

【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4年9月21日(2022.9.21)

【国際公開番号】WO2020/071175  
 【出願番号】特願2020-550313(P2020-550313)

【国際特許分類】

C 2 3 C 16/18(2006.01)  
 H 0 1 L 21/205(2006.01)

【F I】

C 2 3 C 16/18  
 H 0 1 L 21/205

10

【手続補正書】

【提出日】令和4年9月12日(2022.9.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

20

【0051】

上記一般式(2)において、 $R^5 \sim R^8$ および $A^2$ は適用される薄膜の製造方法により適宜選択されるが、 $R^5 \sim R^8$ および $A^2$ の炭素原子数の和は8以上であることが必須である。 $R^5 \sim R^8$ および $A^2$ の炭素原子数の和が7未満であると、融点が著しく高くなるという問題点がある。

化合物を気化させる工程を有する薄膜の製造方法に用いる場合は、これらの組み合わせが、常温常圧下において液体状態となり、蒸気圧が大きくなるものが好ましい。具体的には、 $R^5 \sim R^8$ が各々独立にメチルまたはエチルであるものは蒸気圧が高いことから好ましく、これらの中でも $R^5 = R^6$ であるものが特に好ましい。また、 $R^5 \sim R^8$ および $A^2$ の炭素原子数の和は、8~10の範囲であるものが好ましく、なかでも $A^2$ がプロピレン、2-メチルプロピレンであるものは融点が低く、輸送性が良好であることから好ましい。

30

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0071】

上記基体の材質としては、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、酸化ルテニウム、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、鱗片状が挙げられる。基体表面は、平面であってもよく、トレンチ構造等の三次元構造となってもよい。

40

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0088】

上記基体の材質としては、例えば、シリコン；窒化ケイ素、窒化チタン、窒化タンタル

50

、酸化チタン、酸化ルテニウム、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、鱗片状が挙げられる。基体表面は、平面であってもよく、トレンチ構造等の三次元構造となってもよい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0091】

本発明の薄膜形成用原料を用いて製造される薄膜は、他のプレカーサ、反応性ガス及び製造条件を適宜選択することにより、メタル、酸化物セラミックス、窒化物セラミックス、ガラス等の所望の種類薄膜とすることができる。該薄膜は電気特性及び光学特性等を示すことが知られており、種々の用途に応用されている。例えば、金属ガリウム薄膜、酸化ガリウム薄膜、ガリウム含有複合酸化物薄膜、窒化ガリウム薄膜、ガリウム合金薄膜などが挙げられる。ガリウム合金としては、例えば、鉄ガリウム合金を挙げることができる。また、ガリウム含有複合酸化物としては、 $Tb_3Ga_5O_{12}$ が挙げられる。これらの薄膜は、例えば半導体等の電子機器向け薄膜や、太陽電池又はLEDなどの光電子工学用途向けのフィルム等の製造に広く用いられている。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0099

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0099】

(分析値)

(1) 常圧TG-DTA

質量50%減少温度：119 (760 Torr、Ar流量：100ml/分、昇温10/分)

(2)  $^1H$ -NMR (重ベンゼン)

-0.16 ppm (6H, singlet)、0.53 ppm (1H,  $d=7.98$ , triplet)、0.84 ppm (1H,  $d=4.80$ ,  $12.6$ , doublet)、0.93 ppm (3H,  $d=6.00$ , doublet)、1.62 - 1.69 ppm (1H, multiplet)、1.65 ppm (2H, singlet)、1.67 ppm (3H, singlet)、1.75 ppm (3H, singlet)

(3) 元素分析 (理論値)

C：48.2% (48.05%)、H：9.8% (10.08%)、Ga：34.8% (34.87%)、N：7.1% (7.00%)

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0107

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0107】

[実施例 2] 酸化ガリウム薄膜の製造

化合物No. 13を原子層堆積法用原料とし、図1に示す装置を用いて以下の条件のALD法により、シリコンウエハ上に酸化ガリウム薄膜を製造した。得られた薄膜の組成をX線光電子分光法により確認したところ、得られた薄膜は酸化ガリウムであり、残留炭素含有量は6.2atom%だった。また、X線反射率法による膜厚測定を行い、その平均値を算出したところ、膜厚は平均26.4nmであり、1サイクルあたりに得られる膜厚

10

20

30

40

50

は平均 0 . 0 5 n m であった。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 0 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 0 9】

[実施例 3] 酸化ガリウム薄膜の製造

原子層堆積法用原料として化合物 No . 1 6 を用いたこと以外は実施例 2 と同様の条件で酸化ガリウム薄膜を製造した。得られた薄膜の組成を X 線光電子分光法により確認したところ、得られた薄膜は酸化ガリウムであり、残留炭素含有量は 3 . 0 a t o m % だった。また、X 線反射率法による膜厚測定を行い、その平均値を算出したところ、膜厚は平均 2 5 . 7 n m であり、1 サイクルあたりに得られる膜厚は平均 0 . 0 5 n m であった。

10

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 0】

[実施例 4] 酸化ガリウム薄膜の製造

原子層堆積法用原料として化合物 No . 2 5 を用いたこと以外は実施例 2 と同様の条件で酸化ガリウム薄膜を製造した。得られた薄膜の組成を X 線光電子分光法により確認したところ、得られた薄膜は酸化ガリウムであり、残留炭素含有量は 1 . 0 a t o m % よりも少なかった。また、X 線反射率法による膜厚測定を行い、その平均値を算出したところ、膜厚は平均 2 6 . 3 n m であり、1 サイクルあたりに得られる膜厚は平均 0 . 0 5 n m であった。

20

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 1】

[実施例 5] 酸化ガリウム薄膜の製造

反応性ガスとしてオゾンを用いたこと以外は実施例 4 と同様の条件で酸化ガリウム薄膜を製造した。得られた薄膜の組成を X 線光電子分光法により確認したところ、得られた薄膜は酸化ガリウムであり、残留炭素含有量は 1 . 0 a t o m % よりも少なかった。また、X 線反射率法による膜厚測定を行い、その平均値を算出したところ、膜厚は平均 2 7 . 3 n m であり、1 サイクルあたりに得られる膜厚は平均 0 . 0 5 n m であった。

30

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 2】

[比較例 3] 酸化ガリウム薄膜の製造

原子層堆積法用原料として比較化合物 1 を用いたこと以外は実施例 2 と同様の条件で酸化ガリウム薄膜を製造した。得られた薄膜の組成を X 線光電子分光法により確認したところ、得られた薄膜は酸化ガリウムであり、残留炭素含有量は 2 0 . 0 a t o m % だった。また、X 線反射率法による膜厚測定を行い、その平均値を算出したところ、膜厚は平均 1 0 n m であり、1 サイクルあたりに得られる膜厚は平均 0 . 0 2 n m であった。

40

50