

(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
2014 年 5 月 22 日(22.05.2014)



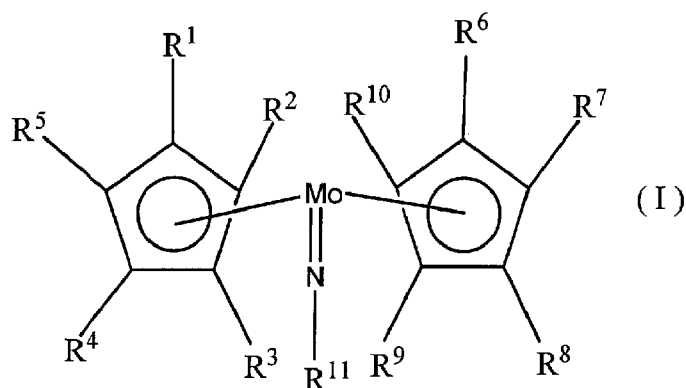
(10) 国際公開番号

WO 2014/077073 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/40 (2006.01) C07F 11/00 (2006.01)
C07F 17/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077889
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 15 日(15.10.2013)
- (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 2012-253276 2012 年 11 月 19 日(19.11.2012) 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 7 丁目 2 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 宏樹(SATO, Hiroki); 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 上山 潤二(UEYAMA, Junji); 〒1168554 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 羽鳥 修(HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目 5 番 7 号 N I K K E N 赤坂ビル 7 階 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING THIN FILM CONTAINING MOLYBDENUM, THIN FILM-FORMING STARTING MATERIAL, AND MOLYBDENUM IMIDE COMPOUND

(54) 発明の名称: モリブデンを含有する薄膜の製造方法、薄膜形成用原料及びモリブデンイミド化合物



(57) Abstract: This method for producing a thin film forms a thin film containing molybdenum on a substrate by introducing a vapor, which contains a molybdenum imide compound that is obtained by vaporizing a thin film-forming starting material containing a molybdenum imide compound represented by general formula (I), over the substrate and subjecting the vapor to decomposition and/or a chemical reaction. A thin film-forming starting material of the present invention contains a molybdenum imide compound represented by general formula (I). (In the formula, each of R¹-R¹⁰ represents a hydrogen atom or a linear or branched alkyl group having 1-5 carbon atoms; and R¹¹ represents a linear or branched alkyl group having 1-8 carbon atoms.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/077073 A1



本発明の薄膜の製造方法は、下記一般式（I）で表されるモリブデンイミド化合物を含有してなる薄膜形成用原料を気化させて得たモリブデンイミド化合物を含有する蒸気を基体上に導入し、これを分解及び／又は化学反応させて、基体上にモリブデンを含有する薄膜を形成する。本発明の薄膜形成用原料は、下記一般式（I）で表されるモリブデンイミド化合物を含有してなる。（式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子又は炭素数1～5の直鎖若しくは分岐状アルキル基を表し、 R^{11} は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐状アルキル基を表す。）

明 細 書

発明の名称：

モリブデンを含有する薄膜の製造方法、薄膜形成用原料及びモリブデンイミド化合物

技術分野

[0001] 本発明は、特定のモリブデンイミド化合物を気化させた蒸気を用いたモリブデンを含有する薄膜の製造方法、該製造方法により製造されたモリブデンを含有する薄膜、該製造方法に用いる薄膜形成用原料及び新規なモリブデンイミド化合物に関する。

背景技術

[0002] モリブデンを含有する薄膜は、有機発光ダイオード、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイパネル、電界放出ディスプレイ、薄膜ソーラーセル、低抵抗オーミックならびに他の電子デバイス及び半導体デバイスに使用することができ、主にバリア膜等の電子部品の部材として用いられている。

[0003] 上記の薄膜の製造法としては、スパッタリング法、イオンプレーティング法、塗布熱分解法やゾルゲル法等のMOD法、化学気相成長法等が挙げられるが、組成制御性、段差被覆性に優れること、量産化に適すること、ハイブリッド集積が可能である等多くの長所を有しているので、ALD (Atomic Layer Deposition) 法を含む化学気相成長（以下、単にCVDと記載することもある）法が最適な製造プロセスである。

[0004] CVD法用原料として用いられるモリブデン化合物は、従来、様々なモリブデン化合物が知られている。例えば特許文献1にはビスシクロペンタジエニルモリブデンジハイドライド、ビスメチルシクロペンタジエニルモリブデンジハイドライド、ビスエチルシクロペンタジエニルモリブデンジハイドライド、及びビスイソプロピルシクロペンタジエニルモリブデンジハイドライドが報告されている。しかし、特許文献1で開示された化合物は融点が高く、蒸気圧が低く、加熱による熱分解後に大量の残渣が発生してしまうという

問題点があり、CVD法用原料として十分に満足しうる化合物ではなかった。

[0005] また、非特許文献1にはビスシクロペンタジエニルイミドモリブデン化合物が報告されている。しかし、非特許文献1にはビスシクロペンタジエニルイミドモリブデン化合物がCVD法用原料として有用であることについては開示されていない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：US20060068100A1

非特許文献

[0007] 非特許文献1：J. CHEM. SOC. DALTON TRANS 1995 P.155-162

発明の概要

発明が解決しようとする課題

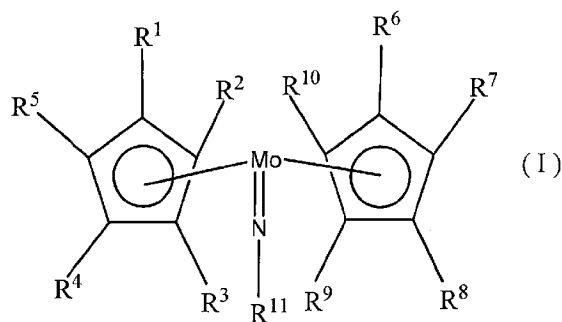
[0008] CVD法によるモリブデンを含有する薄膜の製造において、これまでに提案されたモリブデン化合物は必ずしも十分な特性を有しているとは言えなかった。CVD法等の化合物を気化させて薄膜を形成する原料に適する化合物（プレカーサ）に求められる性質は、熱安定性が高いこと、融点が低いこと、蒸気圧が大きく気化させやすいことである。従来のモリブデン源として用いられていた化合物には融点が高く、蒸気圧が低く、また、加熱による熱分解後に大量の残渣が発生してしまうという問題点があった。加熱による熱分解物の残分が大量に発生してしまうと、該残分がパーティクルの原因となることで所望の薄膜の膜質が劣化してしまうことや、配管や容器の洗浄が困難となることや、配管が詰まってしまうという問題が発生する場合があった。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は、検討を重ねた結果、特定のモリブデンイミド化合物をプレカーサに用いたCVD法によるモリブデンを含有する薄膜の製造方法が上記課題を解決し得ることを知見し、本発明に到達した。

[0010] 本発明は、下記一般式（I）で表されるモリブデンイミド化合物を含有してなる薄膜形成用原料を気化させて得たモリブデンイミド化合物を含有する蒸気を基体上に導入し、これを分解及び／又は化学反応させて基体上にモリブデンを含有する薄膜を形成する薄膜の製造方法、上記薄膜製造方法により製造されたモリブデンを含有する薄膜を提供するものである。

[0011] [化1]

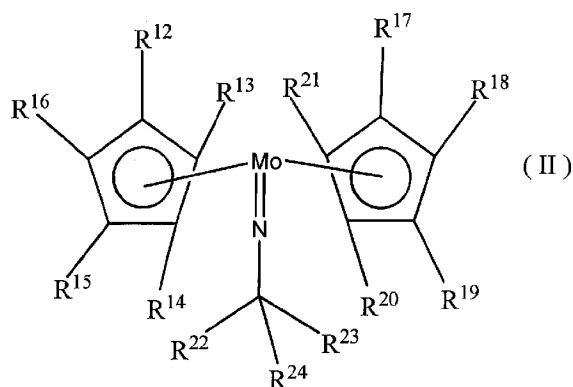


（式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子又は炭素数1～5の直鎖若しくは分岐状アルキル基を表し、 R^{11} は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐状アルキル基を表す。）

[0012] また、本発明は、上記一般式（I）で表されるモリブデンイミド化合物を含有してなる薄膜形成用原料を提供するものである。

[0013] また、本発明は、下記一般式（II）で表される新規モリブデンイミド化合物を提供するものである。

[0014] [化2]



（式中、 $R^{12} \sim R^{21}$ は水素原子又は炭素数1～5の直鎖若しくは分岐状アルキル基を表し、 R^{22} 、 R^{23} は各々メチル基又はエチル基を表し、 R^{24} は炭素数2～

5の直鎖若しくは分岐状アルキル基を表す。)

