(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-500345
(P2025-500345A)
(43)公表日　令和7年1月9日(2025.1.9)

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
Ｃ２３Ｃ　16/18　(2006.01)		Ｃ２３Ｃ	16/18	４Ｋ０３０
Ｃ２３Ｃ　16/455(2006.01)		Ｃ２３Ｃ	16/455	

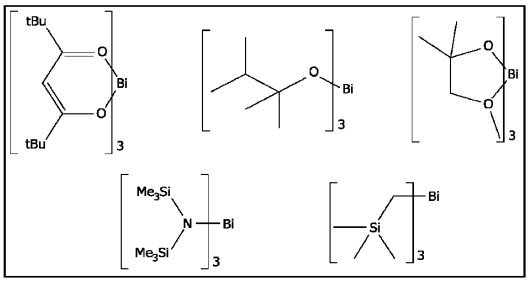
審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全42頁）

(21)出願番号　特願2024-537376(P2024-537376)
(86)(22)出願日　令和4年12月15日(2022.12.15)
(85)翻訳文提出日　令和6年8月16日(2024.8.16)
(86)国際出願番号　PCT/US2022/081630
(87)国際公開番号　WO2023/122470
(87)国際公開日　令和5年6月29日(2023.6.29)
(31)優先権主張番号　63/265,795
(32)優先日　令和3年12月21日(2021.12.21)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV
最終頁に続く

(71)出願人　517114182
バーサム マテリアルズ ユーエス，リミティド ライアビリティ カンパニー
アメリカ合衆国，アリゾナ ８５２８４，テンピ，サウス リバー パークウェイ ８５５５
(74)代理人　100099759
弁理士　青木 篤
(74)代理人　100123582
弁理士　三橋 真二
(74)代理人　100146466
弁理士　高橋 正俊
(74)代理人　100202418
弁理士　河原 肇
(72)発明者　セルゲイ ブイ．イバノフ
最終頁に続く

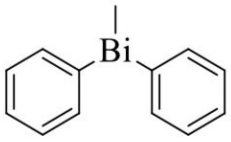
(54)【発明の名称】　ビスマス含有膜の堆積のための前駆体

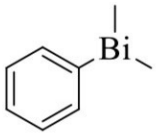
(57)【要約】
開示され、特許請求される主題は、式Ｂｉ（Ｒａ）ｘ（Ａｒ）３－ｘのビスマス前駆体であって、ここで、ｘ＝１又は２である前駆体、及び金属含有膜の堆積のための前駆体としてのそれらの使用に関する。

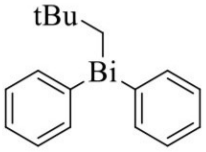


Conventional Art
FIG. 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
式Ｂｉ（Ｒ^{a}）$_{x}$（Ａｒ）$_{3-x}$の前駆体であって、ここで、
（ｉ）ｘ＝１又は２、
（ｉｉ）前記各Ｒ^{a}は、独立して、無置換直鎖Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、１以上のハロゲンで置換された直鎖Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、アミノ基で置換された直鎖Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、無置換分岐Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、１以上のハロゲンで置換された分岐Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、アミノ基で置換された分岐Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、無置換アミン、置換アミン、及び－Ｓｉ（ＣＨ$_{3}$）$_{3}$の１種である、並びに
（ｉｉｉ）前記各Ａｒは、独立して、Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{8}$の無置換芳香族基、１以上のハロゲンで置換されたＣ$_{3}$－Ｃ$_{8}$の芳香族基、アミノ基で置換されたＣ$_{3}$－Ｃ$_{8}$芳香族基、五員複素環及び六員複素環の１種である；並びに
（ｉｖ）前記前駆体は、以下を含まない：
【化１】

a．、

b．；及び

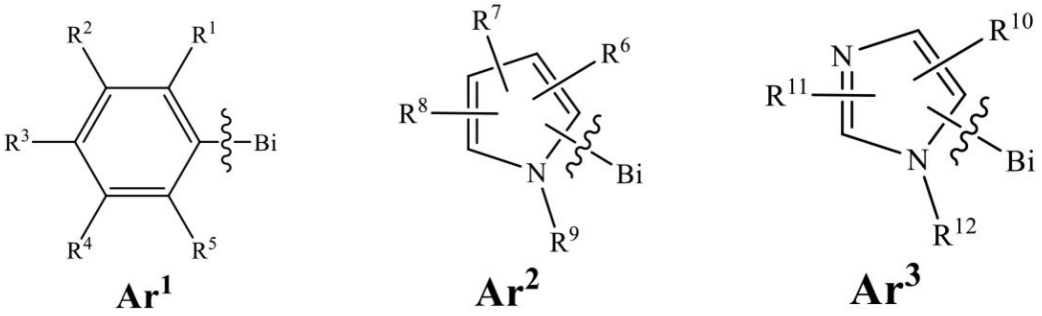
c．

前駆体。
【請求項２】
前記Ｒ^{a}は、無置換直鎖Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項３】
前記Ｒ^{a}は、メチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項４】
前記Ｒ^{a}は、エチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項５】
前記Ｒ^{a}は、プロピル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項６】
前記Ｒ^{a}は、ブチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項７】
前記Ｒ^{a}は、ペンチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項８】
前記Ｒ^{a}は、ヘキシル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項９】
前記Ｒ^{a}は、１以上のハロゲンで置換された置換直鎖Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項１０】
前記Ｒ^{a}は、１以上のハロゲンで置換されたメチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。

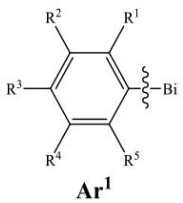
【請求項１１】
前記Ｒ^{a}は、１以上のハロゲンで置換されたエチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項１２】
前記Ｒ^{a}は、１以上のハロゲンで置換されたプロピル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項１３】
前記Ｒ^{a}は、１以上のハロゲンで置換されたブチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項１４】
前記Ｒ^{a}は、１以上のハロゲンで置換されたペンチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項１５】
前記Ｒ^{a}は、１以上のハロゲンで置換されたヘキシル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項１６】
前記１以上のハロゲンは、フッ素を含む、請求項９～１５のいずれか一項に記載の前駆体。
【請求項１７】
前記１以上のハロゲンは、塩素を含む、請求項９～１５のいずれか一項に記載の前駆体。
【請求項１８】
前記１以上のハロゲンは、臭素を含む、請求項９～１５のいずれか一項に記載の前駆体。
【請求項１９】
前記１以上のハロゲンは、ヨウ素を含む、請求項９～１５のいずれか一項に記載の前駆体。
【請求項２０】
前記Ｒ^{a}は、アミノ基で置換された置換直鎖Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル基である、請求項１に記載の前駆体。
【請求項２１】
前記Ｒ^{a}は、アミノ基で置換されたメチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項２２】
前記Ｒ^{a}は、アミノ基で置換されたエチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項２３】
前記Ｒ^{a}は、アミノ基で置換されたプロピル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項２４】
前記Ｒ^{a}は、アミノ基で置換されたブチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項２５】
前記Ｒ^{a}は、アミノ基で置換されたペンチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項２６】
前記Ｒ^{a}は、アミノ基で置換されたヘキシル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項２７】
前記Ｒ^{a}は、無置換分岐Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$アルキル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項２８】
前記Ｒ^{a}は、イソプロピル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項２９】
前記Ｒ^{a}は、イソブチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項３０】
前記Ｒ^{a}は、ｓｅｃ－ブチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。

【請求項３１】
前記Ｒ^{a}は、ｔｅｒｔ－ブチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項３２】
前記Ｒ^{a}は、分岐ペンチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項３３】
前記Ｒ^{a}は、ネオペンチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項３４】
前記Ｒ^{a}は、分岐ヘキシル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項３５】
前記Ｒ^{a}は、１以上のハロゲンで置換された分岐Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$アルキル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項３６】
前記Ｒ^{a}は、１以上のハロゲンで置換されたイソプロピル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項３７】
前記Ｒ^{a}は、１以上のハロゲンで置換されたイソブチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項３８】
前記Ｒ^{a}は、１以上のハロゲンで置換されたｓｅｃ－ブチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項３９】
前記Ｒ^{a}は、１以上のハロゲンで置換されたｔｅｒｔ－ブチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項４０】
前記Ｒ^{a}は、１以上のハロゲンで置換された分岐ペンチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項４１】
前記Ｒ^{a}は、１以上のハロゲンで置換されたネオペンチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項４２】
前記Ｒ^{a}は、１以上のハロゲンで置換された分岐ヘキシル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項４３】
前記１以上のハロゲンは、フッ素を含む、請求項３６～４２のいずれか一項に記載の前駆体。
【請求項４４】
前記１以上のハロゲンは、塩素を含む、請求項３６～４２のいずれか一項に記載の前駆体。
【請求項４５】
前記１以上のハロゲンは、臭素を含む、請求項３６～４２のいずれか一項に記載の前駆体。
【請求項４６】
前記１以上のハロゲンは、ヨウ素を含む、請求項３６～４２のいずれか一項に記載の前駆体。
【請求項４７】
前記Ｒ^{a}は、アミノ基で置換された置換分岐Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$アルキル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項４８】
前記Ｒ^{a}は、アミノ基で置換されたイソプロピル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項４９】

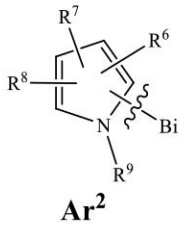
前記Ｒａは、アミノ基で置換されたイソブチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項５０】
前記Ｒａは、アミノ基で置換されたｓｅｃ－ブチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項５１】
前記Ｒａは、アミノ基で置換されたｔｅｒｔ－ブチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項５２】
前記Ｒａは、アミノ基で置換された分岐ペンチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項５３】
前記Ｒａは、アミノ基で置換されたネオペンチル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項５４】
前記Ｒａは、アミノ基で置換された分岐ヘキシル基を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項５５】
前記Ｒａは、無置換アミンを含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項５６】
前記Ｒａは、置換アミンを含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項５７】
前記Ｒａは、－Ｓｉ（ＣＨ$_3$）$_3$を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項５８】
前記Ｒａは、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｓｅｃ－ペンチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基及びｔｅｒｔ－ペンチル基の１種以上を含む、請求項１に記載の前駆体。
【請求項５９】
前記各Ａｒは、独立して、以下の１種を含む：
【化２】



前駆体であって、ここで、前記各Ｒ１－Ｒ１２は、Ｈ又は前記Ｒａであり、Ｒａは請求項１に定義されるものである、請求項１に記載の前駆体。
【請求項６０】
前記各Ａｒは、独立して、以下を含み：
【化３】

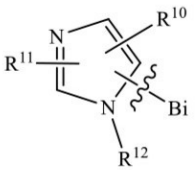


ここで、前記各Ｒ^{1}－Ｒ^{5}は、Ｈ又は前記Ｒ^{a}であり、Ｒ^{a}は請求項１に定義されるものである、請求項１に記載の前駆体。
【請求項６１】
前記各Ａｒは、独立して、以下を含み：
【化４】



Ar^{2}

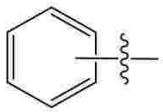
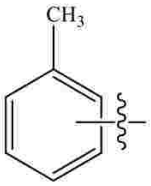
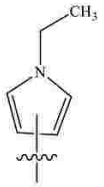
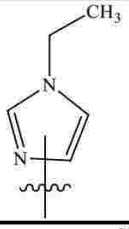
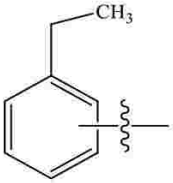
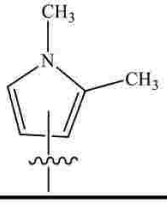
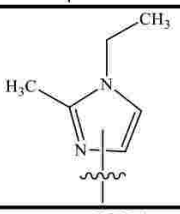
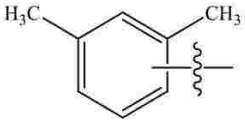
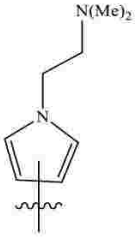
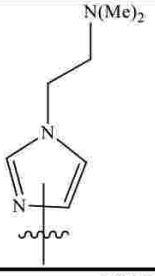
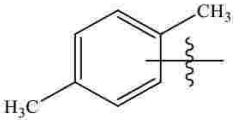
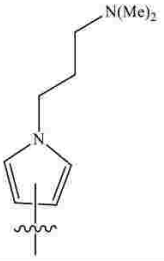
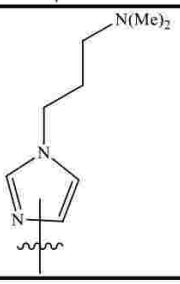
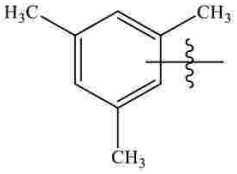
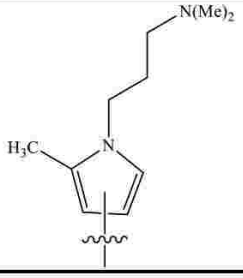
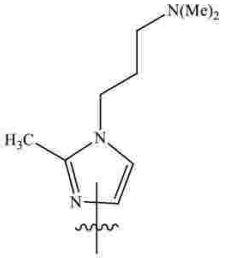
ここで、前記各Ｒ^{6}－Ｒ^{9}は、Ｈ又は前記Ｒ^{a}であり、Ｒ^{a}は請求項１に定義されるものである、請求項１に記載の前駆体。
【請求項６２】
前記各Ａｒは、独立して、以下を含み：
【化５】



Ar^{3}

ここで、前記各Ｒ^{10}－Ｒ^{12}はＨ又は前記Ｒ^{a}であり、Ｒ^{a}は請求項１に定義されるものである、請求項１に記載の前駆体。
【請求項６３】
前記各Ｒ^{1}－Ｒ^{12}は、独立して、Ｈである、請求項５９～６２のいずれか一項に記載の前駆体。
【請求項６４】
前記各Ｒ^{1}－Ｒ^{12}は、独立して、前記Ｒ^{a}である、請求項５９～６２のいずれか一項に記載の前駆体。
【請求項６５】
前記各Ｒ^{1}－Ｒ^{12}は、独立して、同じ前記Ｒ^{a}である、請求項５９～６２のいずれか一項に記載の前駆体。
【請求項６６】
前記各Ｒ^{1}－Ｒ^{12}は、独立して、無置換直鎖Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、である、請求項５９～６２のいずれか一項に記載の前駆体。
【請求項６７】
前記各Ｒ^{1}－Ｒ^{12}は、独立して、無置換分岐Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、である、請求項５９～６２のいずれか一項に記載の前駆体。
【請求項６８】
前記各Ａｒは、独立して、以下の１種を含む：

