65(2006.01)i, *C23C16/40*(2006.01)i, *C07F7/00*(2006.01)n

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)
C07C211/65, C23C16/40, C07F7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), 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 2005-263771 A (Shinko Chemical Co., Ltd.), 29 September 2005 (29.09.2005), claims; examples (Family: none)	2 1
X A	JP 2005-298467 A (Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.), 27 October 2005 (27.10.2005), claims; examples (Family: none)	2 1
X A	JP 2005-314785 A (Mitsubishi Materials Corp.), 10 November 2005 (10.11.2005), claims; examples & JP 2005-330278 A & US 2005/0065358 A1 & KR 10-2005-0028784 A & CN 1664164 A	2 1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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
"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	Date of mailing of the international search report
30 November, 2009 (30.11.09)	08 December, 2009 (08.12.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/069157

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-51042 A (Tri-Chemical Lab., Inc.), 01 March 2007 (01.03.2007), claims; examples (Family: none)	2 1
X A	JP 2008-189550 A (Central Glass Co., Ltd.), 21 August 2008 (21.08.2008), claims; examples & US 2007/0197809 A1 & KR 10-2007-0083182 A	2 1
P,X P,A	US 2009/0005584 A1 (Central Glass Co., Ltd.), 01 January 2009 (01.01.2009), claims; examples & KR 10-2008-0114587 A	2 1

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６９１５７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C211/65(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C07F7/00(2006.01)n

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））

Int.Cl.　C07C211/65, C23C16/40, C07F7/00

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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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(STN)
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 A	JP 2005-263771 A (新興化学工業株式会社) 2005.09.29, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	2 1
X A	JP 2005-298467 A (株式会社高純度化学研究所) 2005.10.27, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	2 1

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　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、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、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 ３０．１１．２００９	国際調査報告の発送日 ０８．１２．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　９０４５ 関　美祝 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

C（続き）．　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 2005-314785 A (三菱マテリアル株式会社) 2005.11.10,	2
A	特許請求の範囲、実施例	1
	& JP 2005-330278 A　　& US 2005/0065358 A1	
	& KR 10-2005-0028784 A & CN 1664164 A	
X	JP 2007-51042 A (株式会社トリケミカル研究所) 2007.03.01,	2
A	特許請求の範囲、実施例	1
	(ファミリーなし)	
X	JP 2008-189550 A (セントラル硝子株式会社) 2008.08.21,	2
A	特許請求の範囲、実施例	1
	& US 2007/0197809 A1 & KR 10-2007-0083182 A	
P,X	US 2009/0005584 A1 (Central Glass Company, Limited) 2009.01.01,	2
P,A	特許請求の範囲、実施例	1
	& KR 10-2008-0114587 A	