発明の効果

[0015] 本発明によれば、特定のモリブデンイミド化合物を含有してなる薄膜形成用原料を用いることにより、該化合物が熱安定性に優れ、融点が低く、蒸気圧が高い化合物であることから、CVD法によるモリブデンを含有する薄膜の製造においてプレカーサの輸送性に優れ、基体への供給量の制御が容易かつ安定供給が可能であり、量産性良く良質なモリブデンを含有する薄膜を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、本発明に係るモリブデンを含有する薄膜の製造方法に用いられる化学気相成長用装置の一例を示す概要図である。

[図2]図2は、本発明に係るモリブデンを含有する薄膜の製造方法に用いられる化学気相成長用装置の別の例を示す概要図である。

[図3]図3は、本発明に係るモリブデンを含有する薄膜の製造方法に用いられる化学気相成長用装置の別の例を示す概要図である。

[図4]図4は、本発明に係るモリブデンを含有する薄膜の製造方法に用いられる化学気相成長用装置の別の例を示す概要図である。

発明を実施するための形態

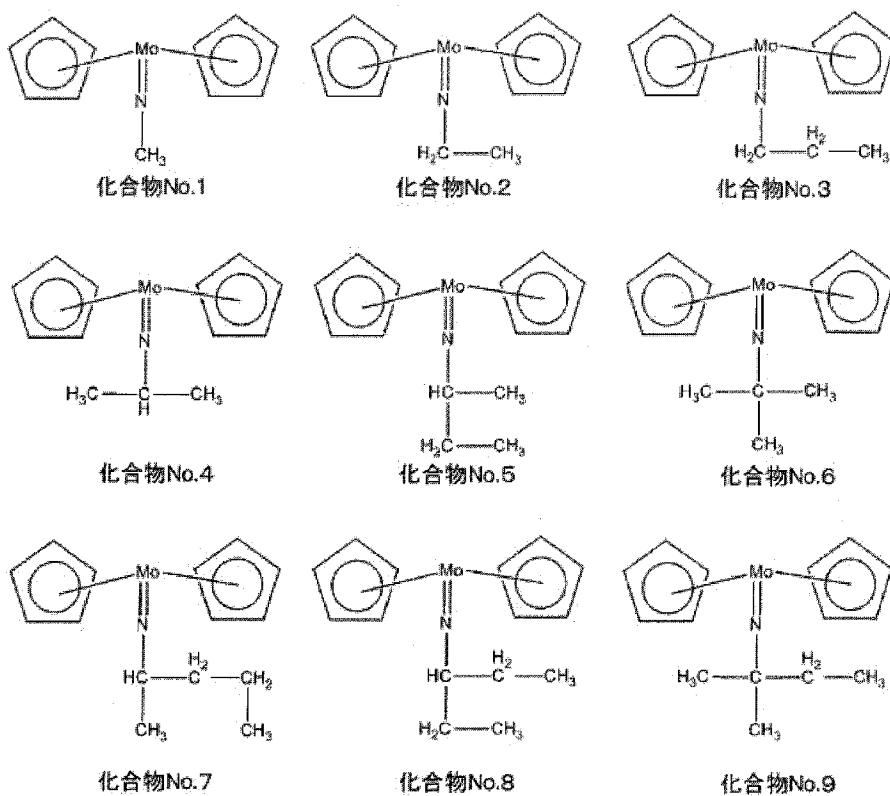
[0017] 以下、本発明のモリブデンを含有する薄膜の製造方法をその好ましい実施形態について詳細に説明する。

[0018] 本発明の上記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^{10}$ で表される炭素数1～5の直鎖若しくは分岐状アルキル基としては例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、ペンチル、第二ペンチル、第三ペンチル、イソペンチル、ネオペンチルが挙げられ、 R^{11} で表される炭素数1～8の直鎖若しくは分岐状アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、ペンチル、第二ペンチル、第三ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、シクロヘキシル

、1-メチルシクロヘキシル、ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

[0019] このような基を有するモリブデンイミド化合物の具体例としては、例えば下記に示す化合物No. 1～63が挙げられる。ただし、本発明は以下の例示化合物により何ら限定されるものではない。

[0020] [化3]

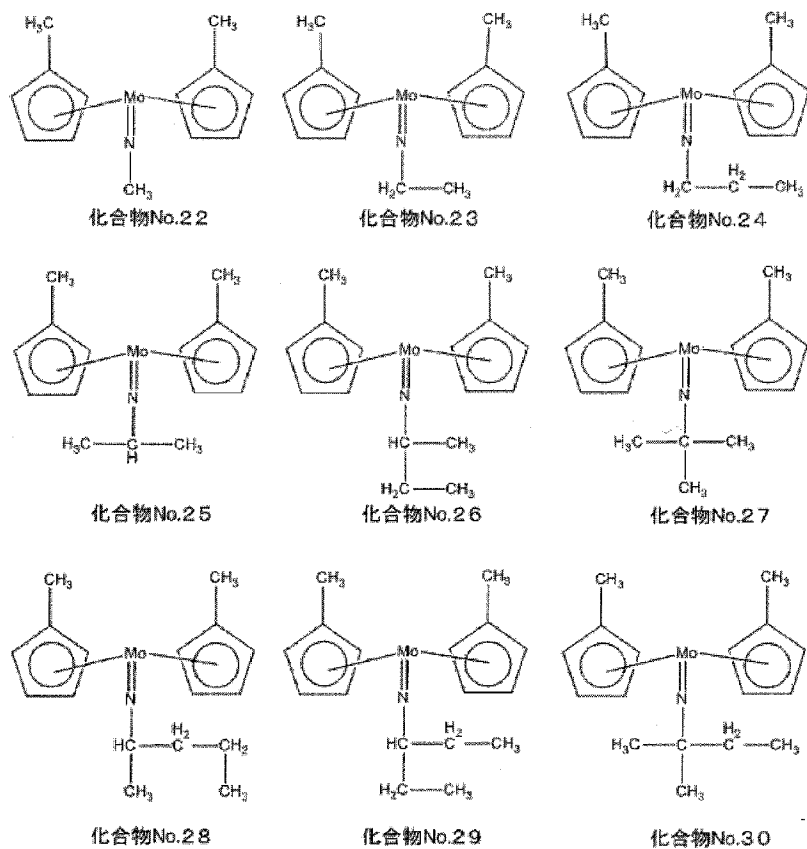


[0021]

化合物No.10	化合物No.11	化合物No.12
化合物No.13	化合物No.14	化合物No.15
化合物No.16	化合物No.17	化合物No.18
化合物No.19	化合物No.20	化合物No.21

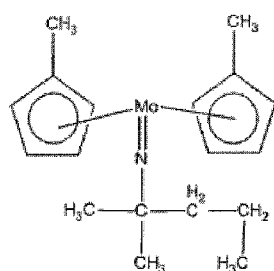
[0022]

[化5]

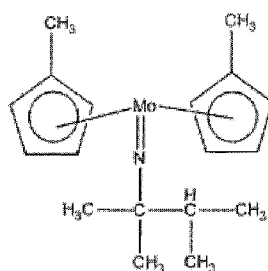


[0023]

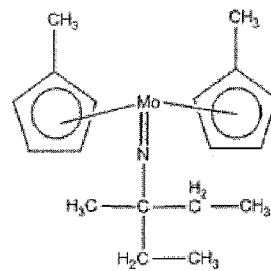
[化6]