【表１】

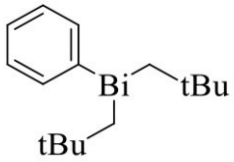
アリール－Ａｒ^{1}	ピロリル－Ａｒ^{2}	イミダゾリル－Ａｒ^{3}
		
		
		
		
		
		

請求項１に記載の前駆体。

【請求項６９】

以下の構造を有する前駆体であって：

【化６】

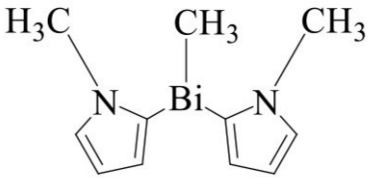


ここで、ｘ＝２、前記各Ｒａは、ネオペンチル基であり、前記Ａｒは、フェニル基である、請求項１に記載の前駆体。

【請求項７０】

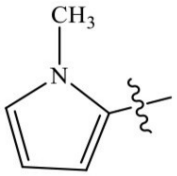
以下の構造を有する前駆体であって：

【化７】



ここで、ｘ＝１、前記Ｒａは、メチル基であり、前記各Ａｒは、以下である

【化８】

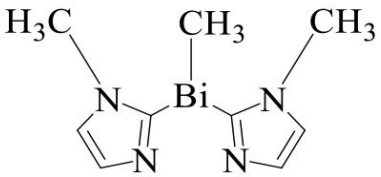


請求項１に記載の前駆体。

【請求項７１】

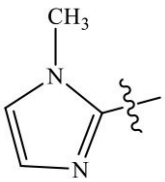
以下の構造を有する前駆体であって：

【化９】



ここで、ｘ＝１、前記各Ｒａは、メチル基であり、前記各Ａｒは、以下である

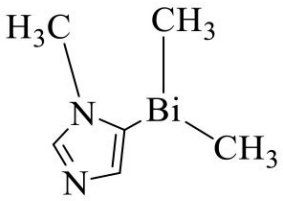
【化１０】



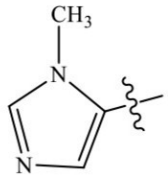
請求項１に記載の前駆体。

【請求項７２】

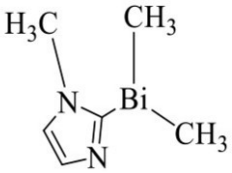
以下の構造を有する前駆体であって：
【化１１】



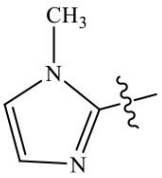
ここで、ｘ＝２、前記各Ｒａは、メチル基であり、前記各Ａｒは、以下である
【化１２】



請求項１に記載の前駆体。
【請求項７３】
以下の構造を有する前駆体であって：
【化１３】

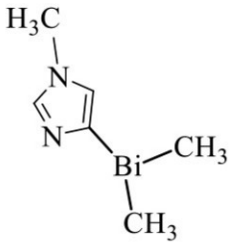


ここで、ｘ＝２、前記各Ｒａは、メチル基であり、前記各Ａｒは、以下である
【化１４】

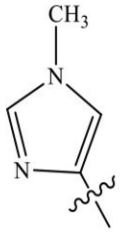


請求項１に記載の前駆体。
【請求項７４】
以下の構造を有する前駆体であって：

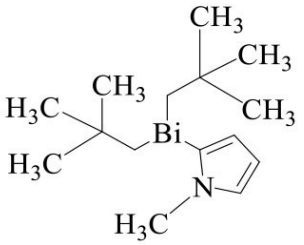
【化１５】



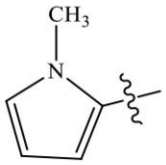
ここで、ｘ＝２、前記各Ｒａは、メチル基であり、前記各Ａｒは、以下である
【化１６】



請求項１に記載の前駆体。
【請求項７５】
以下の構造を有する前駆体であって：
【化１７】



ここで、ｘ＝２、前記各Ｒａは、ネオペンチル基であり、前記Ａｒは、以下である
【化１８】



請求項１に記載の前駆体。
【請求項７６】
基板の少なくとも１つの表面上にビスマス含有膜を形成する方法であって：
ａ．反応容器内に少なくとも１つの表面を有する基板を提供すること；
ｂ．式Ｂｉ（Ｒ^{a}）$_{x}$（Ａｒ）$_{3-x}$の１種以上のヘテロレプティックビスマス前駆体であって、ここで、
（ｉ）ｘ＝１又は２、

（ｉｉ）前記各Ｒ^{a}は、独立して、無置換直鎖Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、１以上のハロゲンで置換された直鎖Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、アミノ基で置換された直鎖Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、無置換分岐Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、１以上のハロゲンで置換された分岐Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、アミノ基で置換された分岐Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、無置換アミン、置換アミン、及び－Ｓｉ（ＣＨ$_{3}$）$_{3}$の１種である、並びに

（ｉｉｉ）前記各Ａｒは、独立して、Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{8}$の無置換芳香族基、１以上のハロゲンで置換されたＣ$_{3}$－Ｃ$_{8}$の芳香族基、アミノ基で置換されたＣ$_{3}$－Ｃ$_{8}$芳香族基、五員複素環及び六員複素環の１種である、

前駆体を、原子層堆積プロセスのために金属原料化合物として使用する、原子層堆積（ＡＬＤ）プロセスによって、前記少なくとも１つの表面上にビスマス含有膜を形成すること；

を含む、方法。

【請求項７７】

前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、請求項１～７５のいずれか一項に記載の前駆体を含む、請求項７６に記載の方法。

【請求項７８】

前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、ＢｉＰｈＮｐ$_{2}$を含む、請求項７６に記載の使用。

【請求項７９】

前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、ＢｉＰｙｒ$_{2}$Ｍｅを含む、請求項７６に記載の使用。

【請求項８０】

前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、ＢｉＰｙｒＮｐ$_{2}$を含む、請求項７６に記載の使用。

【請求項８１】

前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、ＢｉＩｍｉｄ$_{2}$Ｍｅを含む、請求項７６に記載の使用。

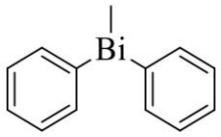
【請求項８２】

前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、ＢｉＩｍｉｄＭｅ$_{2}$を含む、請求項７６に記載の使用。

【請求項８３】

前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、式Ｂｉ（Ｒ^{a}）$_{x}$（Ａｒ）$_{3-x}$のヘテロレプティックビスマス前駆体であって、ここでｘ＝１、前記Ｒ^{a}は、メチル基であり、前記各Ａｒは、フェニル基である（「ＢｉＰｈ$_{2}$Ｍｅ」）：

【化１９】

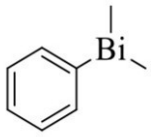


前駆体を含む、請求項７６に記載の方法。

【請求項８４】

前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、式Ｂｉ（Ｒ^{a}）$_{x}$（Ａｒ）$_{3-x}$のヘテロレプティックビスマス前駆体であって、ここでｘ＝２、前記各Ｒ^{a}は、メチル基であり、前記Ａｒは、フェニル基である（「ＢｉＰｈＭｅ$_{2}$」）：

【化２０】

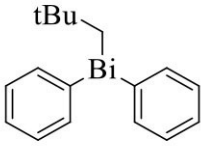


前駆体を含む、請求項７６記載の方法。

【請求項８５】

前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、式Ｂｉ（Ｒ^{a}）$_{x}$（Ａｒ）$_{3-x}$のヘテロレプティックビスマス前駆体であって、ここでｘ＝１、前記Ｒａは、ネオペンチル基であり、前記各Ａｒは、フェニル基である（「ＢｉＰｈ$_{2}$Ｎｐ」）：

【化２１】



前駆体を含む、請求項７６に記載の方法。

【請求項８６】

少なくとも１種の反応物質を前記反応容器内に導入することをさらに含む、請求項７６に記載の方法。

【請求項８７】

水、二原子酸素、酸素プラズマ、オゾン、ＮＯ、Ｎ$_{2}$Ｏ、ＮＯ$_{2}$、一酸化炭素、二酸化炭素及びそれらの組み合わせの群から選択される少なくとも１種の反応物質を前記反応容器内に導入することをさらに含む、請求項７６に記載の方法。

【請求項８８】

アンモニア、ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン、ジアルキルヒドラジン、窒素、窒素／水素、アンモニアプラズマ、窒素プラズマ、窒素／水素プラズマ、及びそれらの組み合わせの群から選択される少なくとも１種の反応物質を前記反応容器内に導入することをさらに含む、請求項７６に記載の方法。

【請求項８９】

水素、水素プラズマ、水素とヘリウムの混合物、水素とアルゴンの混合物、水素／ヘリウムプラズマ、水素／アルゴンプラズマ、ホウ素含有化合物、ケイ素含有化合物及びそれらの組み合わせの群から選択される少なくとも１種の反応物質を前記反応容器内に導入することをさらに含む、請求項７６に記載の方法。

【請求項９０】

基板の少なくとも１つの表面上にビスマス含有膜を形成する方法であって：

ａ．反応容器内の基板を提供すること；

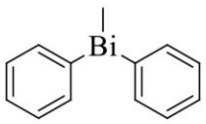
ｂ．式Ｂｉ（Ｒ^{a}）$_{x}$（Ａｒ）$_{3-x}$の１種以上のヘテロレプティックビスマス前駆体であって、ここで、

（ｉ）ｘ＝１又は２、

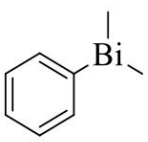
（ｉｉ）前記各Ｒ^{a}は、独立して、無置換直鎖Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、１以上のハロゲンで置換された直鎖Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、アミノ基で置換された直鎖Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、無置換分岐Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、１以上のハロゲンで置換された分岐Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、アミノ基で置換された分岐Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、無置換アミン、置換アミン、及び－Ｓｉ（ＣＨ$_{3}$）$_{3}$の１種である、並びに

（ｉｉｉ）前記各Ａｒは、独立して、Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{8}$の無置換芳香族基、１以上のハロゲンで置換されたＣ$_{3}$－Ｃ$_{8}$の芳香族基、アミノ基で置換されたＣ$_{3}$－Ｃ$_{8}$芳香族基、五員

複素環及び六員複素環の１種である、
前駆体を前記反応容器内に導入すること；
ｃ．前記反応容器を第１のパージガスでパージすること；
ｄ．前記反応容器内に原料ガスを導入すること；
ｅ．前記反応容器を第２のパージガスでパージすること；
ｆ．所望の厚さの前記ビスマス含有膜が得られるまで、ステップｂ～ｅを順次繰り返すこと；
を含む、方法。
【請求項９１】
前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、請求項１～７５のいずれか一項に記載の前駆体を含む、請求項９０に記載の方法。
【請求項９２】
前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、$BiPhNp_2$を含む、請求項９０に記載の方法。
【請求項９３】
前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、$BiPyr_2Me$を含む、請求項９０に記載の方法。
【請求項９４】
前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、$BiPyrNp_2$を含む、請求項９０に記載の方法。
【請求項９５】
前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、$BiImid_2Me$を含む、請求項９０に記載の使用。
【請求項９６】
前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、$BiImidMe_2$を含む、請求項９０に記載の方法。
【請求項９７】
前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$のヘテロレプティックビスマス前駆体であって、ここで、ｘ＝１、前記R^aはメチル基であり、前記各Ａｒはフェニル基である（「$BiPh_2Me$」）：
【化２２】

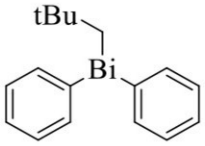


前駆体を含む、請求項９０に記載の方法。
【請求項９８】
前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$のヘテロレプティックビスマス前駆体であって、ここで、ｘ＝２、前記各R^aはメチル基であり、前記Ａｒはフェニル基である（「$BiPhMe_2$」）：
【化２３】



前駆体を含む、請求項９０に記載の方法。
【請求項９９】

前記ヘテロレプティックビスマス前駆体は、式Ｂｉ（Ｒａ）$_{x}$（Ａｒ）$_{3-x}$のヘテロレプティックビスマス前駆体であって、ここで、ｘ＝１、前記Ｒａはネオペンチル基であり、前記各Ａｒはフェニル基である（「ＢｉＰｈ$_{2}$Ｎｐ」）：
【化２４】



前駆体を含む、請求項９０に記載の方法。
【請求項１００】
前記原料ガスは、水、二原子酸素、酸素プラズマ、オゾン、ＮＯ、Ｎ$_{2}$Ｏ、ＮＯ$_{2}$、一酸化炭素、二酸化炭素及びそれらの組み合わせから選択される酸素含有原料ガスの１種以上である、請求項９０に記載の方法。
【請求項１０１】
前記原料ガスは、アンモニア、ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン、ジアルキルヒドラジン、窒素、窒素／水素、アンモニアプラズマ、窒素プラズマ、窒素／水素プラズマ及びそれらの混合物から選択される窒素含有原料ガスの１種以上である、請求項９０に記載の方法。
【請求項１０２】
前記第１及び第２のパージガスは、アルゴン、窒素、ヘリウム、ネオン、及びそれらの組み合わせの１種以上から、それぞれ独立して選択される、請求項９０に記載の方法。
【請求項１０３】
前記ヘテロレプティックビスマス前駆体、前記原料ガス、前記基板、及びそれらの組み合わせにエネルギーを適用することをさらに含み、前記エネルギーは、熱、プラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合プラズマ、Ｘ線、ｅビーム、光子、遠隔プラズマ方法、及びそれらの組み合わせの１種以上である、請求項９０に記載の方法。
【請求項１０４】
前記ステップｂは、キャリアガス流を使用して前記ヘテロレプティックビスマス前駆体を前記反応容器に導入して、前記ヘテロレプティックビスマス前駆体の蒸気を前記反応容器内に送達することをさらに含む、請求項９０に記載の方法。
【請求項１０５】
前記ステップｂは、トルエン、メシチレン、イソプロピルベンゼン、４－イソプロピルトルエン、１，３－ジイソプロピルベンゼン、オクタン、ドデカン、１，２，４－トリメチルシクロヘキサン、ｎ－ブチルシクロヘキサン、及びデカヒドロナフタレン並びにそれらの組み合わせの１種以上を含む、溶媒媒体の使用をさらに含む、請求項９０に記載の方法。
【請求項１０６】
前記堆積は、自己制限成長を示す膜を生成する、請求項７６～１０５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０７】
容器と請求項１～７５に記載のいずれか一項に記載の前駆体とを含み、前記容器が、前記前駆体を収容し、分配するように適合されている、前駆体供給パッケージ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
開示され、特許請求される主題は、式Ｂｉ（Ｒａ）$_{x}$（Ａｒ）$_{3-x}$のビスマス前駆体であって、ここで、ｘ＝１又は２である前駆体、及びビスマス含有膜の堆積のための前駆

体としてのそれらの使用に関する。

【背景技術】

【０００２】

金属含有膜は、半導体及びエレクトロニクス用途に使用される。化学気相堆積（ＣＶＤ）及び原子層堆積（ＡＬＤ）は、半導体デバイス用の薄膜を製造するための主要な堆積技術として適用されている。これらの方法は、金属含有化合物（前駆体）の化学反応を通じて、コンフォーマルな膜（金属、金属酸化物、金属窒化物、金属ケイ化物など）の達成を可能にする。化学反応は、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属ケイ化物、及び他の表面を含み得る表面上で起こる。ＣＶＤ及びＡＬＤにおいて、前駆体分子は、高いコンフォーマル性及び低い不純物を有する高品質の膜を達成する際に重大な役割を果たす。ＣＶＤ及びＡＬＤプロセスにおける基板の温度は、前駆体分子を選択する際の重要な考慮事項である。より高い基板温度、１５０～５００セルシウス度（℃）の範囲では、より高い膜成長速度が促進される。好ましい前駆体分子は、この温度範囲で安定でなければならない。好ましい前駆体は、液相で反応容器に送達することが可能である。前駆体の液相送達は、一般に、固相前駆体よりもより均一な反応容器への前駆体の送達を提供する。

【０００３】

ＣＶＤ及びＡＬＤプロセスは、増強された組成制御、高い膜均一性、及びドーピングの有効な制御の利点を有するため、ますます使用される。さらに、ＣＶＤ及びＡＬＤプロセスは、現代のマイクロエレクトロニクスデバイスに関連する高度に非平面の幾何学的形状上に優れたコンフォーマルなステップカバレッジを提供する。

【０００４】

ＣＶＤは、前駆体を使用して基板表面上に薄膜を形成する化学プロセスである。典型的なＣＶＤプロセスにおいて、前駆体は、低圧又は常圧反応チャンバ内で基板（例えば、ウェハ）の表面上を通過する。前駆体は、基板表面上で反応及び／又は分解し、堆積材料の薄膜を生成する。プラズマは、前駆体の反応を補助するために、又は材料特性の改善のために使用することができる。揮発性副生成物は、反応チャンバを流れるガスによって除去される。堆積膜厚は、温度、圧力、ガス流量及び均一性、化学的空乏効果（ｃｈｅｍｉｃａｌ　ｄｅｐｌｅｔｉｏｎ　ｅｆｆｅｃｔｓ）、並びに時間などの多くのパラメータの調整に依存するため、制御が困難であり得る。

【０００５】

ＡＬＤは、薄膜の堆積のための化学的方法である。ＡＬＤは、精密な厚さ制御を提供し、前駆体によって提供される材料のコンフォーマルな薄膜を様々な組成の表面基板上に堆積させることができる、表面反応に基づく自己制限的で連続的な独特の膜成長技術である。ＡＬＤにおいて、前駆体は反応中に分離される。第１の前駆体は、基板表面上を通過し、基板表面上に単層を生成する。過剰な未反応前駆体は、反応チャンバからポンプで排出される。次に、第２の前駆体又は共反応体が基板表面上を通過し、第１の前駆体と反応し、基板表面上の第１の形成された単層膜上に第２の単層膜を形成する。プラズマは、前駆体若しくは共反応体の反応を補助するために、又は材料品質の改善のために使用されてもよい。このサイクルを繰り返して、所望の厚さのフィルムを生成する。

【０００６】

薄膜、特に金属含有薄膜は、ナノテクノロジーや半導体デバイスの製造など、様々な重要な用途を有する。このような用途の例としては、キャパシタ電極、ゲート電極、接着剤拡散バリア及び集積回路が挙げられる。

【０００７】

トリメチルビスマス（$BiMe_3$）及びトリフェニルビスマス（$BiPh_3$）は、ＡＬＤ前駆体としてある程度有用な揮発性のホモレプティックビスマス化合物である。にもかかわらず、それらはＡＬＤ用途のための実用的な選択肢ではない。とりわけ、トリメチルビスマスは、安全な方法で精製及び送達することが困難である。Ａｄｖ．Ｍａｔｅｒ．Ｏｐｔ．Ｅｌｅｃｔｒｏｎ．，１０，１９３（２０００）；Ｉｎｔｅｇｒ．Ｆｅｒｒｏｅｌｅｃｔｒ．，４５，２１５（２００２）を参照。トリメチルビスマスはまた、自然発火性

液体でもあり、ＭＯＣＶＤ用途においてビスマス源として使用される場合、爆発を防止するためにジオキサンで安定化されている。トリメチルビスマス及びトリエチルビスマスがＭＯＣＶＤ用途に使用されたが、非常に低い熱安定性のため、原子層堆積の実用的な選択肢はない。Ｃｈｅｍ．Ｖａｐ．Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ，１９，６１－６７（２０１３）を参照。トリフェニルビスマスは良好な熱安定性を有し、原子層堆積に使用されたが、トリフェニルビスマスは非常に低い蒸気圧を有する固体である。Ｔｈｉｎ　Ｓｏｌｉｄ　Ｆｉｌｍｓ，６２２，６５－７０（２０１７）及びＣｈｅｍ．Ｖａｐ．Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ，６，１３９－１４５（２０００）を参照。これらの欠点は、半導体デバイスの大量製造に問題があり、したがって、コンフォーマル性及び前駆体流束に対する高度の制御を必要とする用途でのそれらの使用を排除する。

【０００８】

ビスマス前駆体として考慮するためのホモレプティックアルキル及びアリール化合物とは別に、他のビスマス化合物は、図１に示すように限定された能力でＡＬＤに使用することが知られている。Ｃｏｏｒｄ．Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．，２５１，９７４－１００６（２００７）；Ｃｏｏｒｄ．Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．，２５７，３２９７－３３２２（２０１３）；Ｏｒｇａｎｏｍｅｔ．Ｃｈｅｍ．，４２，１－５３（２０１９）を参照。例えば、ビスマストリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオネート）は、高い分子量を有し、前駆体送達のために高い供給源温度を必要とする。この前駆体は、２７５～３００℃の狭いＡＬＤウィンドウを有する。より低い堆積温度では、前駆体凝縮が観察されたが、より高い温度では、サイクル当たりの成長速度は減少した。Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．Ｃ，１１６，３４４９－３４５６（２０１２）を参照。

【０００９】

ビスマスアルコキシド化合物は、調製が比較的容易であり、揮発性である。２００℃未満で加熱した基板上でビスマスアルコキシド前駆体を用いるBi_2O_3のＡＬＤが実証された。しかし、２００℃超、具体的には３００℃に近い高温では、熱分解速度が速いため、ビスマスアルコキシドがBi_2O_3のＡＬＤに適しているとは考えにくい。Ｊ．Ｖａｃ．Ｓｃｉ．Ｔｅｃｈｎｏｌ．Ａ．，３２（１），０１Ａ１１３（２０１４）を参照。

【００１０】

ケイ素を含有するビスマス化合物はオゾン－ＡＬＤプロセスに問題がある。前駆体トリス（ヘキサメチルジシラザン）ビスマス及びトリス（トリメチルシリルメチル）ビスマスは、オゾン系ＡＬＤにおいてケイ酸ビスマス薄膜を堆積することが示されている。Ｃｈｅｍ．Ｖａｐ．Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ，１１，３６２－３６７（２００５）を参照。

【００１１】

ビスマス化合物の使用はまた、以下に記載される：Ｔｈｉｎ　Ｓｏｌｉｄ　Ｆｉｌｍｓ，６２２，６５－７０（２０１７）；米国特許第５，９０２，６３９号明細書；同第７，６１８，６８１号明細書；同第６，９１６，９４４号明細書；同第１０，１８６，５７０号明細書；及び米国特許出願公開第２０１０／０２７９０１１号明細書。これらの又は上記の参照文献のいずれも、本明細書で開示され、特許請求されるアリール及びアルキル前駆体を有するヘテロレプティックビスマス前駆体を使用するプロセスを介したBi_2O_3の実行可能なＡＬＤを記載していない。

【発明の概要】

【００１２】

開示され、特許請求される主題は、式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$のビスマス前駆体であって、ここで、ｘ＝１又は２である前駆体、及び高スループットプロセスパラメータ下での酸化ビスマス薄膜の堆積のための前駆体としてのそれらの使用に関する。さらに、プロセスパラメータは、半導体製造において高品質の金属酸化物薄膜を堆積するための現在の最先端の方法と適合する。したがって、混合金属酸化物薄膜は、本発明の方法及び組成物で達成可能である。２つ以上のプロセスが適合する場合、両方のプロセスは、パラメータ間で切り替える（例えば、基板温度を変化させること）ためにダウンタイムを必要とすることなく、単一の機器上で連続的に実行することができる。原子層堆積のための高ス

ループットプロセスパラメータは、短いサイクル時間を目標とする。本発明の前駆体組成物は、高い前駆体流束、短い前駆体パージ時間、約２００℃～約４００℃の基板温度での自己制限成長挙動、及び幾つかの実施形態における第２の前駆体としてのオゾンの使用を可能にする。

【００１３】

一実施形態において、開示され、特許請求される主題は、式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$のヘテロレプティックビスマス化合物であって、ここで、

（ｉ）ｘ＝１又は２、

（ｉｉ）各R^aは、独立して、無置換直鎖C_1-C_6アルキル基、１以上のハロゲンで置換された直鎖C_1-C_6アルキル基、アミノ基で置換された直鎖C_1-C_6アルキル基、無置換分岐C_3-C_6アルキル基、１以上のハロゲンで置換された分岐C_3-C_6アルキル基、アミノ基で置換された分岐C_3-C_6アルキル基、無置換アミン、置換アミン、及び$-Si(CH_3)_3$の１種である、並びに

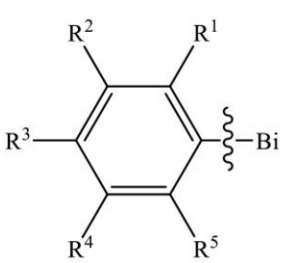
（ｉｉｉ）各Ａｒは、独立して、C_3-C_8の無置換芳香族基、１以上のハロゲンで置換されたC_3-C_8の芳香族基、アミノ基で置換されたC_3-C_8芳香族基、五員複素環及び六員複素環の１種である、

化合物に関する。このような式のビスマス化合物は、半導体デバイスの製造における原子層堆積プロセスにとって有利な熱安定性及び蒸気圧を有することが示されている。

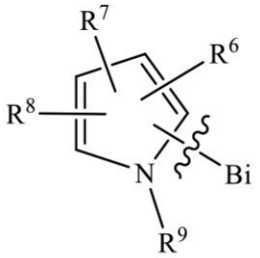
【００１４】

上記実施形態の一態様において、各Ａｒは、独立して、以下の１種であり：

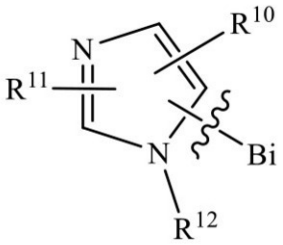
【化１】



Ar^1



Ar^2



Ar^3

各R^1～R^{12}は、独立して、Ｈ又はR^aである。より特定の実施形態において、各R^1-R^{12}は、独立して、Ｈ、無置換直鎖C_1-C_6アルキル基及び無置換分岐C_3-C_6アルキル基である。

【００１５】

別の実施形態において、開示され、特許請求される主題は、ＡＬＤ堆積プロセスにおける上記のヘテロレプティックビスマス化合物の使用を含む。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

開示される主題のさらなる理解を提供するために含まれ、本明細書に組み込まれ、本明細書の一部を構成する添付の図面は、開示される主題の実施形態を示し、説明と共に、開示される主題の原理を説明することに役立つ。図面において：

【００１７】

【図１】図１は、酸化ビスマス含有薄膜を堆積するための従来技術のＡＬＤビスマス前駆体を示す；

【図２】図２は、$BiMe_3$、$BiPh_2Me$、及び$BiPh_3$の示差走査熱量測定を示し、それぞれの熱分解の開始を比較する；

【図３】図３は、ヘテロレプティックビスマス前駆体の蒸気圧曲線を示す（比較のためのホモレプティック前駆体$BiMe_3$及び$BiPh_3$についての蒸気圧曲線を含む）；