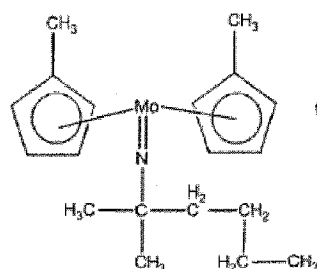
化合物No.31



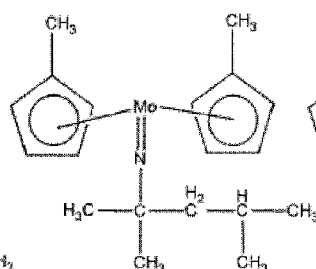
化合物No.32



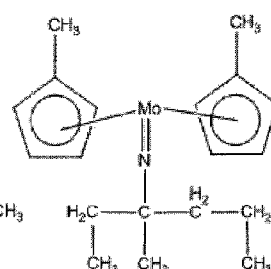
化合物No.33



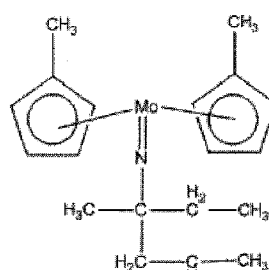
化合物No.34



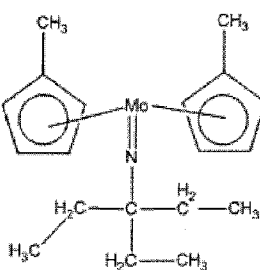
化合物No.35



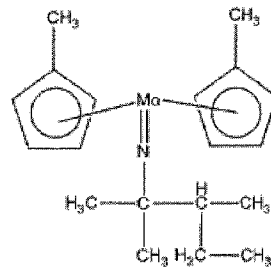
化合物No.36



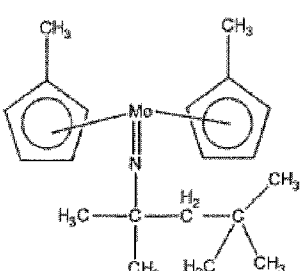
化合物No.37



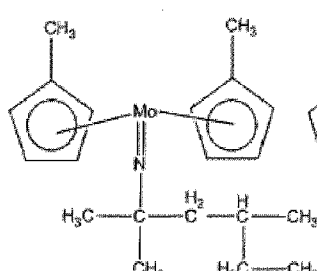
化合物No.38



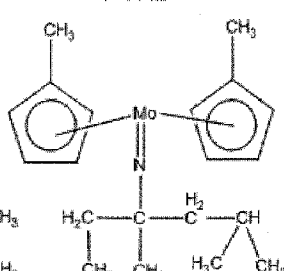
化合物No.39



化合物No.40



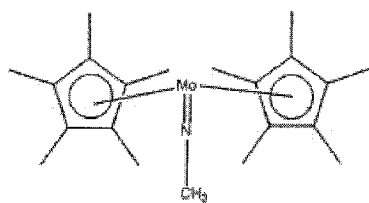
化合物No.41



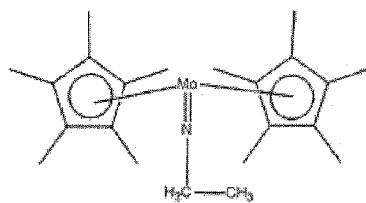
化合物No.42

[0024]

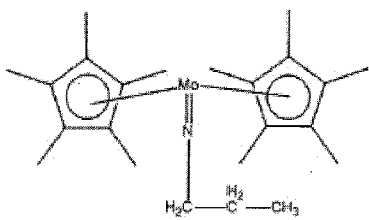
[化7]



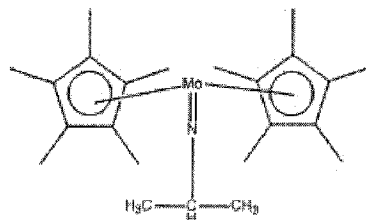
化合物No.43



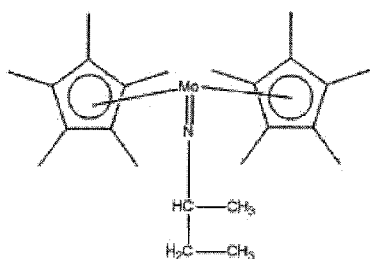
化合物No.44



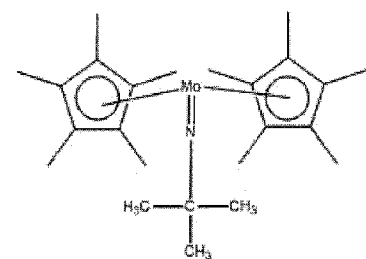
化合物No.45



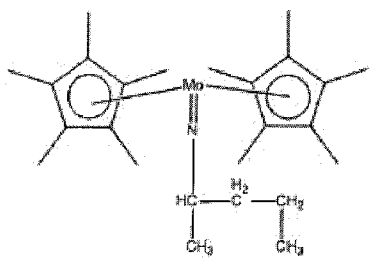
化合物No.46



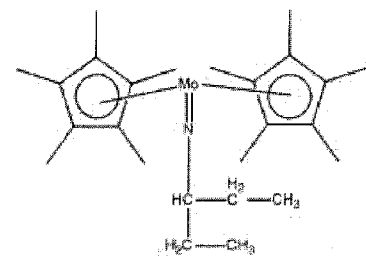
化合物No.47



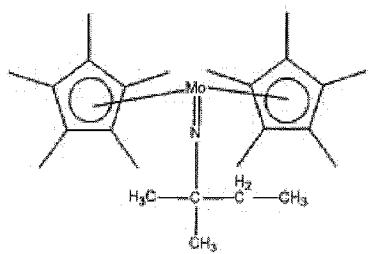
化合物No.48



化合物No.49



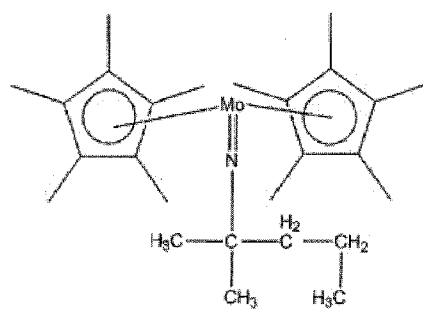
化合物No.50



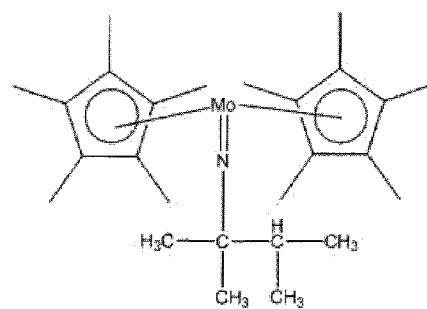
化合物No.51

[0025]

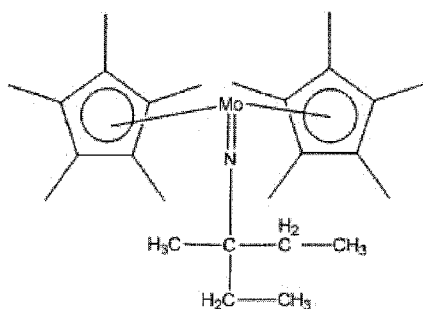
[化8]



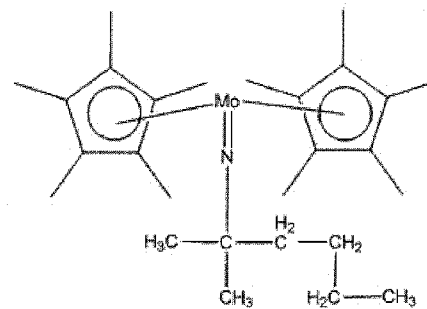
化合物No.52



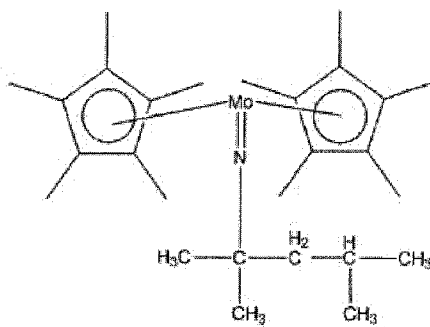
化合物No.53



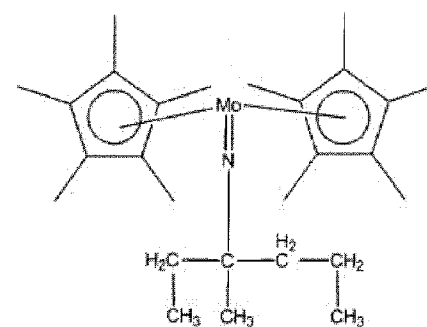
化合物No.54



化合物No.55



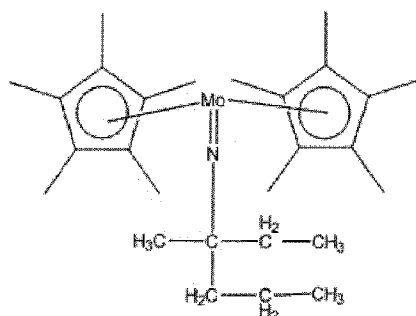
化合物No.56



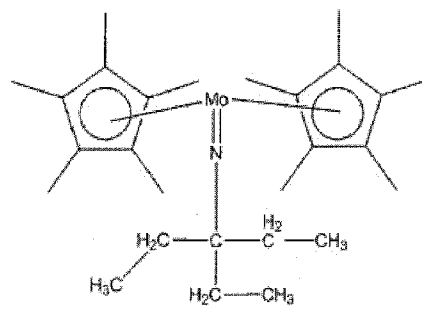
化合物No.57

[0026]

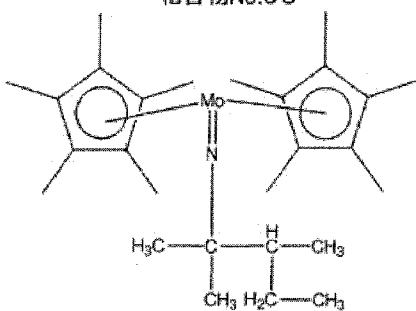
[化9]