【図４】図４は、ヘテロレプティック及びホモレプティックビスマス前駆体を使用するＢ

In_2O_3薄膜の、様々なパルス時間における成長速度を示す。ヘテロレプティック前駆体は、ＡＬＤ機構を示すより良好な飽和挙動を示した；及び
【図５】図５は、ＡＬＤサイクルの数に対する酸化ビスマスの厚さの依存性を示し、自己制限成長を達成することができることを示す。
【発明を実施するための形態】
【００１８】
本明細書において引用される刊行物、特許出願及び特許を含む全ての参照文献は、各参照文献が、参照によって個々にかつ具体的に組み込まれるように示され、その全体が本明細書に記載されている場合と同じ程度まで、参照によって本明細書に組み込まれる。
【００１９】
開示され、特許請求される主題を説明する文脈における（特に、以下の特許請求の範囲の文脈における）用語「ａ」、「ａｎ」、「ｔｈｅ」及び同様の指示物の使用は、本明細書において別段の指示がない限り、又は文脈によって明確に否定されない限り、単数形及び複数形の両方を包含すると解釈される。用語「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」、「有する（ｈａｖｉｎｇ）」、「含む（ｉｎｃｌｕｄｉｎｇ）」及び「含有する（ｃｏｎｔａｉｎｉｎｇ）」は、特に断りのない限り、オープンエンドの用語（すなわち、「含むがそれに限定されない」ことを意味する）として解釈される。本明細書における値の範囲の記述は、本明細書において別段の指示がない限り、単にその範囲内に該当する各個別の値を個々に言及するための略記法としての役割を果たすことを意図しており、各個別の値は、本明細書において個々に列挙されるかのように、明細書に組み込まれる。本明細書に記載される全ての方法は、本明細書において別段の指示がない限り、又は文脈によって明確に否定されない限り、任意の適切な順序で実施できる。本明細書で提供される任意の及び全ての例、又は例示的な言葉（例えば、「など」）の使用は、開示され、特許請求される主題をよりよく表現することを単に意図し、他に特許請求されない限り、開示され、特許請求される主題の範囲に限定をもたらさない。本明細書のいかなる文言も、開示され、特許請求された主題の実施に不可欠なものとして、特許請求されていない要素を示すものと解釈されるべきではない。本明細書及び特許請求の範囲において、用語「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」又は「含む（ｉｎｃｌｕｄｉｎｇ）」の使用は、より狭い言語「から本質的になる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｅｓｓｅｎｔｉａｌｙ　ｏｆ）」及び「からなる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｏｆ）」を含む。
【００２０】
開示され、特許請求される主題を実施するための発明者らに知られた最良の形態を含む、開示され、特許請求される主題の実施形態が、本明細書に記載される。これらの実施形態の変形は、前述の説明を読めば、当業者に明らかになり得る。本発明者らは、当業者がそのような変形を適切に使用することを期待し、本発明者らは、開示され、特許請求される主題が、本明細書に具体的に記載される以外に実施されることを意図する。したがって、開示され、特許請求される主題は、適用法によって許容されるように、本明細書に添付される特許請求の範囲に列挙される主題の全ての修正及び等価物を含む。さらに、その全ての可能な変形における上記の要素の任意の組み合わせは、本明細書に別段の指示がない限り、又は文脈によって明確に否定されない限り、開示され、特許請求される主題によって包含される。
【００２１】
参照を容易にするために、「マイクロエレクトロニクスデバイス」又は「半導体デバイス」は、集積回路、メモリ、及びその上に製造された他のエレクトロニクス構造を有する半導体ウエハ、並びに、フラットパネルディスプレイ、相変化メモリデバイス、ソーラーパネル、及びマイクロエレクトロニクス、集積回路、又はコンピュータチップの用途で使用するために製造された、太陽光基板、光起電力、及び微小電気機械システム（ＭＥＭＳ）を含む他の製品に対応する。太陽光基板としては、ケイ素、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、単結晶シリコン、ＣｄＴｅ、セレン化銅インジウム、硫化銅インジウム、及びガリウム上のヒ化ガリウムが挙げられるが、それらに限定されない。太陽光基板は、

ドープされても、ドープされていなくてもよい。用語「マイクロエレクトロニクスデバイス」又は「半導体デバイス」は、決して限定することを意味せず、最終的にマイクロエレクトロニクスデバイス又はマイクロエレクトロニクスアセンブリとなる任意の基板を含むことが理解される。

【００２２】

本明細書で定義されるように、用語「バリア材料」は、誘電材料への金属、例えば、銅の拡散を最小限にするために、金属配線、例えば、銅相互接続を封止するために当該技術分野で使用される任意の材料に対応する。好ましいバリア層材料としては、タンタル、チタン、ルテニウム、ハフニウム、及び他の耐火性金属並びにそれらの窒化物及びケイ化物が挙げられる。

【００２３】

「実質的に含まない」は、本明細書中で０．００１重量％未満と定義される。また「実質的に含まない」は０．０００重量％も含む。用語「含まない」は、０．０００重量％を意味する。本明細書中で使用される場合、「約」又は「およそ」は、記載された値の±５％以内に対応することが意図される。

【００２４】

組成物の特定の成分が、ゼロ下限を含む重量パーセンテージ（又は「重量％」）範囲を参照して議論される、全てのそのような組成物において、そのような成分は、組成物の様々な特定の実施形態において存在し得るか又は存在せず、そのような成分が存在する場合、これらは、そのような成分が使用される組成物の総重量に基づいて、０．００１重量％程度の低い濃度で存在し得ることが理解される。成分の全ての割合は重量パーセンテージであり、組成物の総重量すなわち１００％に基づいていることに留意されたい。「１つ以上」又は「少なくとも１つ」への任意の基準は、「２つ以上」及び「３つ以上」などを含む。

【００２５】

該当する場合、別段の指示がない限り、全ての重量％は「ニート」であり、組成物に添加されるときに、それらが存在する水溶液を包含しないことを意味する。例えば、「ニート」は、未希釈の酸又は他の物質の重量％の量を指す（すなわち、１００ｇの８５％リン酸の含有物は、８５ｇの酸及び１５グラムの希釈剤を構成する）。

【００２６】

さらに、重量％に関して本明細書に記載される組成物に言及する場合、不純物のような非必須成分を含む全ての成分の重量％は、いかなる場合でも１００重量％を超えて加えられるとは理解されない。列挙された成分「から本質的になる」組成物において、そのような成分は、組成物の１００重量％まで添加することができ、又は１００重量％未満まで添加することができる。１００重量％未満まで添加した成分の場合、そのような組成物は、少量の非必須汚染物質又は不純物を含み得る。例えば、そのような一実施形態において、配合物は、２重量％以下の不純物を含有することができる。別の実施形態において、配合物は、１重量％以下の不純物を含有することができる。さらなる実施形態において、配合物は、０．０５重量％以下の不純物を含有することができる。他のそのような実施形態において、構成成分は、組成物の少なくとも９０重量％、より好ましくは少なくとも９５重量％、より好ましくは少なくとも９９重量％、より好ましくは少なくとも９９．５重量％、最も好ましくは少なくとも９９．９重量％を形成することができ、組成物の性能に実質的に影響しない他の成分を含むことができる。さもなければ、有意な非必須不純物成分が存在しない場合、全ての必須構成成分の組成は、本質的に１００重量％まで加えられることが理解される。

【００２７】

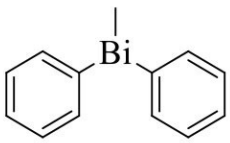
本明細書で使用される見出しは、限定を意図するものではなく、むしろ、それらは、編成目的のみのために含まれる。

【００２８】

例示的な実施形態

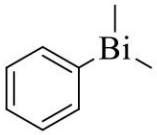
【００２９】
上記のように、開示され、特許請求される主題は、ＡＬＤ前駆体として使用するためのヘテロレプティックビスマス化合物に関する。
【００３０】
開示され、特許請求されるヘテロレプティックビスマス前駆体
【００３１】
一実施形態において、開示され、特許請求される主題は、式$Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$のヘテロレプティックビスマス化合物であって、ここで、
（ｉ）ｘ＝１又は２、
（ｉｉ）各R^aは、独立して、無置換直鎖C_1-C_6アルキル基、１以上のハロゲンで置換された直鎖C_1-C_6アルキル基、アミノ基で置換された直鎖C_1-C_6アルキル基、無置換分岐C_3-C_6アルキル基、１以上のハロゲンで置換された分岐C_3-C_6アルキル基、アミノ基で置換された分岐C_3-C_6アルキル基、無置換アミン、置換アミン、及び－Ｓｉ$(CH_3)_3$の１種である、並びに
（ｉｉｉ）各Ａｒは、独立して、C_3-C_8の無置換芳香族基、１以上のハロゲンで置換されたC_3-C_8の芳香族基、アミノ基で置換されたC_3-C_8芳香族基、五員複素環及び六員複素環の１種である、並びに
（ｉｖ）前駆体は以下を含まない：
【化２】

a.



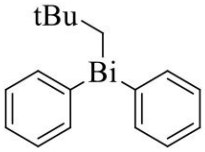
、

b.



；及び

c.



化合物に関する。このような式のビスマス化合物は、半導体デバイスの製造における原子層堆積プロセスにとって有利な熱安定性及び蒸気圧を有することが示されている。
【００３２】
R^aアルキル置換基
【００３３】
上記のように、各R^aは、独立して、無置換直鎖C_1-C_6アルキル基、１以上のハロゲンで置換された直鎖C_1-C_6アルキル基、アミノ基で置換された直鎖C_1-C_6アルキル基、無置換分岐C_3-C_6アルキル基、１以上のハロゲンで置換された分岐C_3-C_6アルキル基、アミノ基で置換された分岐C_3-C_6アルキル基、無置換アミン、置換アミン、及び－Ｓｉ$(CH_3)_3$の１種である。
【００３４】
一実施形態において、R^aは、無置換直鎖C_1-C_6アルキル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、メチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、エチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、プロピル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、ブチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、ペンチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、ヘキシル基である。
【００３５】

一実施形態において、R^aは、１以上のハロゲンで置換された置換直鎖C_1-C_6アルキル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、１以上のハロゲンで置換されたメチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、１以上のハロゲンで置換されたエチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、１以上のハロゲンで置換されたプロピル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、１以上のハロゲンで置換されたブチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、１以上のハロゲンで置換されたペンチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、１以上のハロゲンで置換されたヘキシル基である。この実施形態の一態様において、１以上のハロゲンは、フッ素を含む。この実施形態の一態様において、１以上のハロゲンは、塩素を含む。この実施形態の一態様において、１以上のハロゲンは、臭素を含む。この実施形態の一態様において、１以上のハロゲンは、ヨウ素を含む。

【００３６】

一実施形態において、R^aは、アミノ基で置換された、置換直鎖C_1-C_6アルキル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、アミノ基で置換されたメチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、アミノ基で置換されたエチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、アミノ基で置換されたプロピル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、アミノ基で置換されたブチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、アミノ基で置換されたペンチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、アミノ基で置換されたヘキシル基である。

【００３７】

一実施形態において、R^aは、無置換分岐C_3-C_6アルキル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、イソプロピル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、イソブチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、ｓｅｃ－ブチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、ｔｅｒｔ－ブチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、分岐ペンチル基、例えば、ネオペンチル、ｓｅｃ－ペンチル又はｔｅｒｔ－ペンチルである。この実施形態の一態様において、R^aは、ネオペンチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、分岐ヘキシル基である。

【００３８】

一実施形態において、R^aは、１以上のハロゲンで置換された、置換分岐C_3-C_6アルキル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、１以上のハロゲンで置換されたイソプロピル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、１以上のハロゲンで置換されたイソブチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、１以上のハロゲンで置換されたｓｅｃ－ブチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、１以上のハロゲンで置換されたｔｅｒｔ－ブチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、１以上のハロゲンで置換された分枝ペンチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、１以上のハロゲンで置換されたネオペンチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、１以上のハロゲンで置換された分枝ヘキシル基である。この実施形態の一態様において、１以上のハロゲンに、フッ素が含まれる。この実施形態の一態様において、１以上のハロゲンに、塩素が含まれる。この実施形態の一態様において、１以上のハロゲンに、臭素が含まれる。この実施形態の一態様において、１以上のハロゲンに、ヨウ素が含まれる。

【００３９】

一実施形態において、R^aは、アミノ基で置換された、置換分岐C_3-C_6アルキル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、アミノ基で置換されたイソプロピル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、アミノ基で置換されたイソブチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、アミノ基で置換されたｓｅｃ－ブチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、アミノ基で置換されたｔｅｒｔ－ブチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、アミノ基で置換された分枝ペンチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、アミノ基で置換されたネオペンチル基である。この実施形態の一態様において、R^aは、アミノ基で置換された分岐ヘキシ

ル基である。

【００４０】

一実施形態において、R^aは、無置換アミンである。

【００４１】

一実施形態において、R^aは、置換アミンである。

【００４２】

一実施形態において、R^aは、－Ｓｉ（CH_3）$_3$である。

【００４３】

幾つかの実施形態において、R^aは、表１に記載される構造を有する：

【表１】

直鎖アルキル	第２級アルキル	第３級
メチル	イソプロピル	ｔｅｒｔ－ブチル
エチル	イソブチル	ｔｅｒｔ－ペンチル
プロピル	イソペンチル	
ｎ－ブチル	Ｓｅｃ－ブチル	
ｎ－ペンチル	Ｓｅｃ－ペンチル	

表１

【００４４】

R^a置換基は、表１に例示されるこれらに限定されない。

【００４５】

Ａｒ置換基

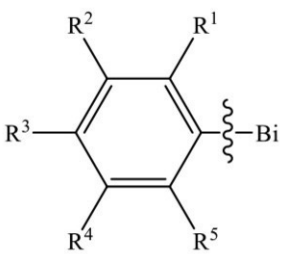
【００４６】

上記のように、各Ａｒは、独立して、C_3－C_8の無置換芳香族基、１以上のハロゲンで置換されたC_3－C_8の芳香族基、アミノ基で置換されたC_3－C_8芳香族基、五員複素環及び六員複素環の１種である。

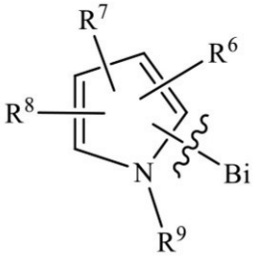
【００４７】

一実施形態において、各Ａｒは、独立して、以下の１種であり：

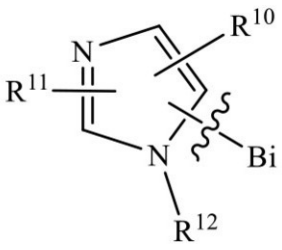
【化３】



Ar^1



Ar^2



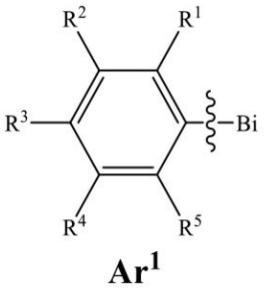
Ar^3

各R^1～R^{12}は、独立してＨ又はR^aである。より特定の実施形態において、各R^1－R^{12}は、独立して、Ｈである。より特定の実施形態において、各R^1－R^{12}は、独立して、R^aである。より特定の実施形態において、各R^1－R^{12}は、独立して、同じR^aである。より特定の実施形態において、各R^1－R^{12}は、無置換直鎖C_1－C_6アルキル基である。より特定の実施形態において、各R^1－R^{12}は、無置換分岐C_3－C_6アルキル基である。

【００４８】

一実施形態において、各Ａｒは以下であり：

【化４】



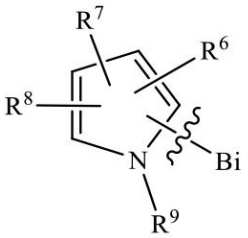
Ar^1

各R^1－R^5は、独立してＨ又はR^aである。より特定の実施形態において、各R^1－R^5は、独立して、Ｈである。より特定の実施形態において、各R^1－R^5は、独立して、R^aである。より特定の実施形態において、各R^1－R^5は、独立して、同じR^aである。より特定の実施形態において、各R^1－R^5は、無置換直鎖C_1－C_6アルキル基である。より特定の実施形態において、各R^1－R^5は、無置換分岐C_3－C_6アルキル基である。

【００４９】

一実施形態において、各Ａｒは以下であり：

【化５】



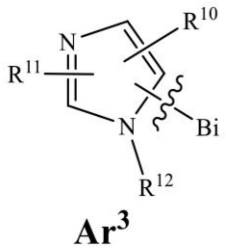
Ar^2

各R^6－R^9は、独立してＨ又はR^aである。より特定の実施形態において、各R^6－R^9は、独立して、Ｈである。より特定の実施形態において、各R^6－R^9は、独立して、R^aである。より特定の実施形態において、各R^6－R^9は、独立して、同じR^aである。より特定の実施形態において、各R^6－R^9は、無置換直鎖C_1－C_6アルキル基である。より特定の実施形態において、各R^6－R^9は、無置換分岐C_3－C_6アルキル基である。

【００５０】

一実施形態において、各Ａｒは以下であり：

【化６】



Ar^3

各R^{10}－R^{12}は、独立してＨ又はR^aである。より特定の実施形態において、各R^{10}－R^{12}は、独立して、Ｈである。より特定の実施形態において、各R^{10}－R^{12}は、独立して、R^aである。より特定の実施形態において、各R^{10}－R^{12}は、独立して、

同じＲ^{a}である。より特定の実施形態において、各Ｒ^{10}－Ｒ^{12}は、無置換直鎖Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル基である。より特定の実施形態において、各Ｒ^{10}－Ｒ^{12}は、無置換分岐Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$アルキル基である。

【００５１】

幾つかの実施形態において、Ａｒは、表２に示される構造を有する：

【表２】

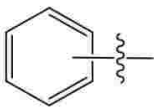
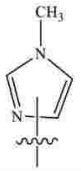
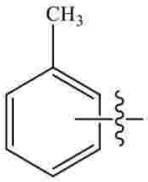
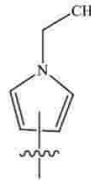
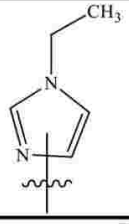
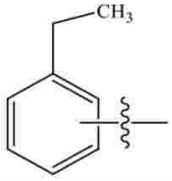
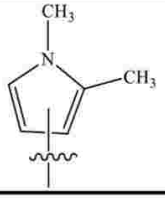
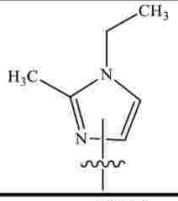
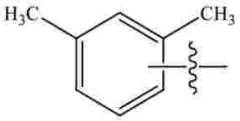
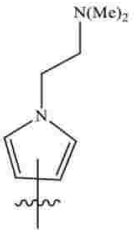
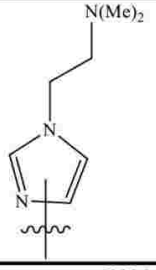
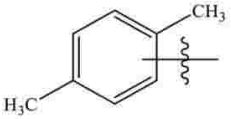
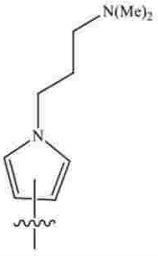
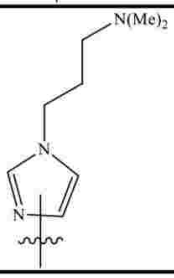
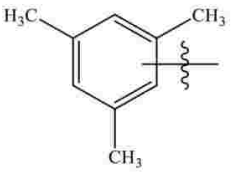
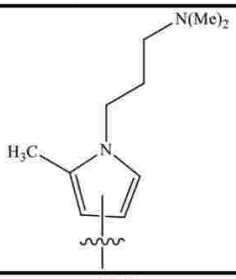
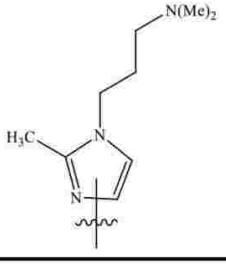
アリール－Ａｒ^{1}	ピロリル－Ａｒ^{2}	イミダゾリル－Ａｒ^{3}
		
		
		
		
		
		

表２

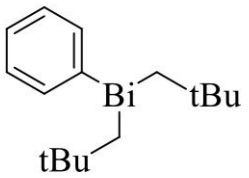
【００５２】

Ａｒ置換基は、表２に例示されるこれらに限定されない。

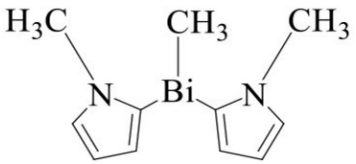
【００５３】

例示的なヘテロレプティックビスマス前駆体

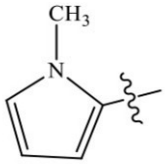
【００５４】
この実施形態の一態様において、ヘテロレプティックビスマス化合物は、以下の構造を有する「ＢｉＰｈＮｐ$_2$」である：
【化７】



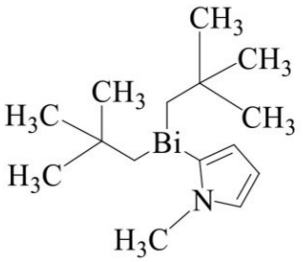
この実施形態において、式Ｂｉ（Ｒ^a）$_x$（Ａｒ）$_{3-x}$では、ｘ＝２、各Ｒａはネオペンチル基であり、Ａｒはフェニル基である。
【００５５】
この実施形態の一態様において、ヘテロレプティックビスマス化合物は、以下の構造を有する「ＢｉＰｙｒ$_2$Ｍｅ」である：
【化８】



ここで、ｘ＝１、Ｒａはメチル基であり、各Ａｒは
【化９】

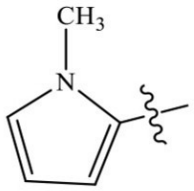


である。
【００５６】
この実施形態の一態様において、ヘテロレプティックビスマス化合物は、以下の構造を有する「ＢｉＰｙｒＮｐ$_2$」である：
【化１０】



ここで、ｘ＝２、Ｒａはネオペンチル基であり、Ａｒは

【化１１】

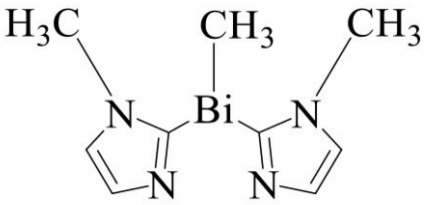


である。

【００５７】

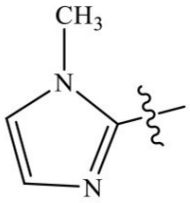
この実施形態の一態様において、ヘテロレプティックビスマス化合物は、以下の構造又は以下の構造の異性体を有する「ＢｉＩｍｉｄ$_2$Ｍｅ」である：

【化１２】



ここで、ｘ＝１、Ｒａはメチル基であり、各Ａｒは

【化１３】

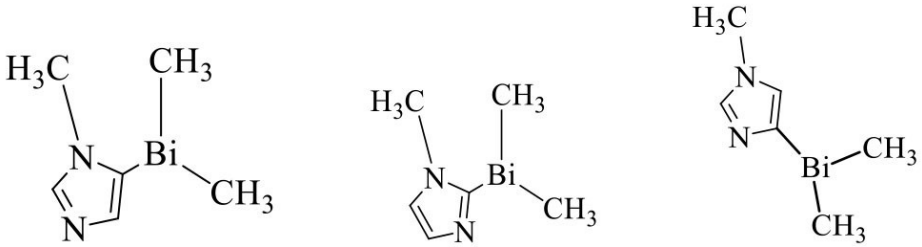


である。

【００５８】

この実施形態の一態様において、ヘテロレプティックビスマス化合物は、以下の構造の１種又は以下の構造の異性体を有する「ＢｉＩｍｉｄＭｅ$_2$」である：

【化１４】



【００５９】

使用方法

【００６０】

開示され、特許請求される主題は、当業者に公知の任意の化学気相堆積プロセスを使用してビスマス含有膜を堆積するための、式Ｂｉ（Ｒ^a）$_x$（Ａｒ）$_{3-x}$のヘテロレプティックビスマス化合物であって、ここで、

（ｉ）ｘ＝１又は２、

（ｉｉ）各Ｒ^{a}は、独立して、無置換直鎖Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、１以上のハロゲンで置換された直鎖Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、アミノ基で置換された直鎖Ｃ$_{1}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、無置換分岐Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、１以上のハロゲンで置換された分岐Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、アミノ基で置換された分岐Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{6}$アルキル基、無置換アミン、置換アミン、及び－Ｓｉ（ＣＨ$_{3}$）$_{3}$の１種である、並びに

（ｉｉｉ）各Ａｒは、独立して、Ｃ$_{3}$－Ｃ$_{8}$の無置換芳香族基、１以上のハロゲンで置換されたＣ$_{3}$－Ｃ$_{8}$の芳香族基、アミノ基で置換されたＣ$_{3}$－Ｃ$_{8}$芳香族基、五員複素環及び六員複素環の１種である、

化合物の使用を、さらに含む。本明細書で使用される場合、用語「化学気相堆積プロセス」は、基板を１種以上の揮発性前駆体に曝し、揮発性前駆体を基板表面上で反応及び／又は分解して、所望の堆積を生成する任意のプロセスを指す。

【００６１】

一実施形態において、本方法は、原子層堆積プロセス（ＡＬＤ）を使用してビスマス含有膜を堆積するための、ヘテロレプティックビスマス化合物の使用を含む。本明細書で使用される場合、用語「原子層堆積プロセス」又はＡＬＤは、自己制限的な（例えば、各反応サイクルにおいて堆積される膜材料の量が一定である）、様々な組成物の基板上に材料の膜を堆積する連続表面化学を指す。本明細書で使用される前駆体、試薬及び供給源は、「気体」として記載されることがあるが、前駆体は、不活性ガスと共に又はなしで、直接気化、バブリング又は昇華を介して反応器に輸送される液体又は固体のいずれかであり得ることが理解される。場合によって、蒸発した前駆体は、プラズマ発生器を通過することができる。本明細書で使用される用語「反応器」は、反応チャンバ、反応容器又は堆積チャンバを含むが、これらに制限されない。

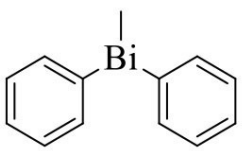
【００６２】

一実施形態において、ビスマス含有膜を堆積するために開示され、特許請求される方法で使用されるヘテロレプティックビスマス化合物は、「開示され、特許請求されるヘテロレプティックビスマス前駆体」の節で上述された、開示され、特許請求されるヘテロレプティックビスマス前駆体Ｂｉ（Ｒ^{a}）$_{x}$（Ａｒ）$_{3-x}$を含む、から本質的になる、又はからなる。この実施形態の一態様において、ヘテロレプティックビスマス前駆体は、ＢｉＰｈＮｐ$_{2}$を含む、から本質的になる、又はからなる。この実施形態の一態様において、ヘテロレプティックビスマス前駆体は、ＢｉＰｙｒ$_{2}$Ｍｅを含む、から本質的になる、又はからなる。この実施形態の一態様において、ヘテロレプティックビスマス前駆体は、ＢｉＰｙｒＮｐ$_{2}$を含む、から本質的になる、又はからなる。この実施形態の一態様において、ヘテロレプティックビスマス前駆体は、ＢｉＩｍｉｄ$_{2}$Ｍｅを含む、から本質的になる、又はからなる。この実施形態の一態様において、ヘテロレプティックビスマス前駆体は、ＢｉＩｍｉｄＭｅ$_{2}$を含む、から本質的になる、又はからなる。

【００６３】

別の実施形態において、ビスマス含有膜を堆積するために開示され、特許請求される方法で使用されるヘテロレプティックビスマス化合物は、式Ｂｉ（Ｒ^{a}）$_{x}$（Ａｒ）$_{3-x}$のヘテロレプティックビスマス前駆体であって、ここで、ｘ＝１、Ｒ^{a}はメチル基であり、各Ａｒはフェニル基（「ＢｉＰｈ$_{2}$Ｍｅ」）：

【化１５】



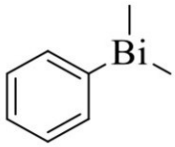
である前駆体を含む、から本質的になる、又はからなる。前駆体ＢｉＰｈ$_{2}$Ｍｅは、Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，２０（３），５８６－５８９（２００１）及びＣｈｅｍ．Ｂｅｒ．，１１８，１０３１－１０３８（１９８５）に記載されているが、堆積プロセス

では使用されていない。

【００６４】

別の実施形態において、ビスマス含有膜を堆積するために開示され、特許請求される方法で使用されるヘテロレプティックビスマス化合物は、式Ｂｉ（Ｒａ）$_x$（Ａｒ）$_{3-x}$のヘテロレプティックビスマス前駆体であって、ここで、ｘ＝２、各Ｒａはメチル基であり、Ａｒはフェニル基（「ＢｉＰｈＭｅ$_2$」）：