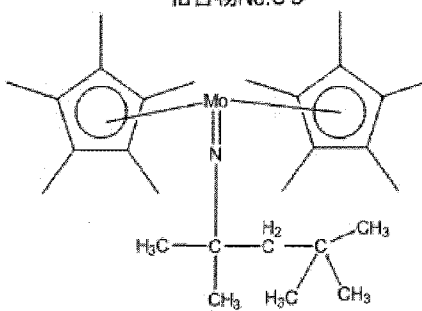
化合物No.58



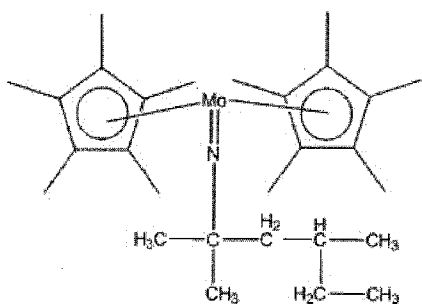
化合物No.59



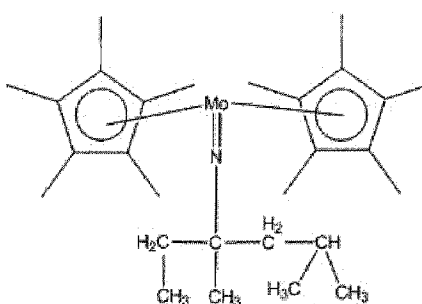
化合物No.60



化合物No.61



化合物No.62



化合物No.63

[0027] 本発明のモリブデンを含有する薄膜の製造方法に用いられるモリブデンイミド化合物において、上記一般式 (I) の $R^1 \sim R^{10}$ は、化合物の融点が低く、蒸気圧が大きいものが好ましく、具体的には $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子又はメチル基であることが好ましく、 $R^1 \sim R^{10}$ が全て水素原子であるものや、 $R^1 \sim R^5$ のうち1つがメチル基であり、さらに $R^6 \sim R^{10}$ のうち1つがメチル基であるものは蒸気圧が大きいことから特に好ましい。 R^{11} は3級アルキル基であると融点が低いことから好ましく、中でも第三ブチル基、第三ペンチル基又は1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基が好ましい。 R^{11} が第三ペンチル基又は1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基であるものは、特に融点が低いことから特

に好ましい。

[0028] 本発明の薄膜形成用原料とは、上記説明のモリブデンイミド化合物を、モリブデンを含有する薄膜製造用のプレカーサとしたものであり、プロセスによって形態が異なる。一般式（１）で表されるモリブデンイミド化合物は、その物性から化学気相成長法用原料として特に有用である。

[0029] 本発明の薄膜形成用原料が化学気相成長法用原料である場合、その形態は使用される化学気相成長法の輸送供給方法等の手法により適宜選択されるものである。

[0030] 上記の輸送供給方法としては、化学気相成長用原料を原料容器中で加熱及び／又は減圧することにより気化させ、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堆積反応部へと導入する気体輸送法、化学気相成長用原料を液体又は溶液の状態で気化室まで輸送し、気化室で加熱及び／又は減圧することにより気化させて、堆積反応部へと導入する液体輸送法がある。気体輸送法の場合は、上記一般式（１）で表されるモリブデンイミド化合物そのものが化学気相成長用原料となり、液体輸送法の場合は、上記一般式（１）で表されるモリブデンイミド化合物そのもの又は該化合物を有機溶剤に溶かした溶液が化学気相成長用原料となる。

[0031] また、多成分系の化学気相成長法においては、化学気相成長用原料を各成分独立で気化、供給する方法（以下、シングルソース法と記載することもある）と、多成分原料を予め所望の組成で混合した混合原料を気化、供給する方法（以下、カクテルソース法と記載することもある）がある。カクテルソース法の場合、上記一般式（１）で表されるモリブデンイミド化合物と他のプレカーサとの混合物或いは混合溶液が化学気相成長用原料である。

[0032] 上記の化学気相成長用原料に使用する有機溶剤としては、特に制限を受けることはなく周知一般の有機溶剤を用いることが出来る。該有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシエチル等の酢酸エステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコ

ールモノメチルエーテル等のエーテルアルコール類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン類；ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；1-シアノプロパン、1-シアノブタン、1-シアノヘキサン、シアノシクロヘキサン、シアノベンゼン、1, 3-ジシアノプロパン、1, 4-ジシアノブタン、1, 6-ジシアノヘキサン、1, 4-ジシアノシクロヘキサン、1, 4-ジシアノベンゼン等のシアノ基を有する炭化水素類；ピリジン、ルチジンが挙げられ、これらは、溶質の溶解性、使用温度と沸点、引火点の関係等により、単独又は二種類以上混合溶媒として用いられる。これらの有機溶剤を使用する場合、該有機溶剤中における上記一般式（1）で表されるモリブデンイミド化合物及び他のプレカーサの合計量が0.01～2.0モル／リットル、特に0.05～1.0モル／リットルとなるようにするのが好ましい。

[0033] また、多成分系の化学気相成長用原料の場合において、上記モリブデンイミド化合物と共に用いられる他のプレカーサとしては、特に制限を受けず、化学気相成長用原料に用いられている周知一般のプレカーサを用いることができる。

[0034] 上記の他のプレカーサとしては、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及び有機アミン化合物等から選ばれる一種類又は二種類以上の有機配位化合物と珪素や金属との化合物が挙げられる。また、プレカーサの金属種としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、モリ

ブデン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウムが挙げられる。

[0035] 上記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、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、t-アミ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-s-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が挙げられる。

[0036] 上記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、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-ヘキサジオール、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオールが挙げられる。

[0037] 上記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、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 -ジケトン類が挙げられる。

[0038] 上記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、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、s-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、t-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等が挙げられ、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、s-ブチルアミン、t-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。

[0039] 上記の他のプレカーサは、シングルソース法の場合は、熱及び／又は酸化分解の挙動が類似している化合物が好ましく、カクテルソース法の場合は、熱及び／又は酸化分解の挙動が類似していることに加え、混合時に化学反応による変質を起こさないものが好ましい。

[0040] 本発明の化学気相成長用原料には、これを構成する成分以外の不純物金属元素分、不純物塩素などの不純物ハロゲン分、及び不純物有機分が極力含まれないようにする。不純物金属元素分は、元素毎では100ppb以下が好ましく、10ppb以下がより好ましく、総量では、1ppm以下が好ましく、100ppb以下がより好ましい。特に、LSIのゲート絶縁膜、ゲート膜、バリア層として用いる場合は、得られる電薄膜の電気的特性に影響のあるアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、及び、同属元素（クロム、又はタングステン）の含有量を少なくすることが必要である。不純物ハロゲン分は、100ppm以下が好ましく、10ppm以下がより好ましく、1ppm以下がさらに好ましい。不純物有機分は、総量で500ppm以下が好ましく、50ppm以下がより好ましく、10ppm以下がさらに好ましい。また、水分は、化学気相成長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、金属化合物、有機溶剤、及び、求核性試薬については、それぞれの水分の低減のために、使用の際にあらかじめできる限り水分を取り除いた方がよい。金属化合物、有機溶剤及び求核性試薬それぞれの水分量は、10ppm以下が好ましく、1ppm以下がさらに好ましい。

[0041] また、本発明の化学気相成長用原料は、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のが好ましい。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 μ mより大きい粒子の数が液相1ml中に100個以下であることが好ましく、0.2 μ mより大きい粒子の数が液相1ml中に1000個以下であることがより好ましく、0.2 μ mより大きい粒子

の数が液相 1 m l 中に 1 0 0 個以下であることが更に好ましい。

[0042] 本発明のモリブデンを含有する薄膜の製造方法は、上記一般式 (1) で表されるモリブデンイミド化合物を気化させて得たモリブデンイミド化合物を含有するガスと、必要に応じて用いられる他のプレカーサを気化させたガスと反応性ガスを基体上に導入し、次いで、モリブデンイミド化合物、必要に応じて用いられる他のプレカーサを基体上で分解及び／又は反応させて所望の薄膜を基体上に成長、堆積させる化学気相成長用法によるものである。原料の輸送供給方法、堆積方法、製造条件、製造装置等については、特に制限を受けるものではなく、周知一般の条件、方法を用いることができる。

[0043] 上記の必要に応じて用いられる反応性ガスとしては、例えば、酸化性のものとしては酸素、オゾン、二酸化窒素、一酸化窒素、水蒸気、過酸化水素、ギ酸、酢酸、無水酢酸等が挙げられ、還元性のものとしては水素が挙げられ、また、窒化物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、アルキレンジアミン等の有機アミン化合物、ヒドラジン、アンモニア等が挙げられ、これらは 1 種類又は 2 種類以上使用することができる。

[0044] また、上記の輸送供給方法としては、前記に記載の気体輸送法、液体輸送法、シングルソース法、カクテルソース法等が挙げられる。

[0045] また、上記の堆積方法としては、モリブデンイミド化合物（及び他のプレカーサガス）と反応性ガスを熱のみにより反応させ薄膜を堆積させる熱 C V D 法、熱とプラズマを使用するプラズマ C V D 法、熱と光を使用する光 C V D 法、熱、光及びプラズマを使用する光プラズマ C V D 法、C V D 法の堆積反応を素過程に分け、分子レベルで段階的に堆積を行う A L D 法が挙げられる。

[0046] 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、窒化チタン、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；金属ルテニウム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、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。