【化１６】

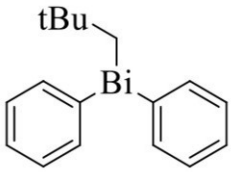


である前駆体を含む、から本質的になる、又はからなる。前駆体ＢｉＰｈＭｅ$_2$は、Ｚ．Ｎａｔｕｒｆｏｒｓｃｈ．，Ｂ，４０，１４７６（１９８５）に記載されているが、堆積プロセスでは使用されていない。

【００６５】

別の実施形態において、ビスマス含有膜を堆積するために開示され、特許請求される方法で使用されるヘテロレプティックビスマス化合物は、式Ｂｉ（Ｒａ）$_x$（Ａｒ）$_{3-x}$のヘテロレプティックビスマス前駆体であって、ここで、ｘ＝１、Ｒａはネオペンチル基であり、各Ａｒはフェニル基（「ＢｉＰｈ$_2$Ｎｐ」）：

【化１７】



である前駆体を含む、から本質的になる、又はからなる。前駆体ＢｉＰｈ$_2$Ｎｐは、Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，２２（１４），２９２９－２９２４（２００３）に記載されているが、堆積プロセスでは使用されていない。

【００６６】

別の実施形態において、ビスマス含有膜を堆積するために開示され、特許請求される方法で使用されるヘテロレプティックビスマス化合物は、上記の式Ｂｉ（Ｒａ）$_x$（Ａｒ）$_{3-x}$のヘテロレプティックビスマス前駆体を含む、から本質的になる、又はからなる。

【００６７】

開示され、特許請求される前駆体を利用することができる化学気相堆積プロセスは、半導体タイプのマイクロエレクトロニクスデバイスなどの製造に使用されるもの、例えば、ＡＬＤ及びプラズマ増強ＡＬＤ（ＰＥＡＬＤ）を含むが、これらに限定されない。これは、一実施形態において、例えば、金属含有膜は、ＡＬＤプロセスを使用して堆積される。別の実施形態において、例えば、金属含有膜は、プラズマ増強ＡＬＤ（ＰＥＡＬＤ）プロセスを使用して堆積される。

【００６８】

開示され、特許請求される前駆体を堆積させることができる適切な基板は、特に限定されず、意図される最終用途に応じて様々である。例えば、基板は、ＨｆＯ$_2$系材料、ＴｉＯ$_2$系材料、ＺｒＯ$_2$系材料、希土類酸化物系材料、三元酸化物系材料などのような酸化物、又は窒化物系膜から選択されてもよい。他の基板は、金属基板（例えば、Ａｕ、Ｐｄ、Ｒｈ、Ｒｕ、Ｗ、Ａｌ、Ｎｉ、Ｔｉ、Ｃｏ、Ｐｔ、並びに金属シリサイド（例えば、ＴｉＳｉ$_2$、ＣｏＳｉ$_2$、及びＮｉＳｉ$_2$）；金属窒化物含有基板（例えば、ＴａＮ、Ｔｉ

Ｎ、ＷＮ、ＴａＣＮ、ＴｉＣＮ、ＴａＳｉＮ、及びＴｉＳｉＮ）；半導体材料（例えば、Ｓｉ、ＳｉＧｅ、ＧａＡｓ、ＩｎＰ、ダイヤモンド、ＧａＮ、及びＳｉＣ）；絶縁体（例えば、SiO_2、Si_3N_4、ＳｉＯＮ、HfO_2、Ta_2O_5、ZrO_2、TiO_2、Al_2O_3、及びチタン酸バリウムストロンチウム）；それらの組み合わせ）などの固形基板を含むことができる。好ましい基板は、HfO_2系材料、TiO_2系材料、ZrO_2系材料、希土類酸化物系材料、及びケイ素酸化物系基板を含む。

【００６９】

そのような堆積方法及びプロセスにおいて、酸化剤を利用することができる。酸化剤は、典型的には気体形態で導入される。適切な酸化剤の例としては、酸素ガス、水蒸気、オゾン、酸素プラズマ、又はそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【００７０】

堆積方法及びプロセスもまた、１種以上のパージガスを含み得る。未消費の反応物質及び／又は反応副生成物をパージするために使用されるパージガスは、前駆体と反応しない不活性ガスである。例示的なパージガスとして、アルゴン（Ａｒ）、窒素（N_2）、ヘリウム（Ｈｅ）、ネオン、及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。例えば、Ａｒなどのパージガスを、約１０～約２０００ｓｃｃｍの範囲の流量で、約０．１～１００００秒間、反応器内に供給し、それによって、反応器内に残存し得る未反応材料及び任意の副生成物をパージする。

【００７１】

堆積方法及びプロセスは、反応を誘導し、基板上に金属含有膜又はコーティングを形成するために、前駆体、酸化剤、他の前駆体又はそれらの組み合わせの少なくとも１種にエネルギーを適用することを必要とする。そのようなエネルギーは、熱、プラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合プラズマ、Ｘ線、ｅビーム、光子、リモートプラズマ法、及びそれらの組み合わせによって提供され得るが、これらに限定されない。幾つかのプロセスにおいて、二次ＲＦ周波数源を使用して、基板表面でのプラズマ特性を修正することができる。プラズマを利用する場合、プラズマ生成プロセスは、プラズマが反応器内で直接生成される直接プラズマ生成プロセス、又は代わりに、プラズマが反応器の外部で生成され、反応器内に供給されるリモートプラズマ生成プロセスを含み得る。

【００７２】

そのような堆積方法及びプロセスにおいて利用される場合、適切な前駆体、例えば、本明細書にて開示され、特許請求されるものは、種々の方法でＡＬＤ反応器のような反応チャンバに送達され得る。場合によっては、液体送達システムを利用することができる。他の例において、例えば、Ｓｈｏｒｅｖｉｅｗ，ＭＮのＭＳＰ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎによって製造されたターボ蒸発器のような組み合わせ液体送達及びフラッシュ蒸発プロセスユニットを使用して、低揮発性材料を体積に関して送達することを可能にし、前駆体の熱分解なしに再現性のある輸送及び堆積をもたらすことができる。本明細書に記載される前駆体組成物は、直接液体注入（ＤＬＩ）を介して原料試薬として有効に使用され、これらの金属前駆体の蒸気流をＡＬＤ反応器へ提供することができる。

【００７３】

これらの堆積方法及びプロセスにおいて使用される場合、開示され、特許請求される前駆体は、水についてサブｐｐｍレベルまで乾燥される能力のために、特に望ましい炭化水素溶媒と混合することができ、それらを含むことができる。前駆体に使用することができる例示的な炭化水素溶媒としては、トルエン、メシチレン、クメン（イソプロピルベンゼン）、ｐ－シメン（４－イソプロピルトルエン）、１，３－ジイソプロピルベンゼン、オクタン、ドデカン、１，２，４－トリメチルシクロヘキサン、ｎ－ブチルシクロヘキサン及びデカヒドロナフタレン（デカリン）が挙げられるが、これらに限定されない。開示され、特許請求される前駆体はまた、ステンレス容器中で貯蔵及び使用することができる。特定の実施形態において、炭化水素溶媒は、高沸点溶媒であるか、又は１００セルシウス度以上の沸点を有する。開示され、特許請求される前駆体はまた、他の適切な金属前駆体

と混合することができ、混合物は、二元金属含有膜の成長のために両方の金属を同時に送達するために使用される。

【００７４】

アルゴン及び／又は他のガスの流れをキャリアガスとして使用して、前駆体パルシング中に、開示され、特許請求される前駆体の少なくとも１種を含有する蒸気を反応チャンバに送達することを助けることができる。前駆体を送達するとき、反応チャンバプロセス圧力は、１～５０Ｔｏｒｒ、好ましくは５～２０Ｔｏｒｒである。

【００７５】

基板温度は、高品質の金属含有膜の堆積において重要なプロセス変数となり得る。典型的な基板温度は、約１５０℃～約５５０℃の範囲である。より高い温度は、より高い膜成長速度を促進することができる。

【００７６】

上記を考慮すると、当業者は、開示され、特許請求される主題が、以下のような化学気相堆積プロセスにおける開示され、特許請求される前駆体の使用をさらに含むことを認識する。

【００７７】

一実施形態において、開示され、特許請求される主題は、以下のステップを含む、基板の少なくとも１つの表面上にビスマス含有膜を形成するための方法を含む：

ａ．反応容器内に少なくとも１つの表面を有する基板を提供すること；

ｂ．堆積プロセスのための金属源化合物として開示され、特許請求される前駆体の１種を使用する熱原子層堆積（ＡＬＤ）プロセスによって、少なくとも１つの表面上にビスマス含有膜を形成すること。

この実施形態のさらなる態様において、この方法は、少なくとも１種の反応物質を反応容器に導入することを含む。この実施形態のさらなる態様において、この方法は、少なくとも１種の反応物質を反応容器に導入することを含み、ここで、少なくとも１種の反応物質は、水、二原子酸素、酸素プラズマ、オゾン、ＮＯ、$Ｎ_2Ｏ$、$ＮＯ_2$、一酸化炭素、二酸化炭素及びそれらの組み合わせの群から選択される。この実施形態の別の態様において、方法は、少なくとも１種の反応物質を反応容器に導入することを含み、少なくとも１種の反応物質は、アンモニア、ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン、ジアルキルヒドラジン、窒素、窒素／水素、アンモニアプラズマ、窒素プラズマ、窒素／水素プラズマ、及びそれらの組み合わせの群から選択される。この実施形態の別の態様において、方法は、少なくとも１種の反応物質を反応容器へ導入することを含み、ここで、少なくとも１種の反応物質は、水素、水素プラズマ、水素とヘリウムの混合物、水素とアルゴンの混合物、水素／ヘリウムプラズマ、水素／アルゴンプラズマ、ホウ素含有化合物、ケイ素含有化合物、及びそれらの組み合わせの群から選択される。

【００７８】

一実施形態において、開示され、特許請求される主題は、以下のステップを含む熱原子層堆積（ＡＬＤ）プロセス又は熱ＡＬＤ様プロセスを介してビスマス含有膜を形成する方法を含む：

ａ．反応容器内に基板を提供すること；

ｂ．開示され、特許請求されるビスマス前駆体の１種以上を反応容器に導入すること；

ｃ．反応容器を第１のパージガスでパージすること；

ｄ．反応容器へ原料ガスを導入すること；

ｅ．反応容器を第２のパージガスでパージすること；

ｆ．所望の厚さのビスマス含有膜が得られるまで、ステップｂ～ｅを順次繰り返すこと。

この実施形態のさらなる態様において、原料ガスは、水、二原子酸素、オゾン、ＮＯ、$Ｎ_2Ｏ$、$ＮＯ_2$、一酸化炭素、二酸化炭素及びそれらの組み合わせから選択される酸素含有原料ガスの１種以上である。この実施形態の別の態様において、原料ガスは、アンモニア、ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン、ジアルキルヒドラジン、窒素、窒素／水素、アンモニアプラズマ、窒素プラズマ、窒素／水素プラズマ及びそれらの混合物から選択され

る窒素含有原料ガスの１種以上である。この実施形態のさらなる態様において、第１及び第２のパージガスは、アルゴン、窒素、ヘリウム、ネオン、及びそれらの組み合わせの１種以上からそれぞれ独立して選択される。この実施形態のさらなる態様において、本方法は、１種以上の前駆体、原料ガス、基板、及びそれらの組み合わせにエネルギーを適用することをさらに含み、エネルギーは、熱、プラズマ、パルスプラズマ、ヘリコンプラズマ、高密度プラズマ、誘導結合プラズマ、Ｘ線、ｅビーム、光子、リモートプラズマ法、及びそれらの組み合わせの１種以上である。この実施形態のさらなる態様において、本方法のステップｂは、キャリアガスの流れを使用して前駆体を反応容器内に導入して、反応容器内に前駆体の蒸気を送達するステップをさらに含む。この実施形態のさらなる態様において、本方法のステップｂは、トルエン、メシチレン、イソプロピルベンゼン、４－イソプロピルトルエン、１，３－ジイソプロピルベンゼン、オクタン、ドデカン、１，２，４－トリメチルシクロヘキサン、ｎ－ブチルシクロヘキサン、及びデカヒドロナフタレン並びにそれらの組み合わせの１種以上を含む溶媒媒体の使用をさらに含む。

【００７９】

本開示の一態様において、ビスマス前駆体を使用して、多成分酸化物膜を共堆積し得る。多成分酸化物膜は、さらに、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、チタン、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、タングステン、テルル及びアンチモンから選択される１種以上の元素の酸化物を含んでもよい。

【００８０】

一実施形態において、開示され、特許請求される主題は、以下のステップを含む熱原子層堆積（ＡＬＤ）プロセス又は熱ＡＬＤ様プロセスにおいて、ビスマス含有多成分酸化物膜を形成する方法を含む：

ａ．反応器内に基板を提供すること；
ｂ．開示され、特許請求されるビスマス前駆体の１種以上を反応容器に導入すること；
ｃ．ビスマス以外の元素を含む１種以上の共前駆体を反応容器に導入すること；
ｄ．反応容器を第１のパージガスでパージすること；
ｅ．反応容器へ原料ガスを導入すること；
ｆ．反応容器を第２のパージガスでパージすること；
ｇ．所望の厚さのビスマス含有多成分酸化物膜が得られるまで、ステップｂ～ｆを順次繰り返すこと。

【００８１】

別の実施形態において、開示され、特許請求される主題は、以下のステップを含む熱原子層堆積（ＡＬＤ）プロセス又は熱ＡＬＤ様プロセスにおいて、ビスマス含有多成分酸化物膜を形成する方法を含む：

ａ．反応器内に基板を提供すること；
ｂ．開示され、特許請求されるビスマス前駆体の１種以上を反応容器に導入すること；
ｃ．反応容器を第１のパージガスでパージすること；
ｄ．反応容器へ原料ガスを導入すること；
ｅ．反応容器を第２のパージガスでパージすること；
ｆ．ビスマス以外の元素を含む１種以上の共前駆体を反応容器に導入すること；
ｇ．反応容器を第３のパージガスでパージすること；
ｈ．反応容器へ原料ガスを導入すること；
ｉ．反応容器を第４のパージガスでパージすること；
ｊ．所望の厚さのビスマス含有多成分酸化物膜が得られるまで、ステップｂ～ｉを順次繰り返すこと。

【００８２】

共前駆体の例としては、トリメチルアルミニウム、テトラキス（ジメチルアミノ）チタン、テトラキス（エチルメチルアミノ）ジルコニウム、テトラキス（エチルメチルアミノ）ハフニウム及びトリス－イソプロピルシクロペンタジエニルランタンが挙げられるが、

これらに限定されない。
【００８３】
別の実施形態において、ビスマス含有膜は、自己制限成長を促進する基板、すなわち「ＳＬＧ酸化物層」上に直接堆積される。ＳＬＧ酸化物層は、ビスマス含有膜の自己制限成長を刺激する酸化物の薄層（また酸化物の薄膜）である。自己制限成長は、ビスマス含有膜の堆積速度がサイクル数の増加と共に実質的に低下する場所で及び場合に起こる。自己制限成長は、高アスペクト比フィーチャ上への薄膜のコンフォーマルな堆積に望まれる。理論により拘束されないが、自己制限成長は、ＳＬＧ酸化物層上へのビスマス含有膜の堆積速度と比較して、ビスマス含有膜上へのビスマス含有膜の堆積速度が著しく低いことに起因すると考えられる。
【００８４】
ＳＬＧ酸化物の例は、酸化アルミニウム及び酸化チタンを含み得るが、これらに限定されない。ＳＬＧ酸化物層の厚さは、好ましくは５ｎｍ未満であり、より好ましくは３ｎｍ未満であり、及びさらに好ましくは１ｎｍ未満である。
【実施例】
【００８５】
ここで、本開示のより具体的な実施形態及びそのような実施形態の裏付けを提供する実験結果を参照する。実施例は、開示され、特許請求される主題をより完全に例示するために以下に与えられ、開示される主題を決して限定するものとして解釈されるべきではない。
【００８６】
開示された主題の精神又は範囲から逸脱することなく、開示された主題及び本明細書に提供された特定の実施例において、様々な修正及び変更を行うことができることは、当業者には明らかであろう。したがって、以下の実施例によって提供される説明を含む、開示される主題は、いずれかの特許請求の範囲及びそれらの等価物の範囲内に入る、開示される主題の修正及び変更を包含することが意図される。
【００８７】
材料及び方法
【００８８】
実施例に記載した全ての反応及び操作は、不活性雰囲気のグローブボックス又は標準的なシュレンク技術を用いて窒素雰囲気下で行った。全ての化学物質は、Ｍｉｌｌｉｐｏｒｅ－Ｓｉｇｍａから受け取った。
【００８９】
具体的な実施例
【００９０】
実施例１：$BiPh_2Cl$の合成
【００９１】
$BiCl_3$（３４．２３ｇ）をテトラヒドロフラン１００ｍＬに溶解した。$BiPh_3$（２８．３５ｇ）をテトラヒドロフラン２００ｍＬに溶解した。$BiCl_3$のテトラヒドロフラン溶液を$BiPh_3$の溶液に－１０℃で１．５時間かけて滴下添加した。濁った溶液を室温で一晩撹拌し、濾過して少量の不溶性固体を除去した。溶媒を減圧下で除去し、白色固体を得た。固体を６０℃で１時間減圧乾燥し、ジエチルエーテルで洗浄し、再乾燥した。３４．２ｇの$BiPh_2Cl$を回収し、９８％であった。
【００９２】
分析：^1H ＮＭＲ（C_6D_6，２５℃）：７．３５（ｍ，４Ｈ）、７．６２（ｔ，４Ｈ）、８．２９（ｄ，２Ｈ）
【００９３】
実施例２：$BiPh_2Me$の合成及び精製
【００９４】
$BiPh_2Me$の合成の合成は、Ｃｈｅｍ．Ｂｅｒ．，１１８，１０３１－１０３８（１９８５）に記載されている。この手順を再現する試みは、減圧蒸留によって精製するこ

とが困難であった低純度の物質を与えた。反応溶媒をトルエンに変えることは、減圧蒸留によって精製することができる純粋な物質を与えた。理論上、トルエン中の不均一反応混合物は、不溶性不純物から生成物を分離した。不純物は、可溶性であれば、生成物の分解に触媒作用を及ぼす。

【００９５】

ＢｉＰｈ$_2$Ｃｌ（３４．２３ｇ、８５．９ｍｍｏｌ）をトルエン２５０ｍＬに懸濁し、－７８℃に冷却した。ＭｅＬｉ（６０ｍＬ、Ｅｔ$_2$Ｏ中１．６Ｍ、９６ｍｍｏｌ）を、カニューレを介して滴下添加し、混合物を室温に温めながら１８時間攪拌した。全ての揮発性成分を減圧下で除去し、濁った油状物を得た。油状物をヘキサンの一部（３×５０ｍＬ）で抽出した。ヘキサンの各部分を濾過によって回収した。濾液を合わせ、減圧下で濃縮し、無色の油状物（３０．４２ｇ、９９％）を得た。油状物を減圧分留により精製した。第１の分留は、無色油状物（３．５ｇ、^{1}Ｈ　ＮＭＲによりＢｉＰｈＭｅ$_2$として確認）として３１℃／６０ｍＴｏｒｒで回収した。第２の主要な分留は、９８℃／７７ｍＴｏｒｒで（２５．２ｇ、７８％）で回収した。

【００９６】

分析：^{1}Ｈ　ＮＭＲ（Ｃ$_6$Ｄ$_6$，２５℃）：１．１９（ｓ，３Ｈ）、７．０８－７．１３（ｍ，３Ｈ）、７．１５－７．１９（ｍ，４Ｈ）、７．６７－７．７０（ｍ，４Ｈ）

【００９７】

実施例３：ＢｉＰｈ（Ｎｐ）$_2$の合成

【００９８】

ＢｉＰｈＣｌ$_2$（３７．６３ｇ、１０５．４ｍｍｏｌ）を３００ｍＬのトルエンに懸濁し、－７８℃に冷却した。ネオペンチルＭｇＣｌ（２０９ｍＬ、ＴＨＦ中１Ｍ、２０９ｍｍｏｌ）を、カニューレを介して滴下添加し、混合物を室温に温めながら１８時間撹拌した。磁気撹拌が無効になるように１８時間後に多量の固体が形成された。２００ｍＬのＴＨＦを添加して固体を溶解した。撹拌を２４時間続けた。全ての揮発性成分を減圧下で除去し、淡褐色の固体を得た。固体をヘキサンの一部（３×１５０ｍＬ）で抽出した。ヘキサンの各部分を濾過によって回収した。３つのヘキサンの濾液を合わせ、減圧下で濃縮し、無色油状物を得た。無色油状物を減圧蒸留により精製した（４１．２２ｇ、９１．３％）。

【００９９】

分析：１Ｈ　ＮＭＲ（Ｃ$_6$Ｄ$_6$，２５℃）：１．０２（ｓ，１８Ｈ）、２．１５（ｄ，２Ｈ）、２．２７（２，２Ｈ）、７．１３－７．１７（ｍ，１Ｈ）、７．１９－７．２４（ｍ，２Ｈ）、７．８１－７．８４（ｍ，２Ｈ）

【０１００】

実施例４：ＢｉＰｙｒ（ＮＰ）$_2$の合成

【０１０１】

トリス（Ｎ－メチル－２－ピロリル）ビスマス（ＢｉＰｙｒ$_3$）の合成は、三塩化ビスマスとＮ－メチル－２－ピロリルリチウムの塩メタセシスを経て合成された。Ｄａｌｔｏｎ　Ｔｒａｎｓ．，４６，８２６９－８２７８（２０１７）から分析データを、合成物を確認する比較のために、使用した。５０ｍＬのＴＨＦに溶解したＢｉＰｙｒ$_3$（３．０４ｇ、６．７７ｍｍｏｌ）を、１００ｍＬのＴＨＦに溶解したＢｉＣｌ$_3$（４．２７ｇ、１３．５４ｍｍｏｌ）に滴下した。溶液を１８時間撹拌した。－７８℃に冷却しながら、ネオペンチルＭｇＣＬ（４０．６ｍＬ、ＴＨＦ中１Ｍ、４０．６ｍｍｏｌ）を、カニューレを介して滴下添加した。混合物を室温に温めながら１８時間撹拌した。揮発性成分を１ｔｏｒｒの減圧下で除去し、フラスコを３０℃に温和に加熱した。粗物質をヘキサンの一部（３×５０ｍＬ）で抽出した。ヘキサンの各部分を濾過によって回収した。濾液を合わせ、減圧下に濃縮し、濁った油状物を得た（８．６１ｇ、９８％）。この油状物を６０ｍＴｏｒｒで７０℃に加熱し、トリスネオペンチルビスマスに昇華させた。次に、この油状物を６０ｍＴｏｒｒで１１０℃に加熱し、無色の液体を蒸留した（２．１７ｇ、２５％、沸点＝６３℃／６０ｍＴｏｒｒ）。

【０１０２】
分析：^{1}Ｈ　ＮＭＲ（C_6D_6，２５℃）：１．０１（ｓ，１８Ｈ）、２．２０（ｄ，２Ｈ）、２．４９（２，２Ｈ）、３．２３（ｓ，３Ｈ）、６．５２－６．５５（ｍ，２Ｈ）、６．６５（ｔ，１Ｈ）
【０１０３】
実施例５：Ｂｉ（Ｎｐ）$_3$の合成
【０１０４】
$BiCl_3$（４６．５２ｇ、１１６ミリモル）を２００ｍＬのＴＨＦに溶解し、－７８℃に冷却した。ネオペンチルＭｇＣｌ（３５０ｍＬ、ＴＨＦ中１Ｍ、３５０ｍｍｏｌ）を、カニューレを介して滴下添加し、混合物を室温に温めながら１８時間撹拌した。全ての揮発性成分を減圧下（１Ｔｏｒｒ、３０℃）で除去し、淡灰色固体を得た。固体をペンタンの一部（４×２００ｍＬ）で抽出した。ペンタンの各部分を濾過によって集め、合わせ、次に減圧下（１Ｔｏｒｒ）で濃縮して白色固体を得た。固体を８０℃、１００ｍＴｏｒｒでトリスネオペンチルビスマスに昇華させた（４８ｇ、９６％）。
【０１０５】
分析：^{1}Ｈ　ＮＭＲ（C_6D_6，２５℃）：１．０９（ｓ，２７Ｈ）、２．１１（ｄ，６Ｈ）
【０１０６】
実施例６：ヘテロレプティックビスマス前駆体の熱分析
【０１０７】
熱安定性及び揮発性などの物理的特性は、前駆体中の配位子によって決定される。ビスマスアリール化合物は低い揮発性及び高い熱安定性を有する。ビスマスアルキル化合物は高い揮発性及び低い熱安定性を有する。アリール及びアルキル配位子を含有するヘテロレプティックビスマス前駆体は、驚くべきことに、ホモレプティック化合物に関して中間の物理的特性を有する。ヘテロレプティックビスマス前駆体を用いる原子層堆積は、低い揮発性及び低い熱安定性によって課される制限なしに、Bi_2O_3の薄膜を堆積することができる。ヘテロレプティックビスマス前駆体は、半導体及びメモリデバイスの大量製造に適した方法でBi_2O_3の原子層堆積を可能にする。
【０１０８】
図２は、示差走査熱量測定によって測定し、熱分解のそれぞれの開始を比較した、$BiMe_3$、$BiPh_2Me$及び$BiPh_3$の熱安定性解析を示す。熱安定性の傾向は化合物中の配位子の種類に依存した。表３に示すように、$BiMe_3$は約１７０℃で分解し始め、$BiPh_2Me$は約２５０℃、$BiPh_3$は３００℃付近で分解された。具体的には、$BiPh_2Me$及び$BiPh_3$はそれぞれ２５０℃及び３００℃で分解し始めた。
【０１０９】
【表３】

前駆体	分解温度	温度（１Ｔｏｒｒ蒸気圧における）
$BiMe_3$	１７０℃	２０℃未満
$BiPh_2Me$	２５０℃	１１０℃
$BiPh_3$	３００℃	１７５℃

表３

【０１１０】
図３は、ヘテロレプティックビスマス前駆体の蒸気圧曲線を示す（比較のためのホモレプティック前駆体$BiMe_3$及び$BiPh_3$の蒸気圧曲線を含む）。
【０１１１】
１Ｔｏｒｒの蒸気圧を生成するために必要な温度を決定するために、幾つかのヘテロレプティックビスマス化合物の蒸発データをＴＧＡによって集めた。表３に示すように、Ｂ

ｉＰｈ$_2$Ｍｅについてその温度は１１０℃に決定された。６０～１３０℃の範囲が全てのヘテロレプティック化合物について決定された。比較のため、ＢｉＰｈ$_3$について１７５℃の温度が決定された。ＢｉＭｅ$_3$の蒸気圧データに関して、Ｆｌｕｉｄ　Ｐｈａｓｅ　Ｅｑｕｉｌｉｂｒｉａ，３６０，１０６－１１０（２０１３）は、１Ｔｏｒｒの蒸気圧について必要な温度は、２０℃未満であると報告している。この１Ｔｏｒｒ温度は、合理的な方法でプロセスを実行するための前駆体容器の設定温度を表すため、原子層堆積プロセスにとって興味深い。本発明の前駆体は、３０℃から１３０℃に１ｔｏｒｒの蒸気圧を有する。

【０１１２】

実施例７：ビスマス含有膜の堆積

【０１１３】

Ｂｉ$_2$Ｏ$_3$薄膜を堆積するために、幾つかのビスマス前駆体を堆積実験で試験した。実験は、ＡＬＤと一致する方法で実施された（すなわち、前駆体及び酸化剤は、不活性ガスパージによって独立して分離された反応チャンバに送達された）。一般に、ヘテロレプティックビスマス前駆体は、ガス状前駆体の飽和パルスを送達するために、約１００℃の妥当な容器温度を必要とした。これは、ホモレプティックビスマス前駆体と比較したそれらの中間的な揮発性特性のために予想された。トリ（ネオペンチル）ビスマス前駆体は揮発性であり、十分な蒸気圧を生成するために温和な容器加熱を必要とする。トリ（フェニル）ビスマスの容器温度は、パルス当たり適切な量の前駆体蒸気を送達するために、１６０℃と高く設定された。コールドスポットなしで前駆体容器及び送達配管を均一に約１００℃に加熱することは、ＡＬＤ装置で一般的に使用される加熱ジャケット及び加熱テープを用いて管理可能な作業である。