[0047] また、上記の製造条件としては、反応温度（基体温度）、反応圧力、堆積速度等が挙げられる。反応温度については、上記モリブデンイミド化合物が十分に反応する温度である100℃以上が好ましく100～300℃がより好ましい。また、反応圧力は、熱CVD法、光CVD法、プラズマCVD法の場合、0.01～300Paが好ましい。また、堆積速度は、原料の供給条件（気化温度、気化圧力）、反応温度、反応圧力によりコントロールすることが出来る。堆積速度は、大きいと得られる薄膜の特性が悪化する場合があり、小さいと生産性に問題を生じる場合があるので、0.2～40.0nm/分が好ましく、4.0～25.0nm/分がより好ましい。また、ALD法の場合は、所望の膜厚が得られるようにサイクルの回数でコントロールされる。

[0048] 例えば、酸化モリブデン薄膜をALD法により形成する場合は、前記の輸送供給方法により、薄膜形成用原料を気化させて蒸気となし、該蒸気を基体上に（具体的には基体が設置された堆積反応部内に）導入する原料導入工程を行う。次いで、堆積反応部に導入したモリブデンイミド化合物により、基体上に前駆体薄膜を成膜させる（前駆体薄膜成膜工程）。このときに、基体を加熱するか、堆積反応部を加熱して、熱を加えてもよい。この工程で成膜される前駆体薄膜は、モリブデンイミド薄膜、又は、モリブデンイミド化合物の一部が分解及び／又は反応して生成した薄膜であり、目的の酸化モリブデン薄膜とは異なる組成を有する。本工程が行われる温度は、室温～500℃が好ましく、100～300℃がより好ましい。

[0049] 次に、堆積反応部から、未反応のモリブデンイミド化合物ガスや副生したガスを排気する（排気工程）。未反応のモリブデンイミド化合物ガスや副生したガスは、堆積反応部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される必要はない。排気方法としては、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスにより系内をパージする方法、系内を減圧することで排気す

る方法、これらを組み合わせた方法などが挙げられる。減圧する場合の減圧度は、 $0.01 \sim 300 \text{ Pa}$ が好ましく、 $0.1 \sim 100 \text{ Pa}$ がより好ましい。

[0050] 次に、堆積反応部に酸化性ガスを導入し、該酸化性ガス、酸化性ガス及び熱の作用により、先の前駆体薄膜成膜工程で得た前駆体薄膜から酸化モリブデン薄膜を形成する（酸化モリブデン薄膜形成工程）。本工程において熱を作用させる場合の温度は、室温～ 500°C が好ましく、 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。一般式（I）で表されるモリブデンイミド化合物は、酸化性ガスとの反応性が良好であり、酸化モリブデン薄膜を得ることができる。

[0051] 上記の原料導入工程、前駆体薄膜成膜工程、排気工程、及び、酸化モリブデン薄膜形成工程からなる一連の操作による薄膜堆積を1サイクルとし、このサイクルを必要な膜厚の薄膜が得られるまで複数回繰り返してもよい。この場合、1サイクル行った後、上記排気工程と同様にして、堆積反応部から未反応のモリブデンイミド化合物ガス及び酸化性ガス、さらに副成したガスを排気した後、次の1サイクルを行うことが好ましい。

[0052] また、酸化モリブデン薄膜のALD法による形成においては、プラズマ、光、電圧などのエネルギーを印加してもよい。これらのエネルギーを印加する時期は、特には限定されず、例えば、原料導入工程におけるモリブデンイミド化合物ガス導入時、前駆体薄膜成膜工程又は酸化モリブデン薄膜形成工程における加温時、排気工程における系内の排気時、酸化モリブデン薄膜形成工程における酸化性ガス導入時でもよく、上記の各工程の間でもよい。

[0053] 本発明の薄膜形成方法においては、薄膜堆積の後に、より良好な膜質を得るために不活性雰囲気下、酸化性ガス若しくは還元性ガス雰囲気下でアニール処理を行ってもよく、段差埋め込みが必要な場合には、リフロー工程を設けてもよい。この場合の温度は、 $400 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 、特に $500 \sim 800^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

[0054] 本発明の薄膜形成用原料を用いて薄膜を製造する装置は、周知な化学気相成長法用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のよう

なプレカーサをバブリング供給で行うことのできる装置や、図2のように気化室を有する装置が挙げられる。また、図3、図4のように反応性ガス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。図1、図2、図3、図4のような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。上記の堆積反応部は、図1～図4における成膜チャンバーに相当する。

[0055] 本発明の化学気相成長用原料を使用して形成製造されるモリブデンを含有する薄膜としては、例えば金属モリブデン、窒化モリブデン、二酸化モリブデン、三酸化モリブデン、モリブデン－ナトリウム系複合酸化物、モリブデン－カルシウム系複合酸化物、モリブデン－ビスマス系複合酸化物、モリブデン－ニオブ系複合酸化物、モリブデン－亜鉛系複合酸化物、モリブデン－ケイ素系複合酸化物、モリブデン－セリウム系複合酸化物等が挙げられ、これらの用途としては電極、バリア膜のような電子部品部材の他に、触媒、触媒用原料、金属用原料、金属表面処理剤、セラミックス添加剤、焼結金属添加剤、難燃剤、減煙剤、不凍液用原料、無機顔料用発色剤、塩基性染料媒染剤、防錆剤原料、農業用微量肥料、窯業用副原料が挙げられる。

[0056] 本発明の上記一般式（I）で表されるモリブデンイミド化合物は、その製造方法により特に制限されることはなく、周知の反応を応用して製造される。製造方法としては、該当するイミド化合物を用いた周知一般の金属イミド化合物の合成方法を応用すればよい。例えば、対応する構造のアルキルイミドハロゲン化オキソモリブデン化合物に、必要に応じてトリフェニルホスフィンとを反応させ、さらに対応する構造のシクロペンタジエン化合物誘導体を反応させる方法が挙げられる。

[0057] 本発明の新規モリブデンイミド化合物は、上記一般式（II）で表される化合物である。本発明の新規モリブデンイミド化合物は、融点が低く、蒸気圧が高いことからCVD法等の気化工程を有する薄膜製造方法のプレカーサとして特に好適な化合物である。

[0058] 本発明の上記一般式（II）において、 $R^{12} \sim R^{21}$ は水素原子又は炭素数1～

5の直鎖若しくは分岐状アルキル基を表す。該炭素数1～5の直鎖若しくは分岐状アルキル基としては例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、ペンチル、第二ペンチル、第三ペンチル、イソペンチル、ネオペンチルが挙げられる。上記一般式(II)の $R^{12} \sim R^{21}$ は、化合物の融点が低く、蒸気圧が大きいものが好ましく、具体的には $R^{12} \sim R^{21}$ は水素原子又はメチル基であることが好ましく、 $R^{12} \sim R^{21}$ が全て水素原子であるものや、 $R^{12} \sim R^{16}$ のうち1つがメチル基であり、さらに $R^{17} \sim R^{21}$ のうち1つがメチル基であるものは蒸気圧が大きいことから特に好ましい。また、本発明の上記一般式(II)において、 R^{22} 、 R^{23} は各々メチル基又はエチル基を表し、選択される基によって R^{22} 及び R^{23} が結合している炭素が光学活性を有する場合があるが、特にR体、S体により区別されるものではなく、そのどちらでもよく、R体とS体が混合物でもよい。ラセミ体は、製造コストが安価である。 R^{22} 、 R^{23} のうち少なくとも一方はメチル基である場合は、蒸気圧が高く好ましい。また、本発明の上記一般式(II)において、 R^{24} で表される炭素数2～5の直鎖若しくは分岐状アルキル基としては例えば、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、ペンチル、第二ペンチル、第三ペンチル、イソペンチル、ネオペンチルが挙げられる。本発明の上記一般式(II)において、 $R^{12} \sim R^{21}$ が水素原子であり、 R^{22} 、 R^{23} がメチル基であり、 R^{24} がエチル又はネオペンチルである化合物や、 $R^{12} \sim R^{16}$ のうち1つがメチル基であり、 $R^{17} \sim R^{21}$ のうち1つがメチル基であり、 R^{22} 、 R^{23} がメチル基であり、 R^{24} がエチル又はネオペンチルである化合物は融点が低く、蒸気圧が大きいことから好ましく、なかでも、 $R^{12} \sim R^{21}$ が水素原子であり、 R^{22} 、 R^{23} がメチル基であり、 R^{24} がネオペンチルである化合物や、 $R^{12} \sim R^{16}$ のうち1つがメチル基であり、 $R^{17} \sim R^{21}$ のうち1つがメチル基であり、 R^{22} 、 R^{23} がメチル基であり、 R^{24} がエチル又はネオペンチルである化合物は非常に融点が低いことから特に好ましい。

[0059] 本発明の上記一般式(II)で表される化合物の具体例としては、例えば、上記化合物No. 9、19、30及び40等が挙げられる。ただし、本発明

は上記の例示化合物により何ら限定されるものではない。

[0060] 本発明の上記一般式 (II) で表されるモリブデンイミド化合物は、その製造方法により特に制限されることはなく、周知の反応を応用して製造される。製造方法としては、該当するイミド化合物を用いた周知一般の金属イミド化合物の合成方法を応用すればよい。例えば、対応する構造のアルキルイミドハロゲン化オキソモリブデン化合物に必要な応じてトリフェニルホスフィンと反応させ、さらに対応する構造のシクロペンタジエン化合物誘導体を反応させる方法が挙げられる。

実施例

[0061] 以下、製造例、評価例、実施例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例等によって何ら制限を受けるものではない。

[0062] [製造例 1] 化合物 No. 6 の合成及び分析

乾燥アルゴンガス雰囲気下で、500 mL 反応フラスコに *t*-ブチルイミド-ジクロロオキソモリブデンのテトラヒドロフラン 30.7 質量% 溶液 81.4 g (0.07 モル) にトリフェニルホスフィンのテトラヒドロフラン溶液 26.9 質量% 溶液 76.9 g (0.08 モル) を加え室温で 16 時間反応させた。このモリブデン溶液へ、シクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液 (0.18 モル) を滴下した後、還流を 6 時間行った。溶媒を減圧留去により濃縮し、ヘキサンを加え還流を 3 時間行い、室温まで温度を下げ、G4 ボールフィルターで濾過を行った。この濾液を減圧留去により濃縮し、120°C、40 Pa で昇華することにより粗製物を得た後、ヘキサンに溶解させた溶液を -30°C に冷却し、再結晶することで化合物 No. 6 を得た。得られた暗赤紫固体について、以下の分析を行った。

[0063] (分析値)

(1) 元素分析 (金属分析: ICP-AES)

モリブデン; 31.97 質量% (理論値 32.28%)、C: 56.2 質量%、H: 6.7 質量%、N: 4.9 質量% (理論値; C: 56.6

%、H : 6.4%、N : 4.7%)

(2) $^1\text{H-NMR}$ (溶媒 : 重ベンゼン) (ケミカルシフト : 多重度 : H数)

(1.04 : s : 9) (5.12 : s : 10)

(3) TG-DTA

(Ar 100 ml/min、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 昇温、サンプル量 9.177 mg)

50質量%減少温度 219°C

[0064] [製造例2] 化合物No. 27の合成及び分析

乾燥アルゴンガス雰囲気下で、500 mL 反応フラスコに *t*-ブチルイミドジクロロオキソモリブデンのテトラヒドロフラン 36.2質量%溶液 138.83 g (0.15 モル) にトリフェニルホスフィン 0.03 モルを加え室温で16時間反応させた。このモリブデン溶液へメチルシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液 (0.32 モル) を滴下した後、還流を6時間行った。溶媒を減圧留去により濃縮し、ヘキサンを加え還流を15分間行い室温まで温度を下げ、セライト 11.5 g を加え、 $0.5\ \mu\text{m}$ フィルターで濾過を行った。この濾液を減圧留去により濃縮し、減圧蒸留により $40\ \text{Pa}$ 、塔頂温度 $116\sim 119^\circ\text{C}$ のフラクションを分取することで化合物No. 27を得た。得られた暗赤紫色固体について、以下の分析を行った。

[0065] (分析値)

(1) 元素分析 (金属分析 : ICP-AES)

モリブデン ; 38.8質量% (理論値 29.49%)、C : 58.6質量%、H : 6.7質量%、N : 4.5質量% (理論値 ; C : 59.1%、H : 7.1%、N : 4.3%)

(2) $^1\text{H-NMR}$ (溶媒 : 重ベンゼン) (ケミカルシフト : 多重度 : H数)

(1.10 : s : 9) (1.91 : s : 6) (4.82 : t : 4) (5.23 : t : 4)

(3) TG-DTA

(Ar 100 ml/min、10°C/min昇温、サンプル量10.314 mg)

50質量%減少温度222°C

[0066] [実施例1] 化合物No. 19の合成及び分析

乾燥アルゴンガス雰囲気下で、500 mL反応フラスコに1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルイミド-ジクロロオキシモリブデンのテトラヒドロフラン38.0質量%溶液158.1 g (0.15モル)にトリフェニルホスフィン0.03モルを加え、室温で20時間反応させた。このモリブデン溶液にシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液(0.32モル)を滴下した後、還流を6時間行った。溶媒を減圧留去により濃縮し、ヘキサン及びセライトを加え、0.5 µmフィルターで濾過を行った。この濾液を減圧留去により濃縮し、減圧蒸留により45 Pa、塔頂温度136°Cのフラクションを分取することで化合物No. 19を得た。得られた暗赤紫液体について、以下の分析を行った。

[0067] (分析値)

(1) 元素分析 (金属分析: ICP-AES)

モリブデン; 26.1質量% (理論値27.15%)、C: 60.7質量%、H: 7.2質量%、N: 3.8質量% (理論値; C: 61.2%、H: 7.7%、N: 4.0%)

(2) ¹H-NMR (溶媒: 重ベンゼン) (ケミカルシフト: 多重度: H数)

(1.02: s: 9) (1.10: s: 6) (1.39: s: 2) (5.12: s: 10)

(3) TG-DTA

(Ar 100 ml/min、10°C/min昇温、サンプル量10.411 mg)

50質量%減少温度251°C

[0068] [実施例2] 化合物No. 30の合成及び分析

乾燥アルゴンガス雰囲気下で、500 mL反応フラスコにt-アミルイミ

ドージクロロオキシモリブデンのテトラヒドロフラン 39.6 質量% 溶液 75.76 g (0.08 モル) にメチルシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液 (0.18 モル) を滴下した後、還流を 6 時間行った。溶媒を減圧留去により濃縮し、ヘキサンを加え還流を 2 時間行い室温まで温度を下げ、0.5 μ m フィルターで濾過を行った。この濾液を減圧留去により濃縮し、減圧蒸留により 40 Pa、塔頂温度 118~121°C のフラクションを分取することで化合物 No. 30 を得た。得られた暗赤紫液体について、以下の分析を行った。

[0069] (分析値)

(1) 元素分析 (金属分析: ICP-AES)

モリブデン; 28.7 質量% (理論値 28.27%)、C: 60.7 質量%、H: 7.2 質量%、N: 4.3 質量% (理論値; C: 60.2%、H: 7.4%、N: 4.1%)

(2) $^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重ベンゼン) (ケミカルシフト: 多重度: H 数)

(0.93: t: 3) (1.03: s: 6) (1.32: q: 2) (1.92: s: 6) (4.76: t: 4) (5.25: t: 4)

(3) TG-DTA

(Ar 100 ml/min、10°C/min 昇温、サンプル量 10.932 mg)

50 質量% 減少温度 236°C

[0070] [実施例 3] 化合物 No. 40 の合成及び分析

乾燥アルゴンガス雰囲気下で、500 mL 反応フラスコに 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルイミドドージクロロオキシモリブデン 0.062 モルにテトラヒドロフラン 0.625 モルにトリフェニルホスフィン 0.01 モルを加え、室温で 20 時間反応させた。このモリブデン溶液にメチルシクロペンタジエニルナトリウムのテトラヒドロフラン溶液 (0.131 モル) を滴下した後、還流を 6 時間行った。溶媒を減圧留去により濃縮し、ヘキサン及びセライトを加え、0.5 μ m フィルターで濾過を行った。この濾液を減圧

留去により濃縮し、減圧蒸留により 33 Pa、塔頂温度 142℃ のフラクションを分取することで化合物 No. 40 を得た。得られた暗赤紫液体について、以下の分析を行った。

[0071] (分析値)

(1) 元素分析 (金属分析: ICP-AES)

モリブデン; 24.7 質量% (理論値 25.154%)、C: 62.5 質量%、H: 8.4 質量%、N: 3.8 質量% (理論値; C: 63.0%、H: 8.2%、N: 3.7%)

(2) $^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重ベンゼン) (ケミカルシフト: 多重度: H 数)

(1.03: s: 9) (1.15: s: 6) (1.46: s: 2) (1.93: s: 6) (4.75: t: 4) (5.29: t: 4)

(3) TG-DTA

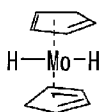
(Ar 100 ml/min、10℃/min 昇温、サンプル量 11.349 mg)

50 質量% 減少温度 259℃

[0072] [評価例 1] モリブデン化合物の物性評価

化合物 No. 6、19、27、30、40 及び以下に示す比較化合物 1 について、目視によって常圧 20℃ における化合物の状態を観察し、固体化合物については DSC 測定装置を用いて融点を測定し、さらに TG-DTA (常圧、Ar 流量: 100 ml/min、昇温: 10℃/min) を測定することによって、50 質量% 減少時の温度 (以下、50% T と略す場合がある。) 及び 400℃ まで加熱した際に減少した質量% (以下、400 wt と略す場合がある。) を測定した。結果を表 1 に示す。

[0073] [化10]



比較化合物 1

[0074] [表1]