【０１１４】

反応器設定下での前駆体安定性を決定するために、「Ｂｉ　ＣＶＤ」実験が実施された。表４に示すように、熱分解による堆積したビスマスの量を測定するために、前駆体を反応チャンバ（Ｏ$_3$酸化剤なし）内にパルスした。ヘテロレプティック前駆体は、２８０℃及び３２０℃で１００パルス後に１Å未満のビスマスを堆積した。４００℃でジ（ネオペンチル）フェニルビスマスは３Åのビスマスを堆積し、熱分解のわずかな増加を示した。トリ（ネオペンチル）ビスマスは４００℃で１５４２Åのビスマスを堆積したが、トリフェニルビスマスは３つの温度全てで無視できる量のビスマスを堆積した。これらの結果は、ビスマス－アリール結合の数及び熱安定性の間の関係を明確に実証する。さらに、ヘテロレプティックビスマス前駆体は、ＡＬＤと一致する方法でＢｉ$_2$Ｏ$_3$の制御された堆積を可能にするために十分な熱安定性を示した。ジフェニルメチルビスマス及びジ（ネオペンチル）フェニルビスマスの成長速度は、飽和条件付近の最適化前駆体パルス時間で０．１３Å／サイクルであると測定された。図４に示すように、ジフェニル－メチルビスマス及びジ（ネオペンチル）フェニルビスマスについての前駆体パルス時間は、飽和曲線に従って、ほぼ自己制限成長挙動について５秒及び２秒であるように選択された。図４の条件は、２８０℃、１００サイクル、ＢｉＰｈ$_2$Ｍｅでは５秒Ｏ$_3$パルス；ＢｉＰｈ（Ｎｐ）$_2$及びＢｉＮｐ$_3$では２秒Ｏ$_3$パルスである。特に、トリ（ネオペンチル）ビスマスは、おそらく前駆体の熱分解のために、自己制限成長を示さなかった。

【０１１５】

【表４】

堆積パラメータ		$BiPh_3$	$BiPh_2Me$	$BiPhNp_2$	$BiNp_3$
容器温度		１６０℃	１００℃	９０℃	８５℃
Ｂｉ　ＣＶＤ（Å）	２８０℃	０．４５	１．１９	０．８４	１．２４
	３２０℃	－	－	１．２６	１．９５
	４００℃	０	１．１２	３．０５	１５４２．５２
２８０℃におけるＧＰＣ（Å／サイクル）		０．３８	０．１３	０．１３	０．１６
前駆体パルス（秒）		２０	５	２	２
オゾンパルス（秒）		５	５	２	２
反応器の種類		ＣＮ－１，８”シャワーヘッド			
反応器のパージ		１０００ｓｃｃｍ、アルゴン			
チャンバのパージ		２Ｔｏｒｒ			
配線のパージ		３０ｓｃｃｍ、アルゴン、４３秒			
O_2流量		５００ｓｃｃｍ			
O_3パルス		２９０ｇ／Nm^3における２～５秒のパルス			
基板		ZrO_2			

表４

【０１１６】

実施例８：ＳＬＧ酸化物層上のＢｉ含有膜の自己制限成長

【０１１７】

酸化アルミニウムＳＬＧ酸化物層上で、ビスマス含有膜の自己制限成長（ＳＬＧ）を実証した。実験は、ＡＬＤと一致する方法で実施された（すなわち、前駆体及び酸化剤は、不活性ガスパージによって独立して分離された反応チャンバ内に送達された）。ＳＬＧ酸化物層は、３００℃でトリメチルアルミニウム／オゾン熱ＡＬＤプロセスによって堆積された。酸化ビスマス膜は、以下のＡＬＤシーケンスを使用して、２８０℃で$BiPh_2Me$ビスマス前駆体を使用して堆積された：$BiPh_2Me$／Ａｒパージ／O_3／Ａｒパージ＝５秒／４３秒／２秒／４３秒。酸化ビスマスＡＬＤプロセスにおけるサイクル数は、自己制限成長が達成され得るかどうかを決定するために、２０から２５０まで変化した。図５は、ＡＬＤサイクル数に対する酸化ビスマスの厚さの依存性を示す。結果は、酸化アルミニウムが酸化ビスマス膜のＳＬＧ酸化物層自己制限成長として使用される場合、自己制限成長を達成することができ、一方、酸化ジルコニウム上に自己制限成長は観察されないことを示す。

【０１１８】

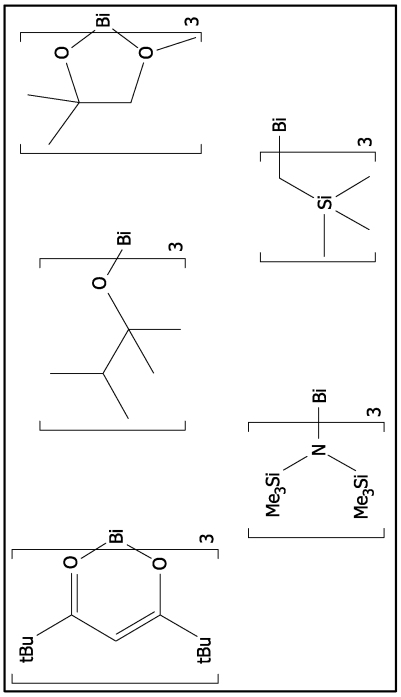
開示され、特許請求される方法は、論理的用途及び他の潜在的機能のためのモリブデン含有層を製造するために、半導体製造現場で一般的に見出される堆積ツールと組み合わせて使用され得ることが予想される。

【０１１９】

前述の説明は、主に例示の目的で意図されている。開示され、特許請求される主題は、その例示的な実施形態を参照して示され、説明されているが、開示され、特許請求される主題の精神及び範囲から逸脱することなく、その形態及び詳細における前述並びに様々な他の変化、省略、及び追加が、そこで行われ得ることが、当業者によって理解されるべきである。

【図面】

【図１】



従来技術
FIG. 1

【図２】

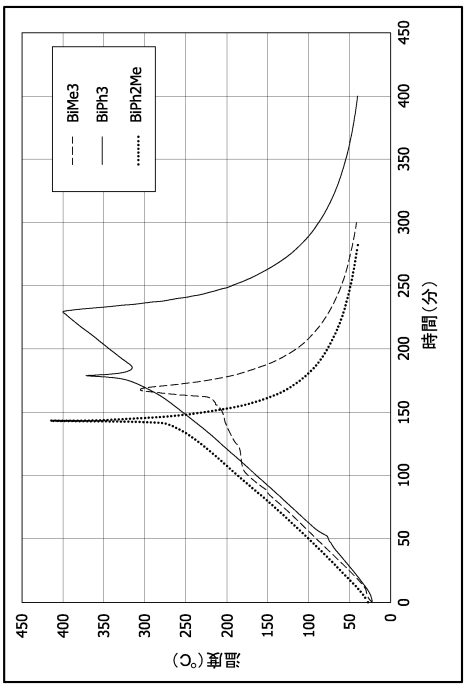


FIG. 2

【図３】

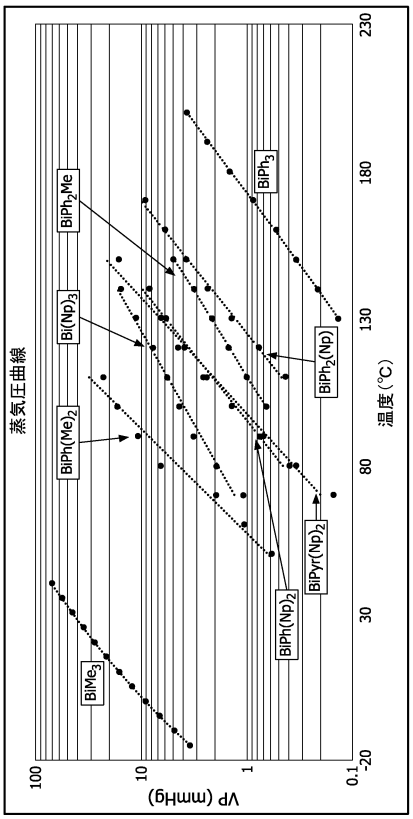


FIG. 3

【図４】

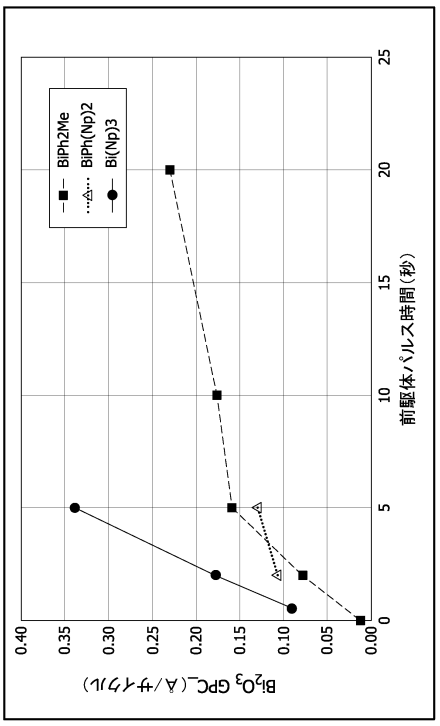


FIG. 4

【図５】

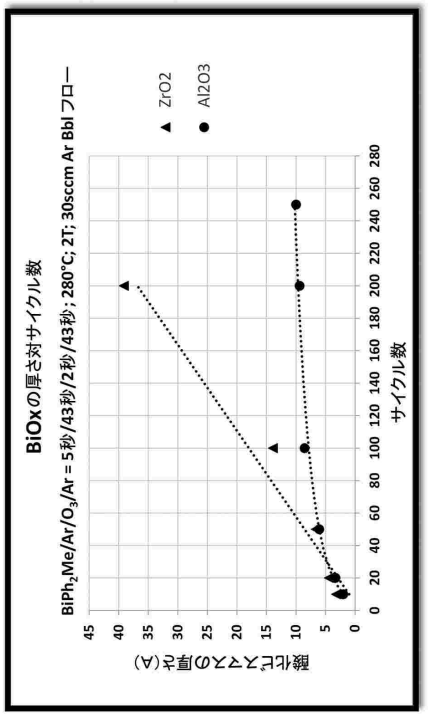

BiOxの厚さ対サイクル数
BiPh2Me/Ar/O3/Ar = 5秒/43秒/2秒/43秒; 280°C; 2T; 30sccm Ar Bbl フロー
ZrO2
Al2O3
酸化ビスマスの厚さ(Å)
サイクル数
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280

FIG. 5

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2022/081630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F9/94 C23C16/18 C23C16/40
ADD.

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)
C23C C07F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/204483 A1 (FURUKAWA TAISHI [JP] ET AL) 14 October 2004 (2004-10-14) page 9; example 1 -----	1-107
X	AU 2021 103 847 A4 (AMETA KESHAV LALIT [IN]; KANT RAVI [IN]) 9 September 2021 (2021-09-09) figure 1 -----	1,59,60, 64,65, 107
X	EP 3 292 876 A1 (UNIV GRAZ TECH [AT]) 14 March 2018 (2018-03-14) compound 3 page 13 -----	1,28,59, 60,63, 107
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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
8 March 2023	17/03/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bourghida, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2022/081630

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/050425 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 30 March 2017 (2017-03-30) example 4 page 21, example 2 page 17	1,9,11, 16,59, 60,63, 107
X	KIRIJ N V ET AL: "Synthesis and characterization of aryl(trifluoromethyl)bismuth compounds (R-C"6H"4)"3"-"nBi(CF"3)"n [R=H, 4-CH"3, 4-CF"3, 3-F, 4-F; n=1 and 2] and the reactions of (C"6H"5)"3"-"n"nBi(CF"3)"n [n=0-3] with benzoylpyridinium chloride", JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, ELSEVIER, NL, vol. 69, no. 3, 1 December 1994 (1994-12-01), pages 219-223, XP026635699, ISSN: 0022-1139 [retrieved on 1994-12-01] table 2 page 221	1,9,10, 16,59, 60,64, 65,107
X	KAUFFMANN THOMAS ET AL: "Neue Reagenzien, XXXII. Alkyldiphenylbismutane: Synthese, Eigenschaften und Halogenolyse", CHEMISCHE BERICHTE, vol. 118, no. 3, 1 March 1985 (1985-03-01) , pages 1031-1038, XP093029552, DE ISSN: 0009-2940, DOI: 10.1002/cber.19851180319 Retrieved from the Internet: URL:https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cber.19851180319> page 1032 compounds b-f	1,3-8, 59,60, 63,107

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2022/081630

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004204483 A1	14-10-2004	CN 1539841 A	27-10-2004
		DE 602004006904 T2	14-02-2008
		EP 1466918 A1	13-10-2004
		KR 20040087881 A	15-10-2004
		TW I272275 B	01-02-2007
		US 2004204483 A1	14-10-2004
AU 2021103847 A4	09-09-2021	NONE	
EP 3292876 A1	14-03-2018	NONE	
WO 2017050425 A1	30-03-2017	DE 102016001494 A1	23-03-2017
		EP 3352901 A1	01-08-2018
		JP 6824255 B2	03-02-2021
		JP 2018535817 A	06-12-2018
		US 2018272325 A1	27-09-2018
		WO 2017050425 A1	30-03-2017

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,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

アメリカ合衆国，アリゾナ ８５２８４，テンピ，サウス リバー パークウェイ ８５５５，バーサム マテリアルズ ユーエス，リミティド ライアビリティ カンパニー

(72)発明者 マイケル ティー．サボ

アメリカ合衆国，アリゾナ ８５２８４，テンピ，サウス リバー パークウェイ ８５５５，バーサム マテリアルズ ユーエス，リミティド ライアビリティ カンパニー

(72)発明者 ジェイソン ピー．コイル

アメリカ合衆国，アリゾナ ８５２８４，テンピ，サウス リバー パークウェイ ８５５５，バーサム マテリアルズ ユーエス，リミティド ライアビリティ カンパニー

Ｆターム（参考） 4K030 AA11 AA13 AA18 BA04 HA01 JA10 LA15