	化合物	状態	融点 /℃	50%T /℃	400wt / 質量%
比較例1	比較化合物1	固体	180 ^{※1}	210	59.2
評価例1-1	化合物No. 6	固体	145	220	99.0<
評価例1-2	化合物No. 27	固体	30	220	97.0<
評価例1-3	化合物No. 30	液体	<20	235	93.0<
評価例1-4	化合物No. 19	液体	<20	250	99.2<
評価例1-5	化合物No. 40	液体	<20	255	83.1<

※1 液体にならず、固体のまま分解してしまった。

[0075] 表1の結果により、評価例1-1～1-5は比較例1よりも融点が大幅に下がっており、特に1-3～1-5は20℃未満の条件下で液体の化合物であることがわかった。融点が低い化合物は安定的に液体状態で原料を供給することが容易であることから、気相化学成長法用原料として優位である。また、50%Tについて評価例1-1～1-5は比較例1と比較すると、大きな差は無く、蒸気圧はほぼ同等であることがわかった。また、比較例1は400℃に加熱した際に熱分解してしまい大量の残分が発生してしまうことに対して、評価例1-1～1-5は、400℃まで加熱した際に熱分解によって発生する残分が非常に少ないということがわかった。

[0076] [実施例4] 酸化モリブデン薄膜の製造

化合物No. 19を化学気相成長用原料とし、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モリブデン薄膜を製造した。得られた薄膜について、X線反射率法による膜厚測定及びX線光電子分光法による薄膜組成の確認を行ったところ、膜厚は1.5nmであり、膜組成は酸化モリブデン (MoO_x : $x=2\sim3$) であり、炭素含有量は検出下限である0.1atom%よりも少なかった。1サイクル当たりに得られる膜厚は、0.03nmであった。

(条件)

反応温度 (基体温度) ; 280℃、反応性ガス ; オゾンガス

(工程)

下記(1)～(4)からなる一連の工程を1サイクルとして、50サイクル繰り返した。

(1) 原料容器温度：90℃、原料容器内圧力70Paの条件で気化させた化学気相成長用原料の蒸気を導入し、系圧力100Paで10秒間堆積させる。

(2) 15秒間のアルゴンパージにより、未反応原料を除去する。

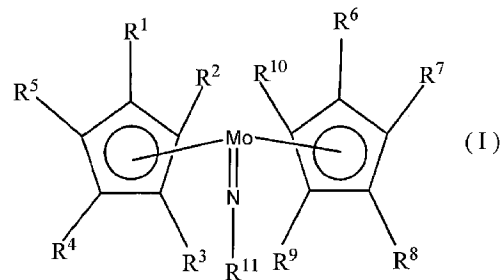
(3) 反応性ガスを導入し、系圧力100Paで10秒間反応させる。

(4) 15秒間のアルゴンパージにより、未反応原料を除去する。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（I）で表されるモリブデンイミド化合物を含有してなる薄膜形成用原料を気化させて得たモリブデンイミド化合物を含有する蒸気を基体上に導入し、これを分解及び／又は化学反応させて基体上にモリブデンを含有する薄膜を形成する薄膜の製造方法。

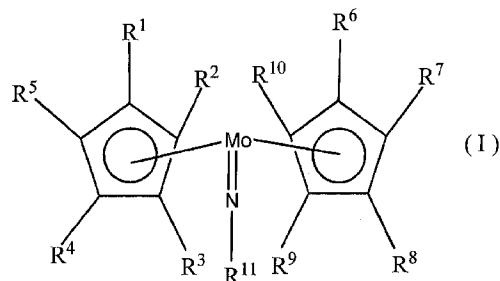
[化1]



（式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子又は炭素数1～5の直鎖若しくは分岐状アルキル基を表し、 R^{11} は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐状アルキル基を表す。）

[請求項2] 請求項1に記載の薄膜の製造方法に使用する下記一般式（I）で表されるモリブデンイミド化合物を含有してなる薄膜形成用原料。

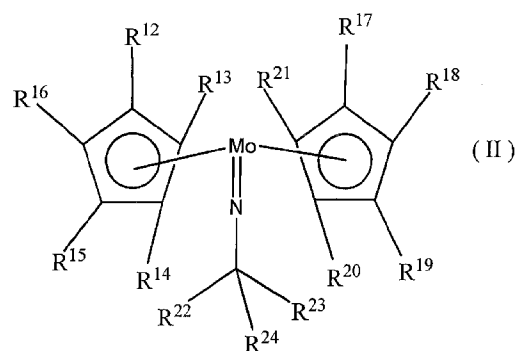
[化2]



（式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子又は炭素数1～5の直鎖若しくは分岐状アルキル基を表し、 R^{11} は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐状アルキル基を表す。）

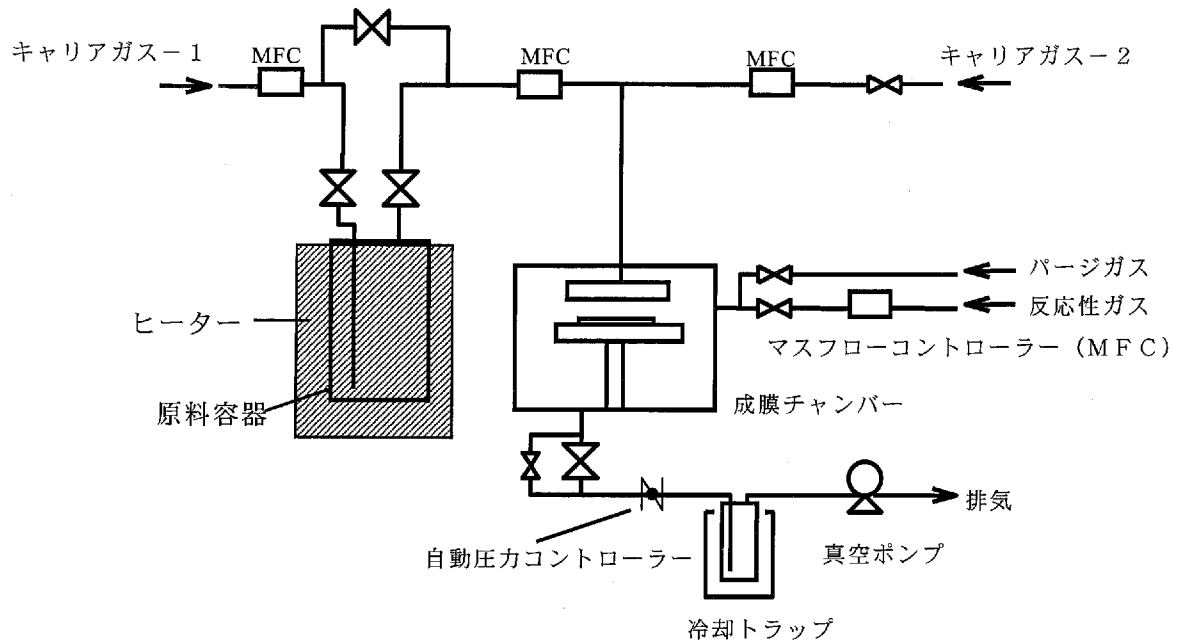
[請求項3] 下記一般式（II）で表されるモリブデンイミド化合物。

[化3]

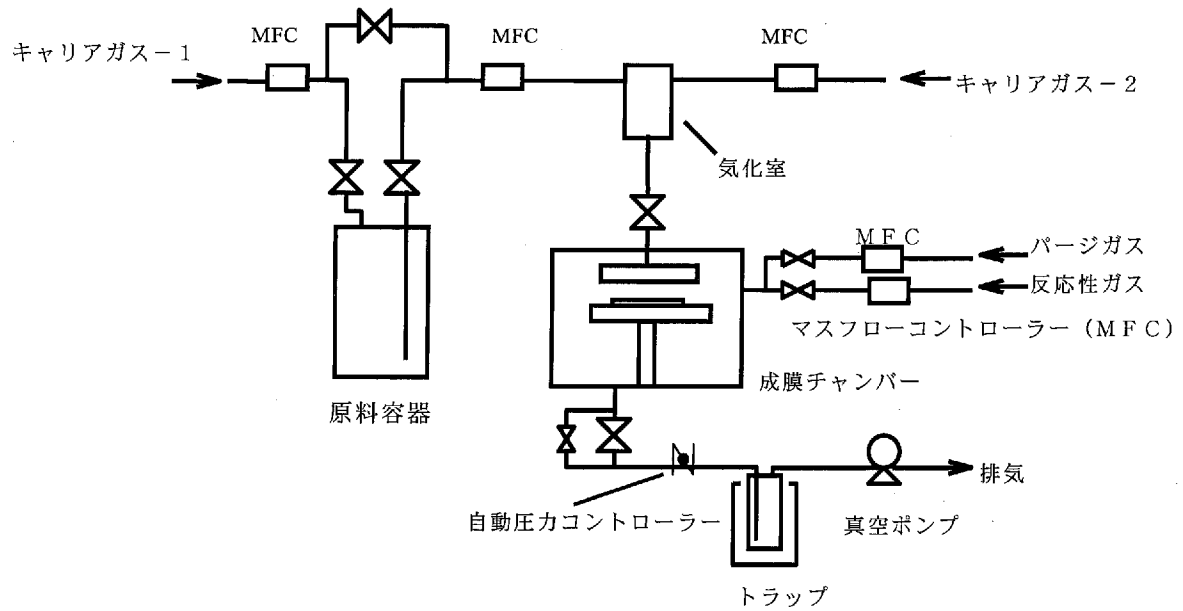


(式中、 $R^{12} \sim R^{21}$ は水素原子又は炭素数1～5の直鎖若しくは分岐状アルキル基を表し、 R^{22} 、 R^{23} は各々メチル基又はエチル基を表し、 R^{24} は炭素数2～5の直鎖若しくは分岐状アルキル基を表す。)

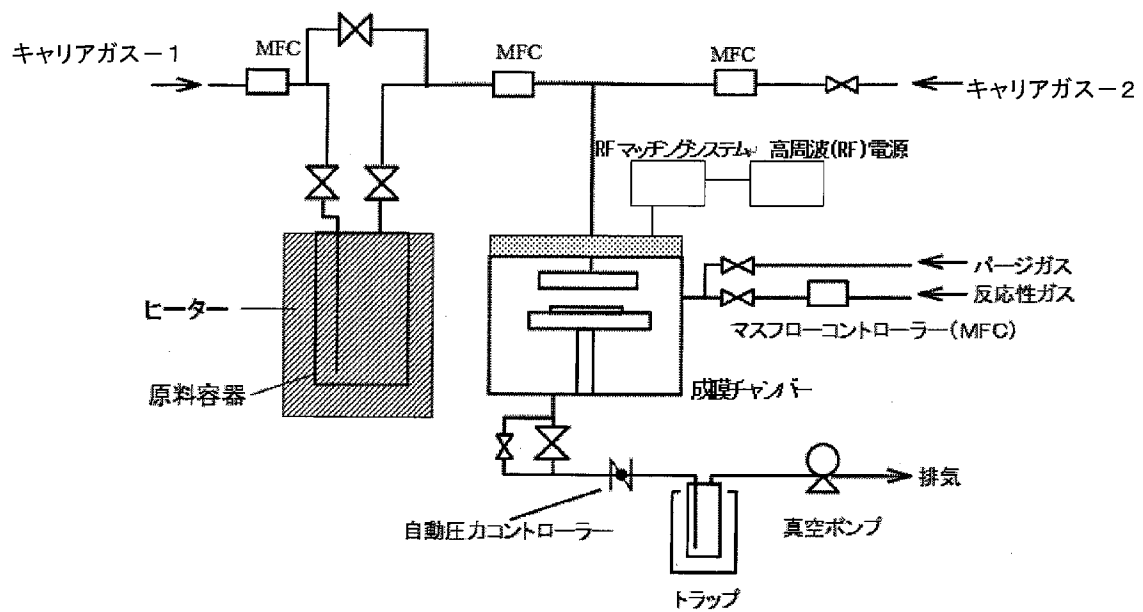
[図1]



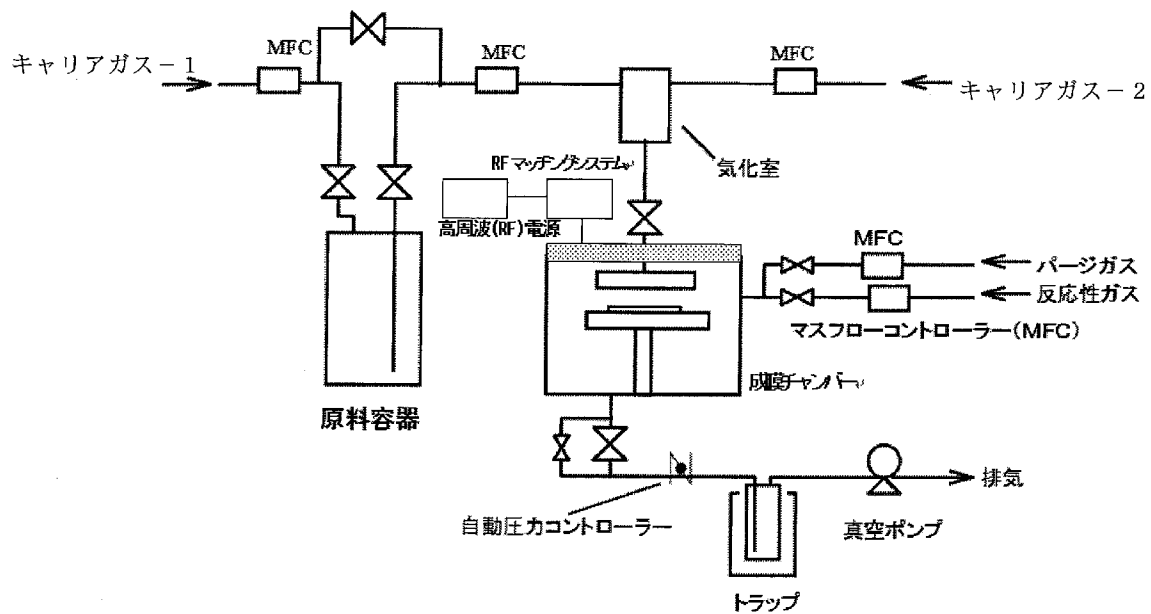
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/40(2006.01)i, C07F17/00(2006.01)i, C07F11/00(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)

C23C16/40, C07F17/00, C07F11/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Malcolm L.H. Green, etc., Bis(η-	2
Y	cyclopentadienyl)imidomolybdenum Compounds,	3
A	J Chem Soc Dalton Trans, 1995.01.21, No.2,	1
	155-162	
X	Jennifer C. Green, etc., Bis(η-	2
Y	cyclopentadienyl)-molybdenum and-tungsten	3
A	limido Complexes: X-Ray Structures of	1
	[Mo(η-C ₅ H ₅) ₂ (NBu ^t)] and [Mo(η-C ₅ H ₄ Me) ₂ (NBu ^t)Me] I,	
	J Chem Soc Chem Commun, 1992.09.15, No.18,	
	1361-1365	
X	Mohammad S. Askari and Xavier Ottenwaelder,	2
Y	Oxygen-atom transfer to a nucleophilic	3
A	molybdenum complex, Dalton Trans, 2010.03.14,	1
	Vol.39 No.10, 2644-2650	

☒ 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
26 November, 2013 (26.11.13)

Date of mailing of the international search report
10 December, 2013 (10.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077889

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-342732 A (Mitsubishi Materials Corp.), 03 December 2003 (03.12.2003), claim 1; paragraphs [0011] to [0017] (Family: none)	3
A	JP 60-125372 A (Fujitsu Ltd.), 04 July 1985 (04.07.1985), page 3, upper left column, line 18 to lower left column, line 9 (Family: none)	1-3
A	JP 2006-097100 A (Tri-Chemical Lab., Inc.), 13 April 2006 (13.04.2006), paragraphs [0032] to [0052]; fig. 1 & US 2006/0068100 A1 & KR 10-2006-0029122 A	1-3
E,A	JP 2012-246531 A (ADEKA Corp.), 13 December 2012 (13.12.2012), claims 1 to 4; paragraphs [0001] to [0075]; fig. 1 to 3 & WO 2012/165124 A1 & TW 201307362 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C16/40(2006.01)i, C07F17/00(2006.01)i, C07F11/00(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（I P C））

Int.Cl. C23C16/40, C07F17/00, C07F11/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

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	Malcolm L.H. Green, etc.,	2
Y	Bis(η -cyclopentadienyl)imidomolybdenum Compounds, J Chem Soc	3
A	Dalton Trans, 1995.01.21, No.2, 155-162	1
X	Jennifer C. Green, etc., Bis(η -cyclopentadienyl)-molybdenum	2
Y	and-tungsten limido Complexes: X-Ray Structures of	3
A	[Mo(η -C ₅ H ₅) ₂ (NBu ^t)] and [Mo(η -C ₅ H ₄ Me) ₂ (NBu ^t)Me]I, J Chem Soc Chem Commun, 1992.09.15, No.18, 1361-1365	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

2 6 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

塩谷 領大

4 G

4 6 6 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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 Y A	Mohammad S. Askari and Xavier Ottenwaelder, Oxygen-atom transfer to a nucleophilic molybdenum complex, Dalton Trans, 2010.03.14, Vol.39 No.10, 2644-2650	2 3 1
Y	JP 2003-342732 A (三菱マテリアル株式会社) 2003.12.03, 請求項1, 段落0011-0017 (ファミリーなし)	3
A	JP 60-125372 A (富士通株式会社) 1985.07.04, 第3頁左上欄第18行-左下欄第9行 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 2006-097100 A (株式会社トリケミカル研究所) 2006.04.13, 段落0032-0052, 図1 & US 2006/0068100 A1 & KR 10-2006-0029122 A	1 - 3
E, A	JP 2012-246531 A (株式会社ADEKA) 2012.12.13, 請求項1-4, 段落0001-0075, 図1-3 & WO 2012/165124 A1 & TW 201307362 A	1 - 3