



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 042 943 A1** 2008.03.27

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 042 943.8**

(22) Anmeldetag: **10.09.2007**

(43) Offenlegungstag: **27.03.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C07F 7/00** (2006.01)

C07F 5/00 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2006-251575 15.09.2006 JP

(71) Anmelder:

Adeka Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Boeters & Lieck, 80331 München

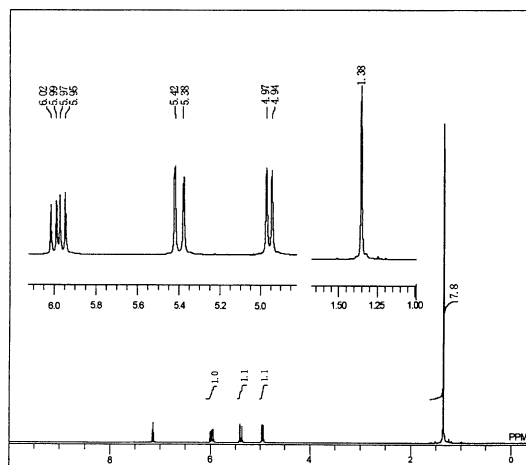
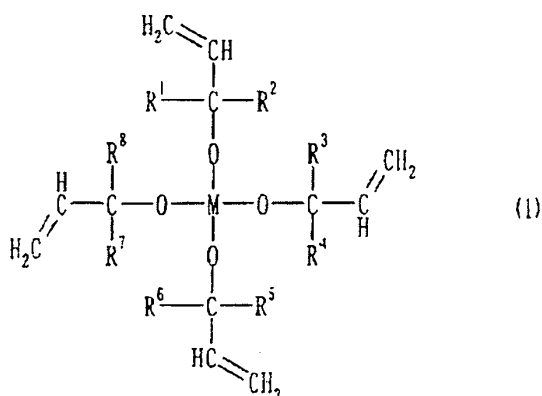
(72) Erfinder:

**Wada, Senji, Tokyo, JP; Abe, Tetsuji, Saitama, JP;
 Sakurai, Atsushi, Nagareyama, Chiba, JP;
 Higashino, Takashi, Tokyo, JP; Fujimoto,
 Ryusaku, Saitama, JP; Shimizu, Masako, Tokyo,
 JP**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Metallalkoxidverbindung, Material zum Bilden eines dünnen Films, und Verfahren zum Herstellen eines dünnen Films**

(57) Zusammenfassung: Eine Metallalkoxidverbindung, die durch die folgende allgemeine Formel (1) dargestellt wird,



wobei jeder Rest R^1 bis R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist; und M ein Titan-, Zirconium- oder Hafniumatom ist.

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

Gebiet der Erfindung:

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Metallalkoxidverbindung, die eine neue spezifische Struktur hat, auf ein Material zum Bilden eines dünnen Films, das die Verbindung enthält, und auf ein Verfahren zum Herstellen eines dünnen Films unter Verwendung des Materials.

[0002] Ein dünner Film, der Titan, Zirconium oder Hafnium enthält, wird als ein elektronisches Bauelement für elektronische Bauteile, so wie zum Beispiel Kondensatoren mit hoher Dielektrizität (high-dielectric capacitors), ferroelektrische Kondensatoren, Gate-isolierende Filme (gate insulating films) und Barrierefilme, oder als ein optisches Bauelement für optische Kommunikationsvorrichtungen, wie zum Beispiel optische Wellenleiter, optische Schalter, und optische Verstärker, verwendet.

[0003] Als ein Verfahren zum Herstellen des oben genannten dünnen Films können Flammenabscheidung (flame deposition), Sputtern (sputtering), Ionenplattieren, MOD, wie zum Beispiel beschichtende thermische Zersetzungs- und Sol-Gel-Verfahren, chemisches Aufdampfen, oder dergleichen genannt werden. Von diesen ist chemisches Aufdampfen (chemical vapor deposition, welche im folgenden einfach als CVD bezeichnet werden kann), einschließlich atomare Schichtabscheidung (Atomic Layer Deposition, ALD), wegen ihrer vielen Vorteile, einschließlich ausgezeichneter Eigenschaften bezüglich Kontrolle der Zusammensetzung und Stufenabdeckung (steil coverage), Eignung für Massenproduktion, Fähigkeit zum Bereitstellen von Hybridintegration, und dergleichen, ein geeignetes Herstellungsverfahren.

[0004] In dem CVD-Verfahren wird eine Metallverbindung, die organische Liganden hat, als eine Ausgangsverbindung verwendet, die als eine Quelle Metallatome für einen dünnen Film liefert. Es ist notwendig, dass eine Verbindung (Ausgangsverbindung), die für in CVD verwendete Materialien geeignet ist, derartige Eigenschaften hat, wie dass sie in einem flüssigen Zustand zu der Verdampfung und beim Transport transportierbar ist, einen hohen Dampfdruck hat und leicht zu verdampfen ist, und stabil gegen Wärme ist. Zusätzlich wird bei der Abscheidung eines dünnen Filmes die Zersetzung durch thermische und/oder chemische Reaktion leicht ablaufen. Als die Ausgangsverbindungen von Titan, Zirconium und Hafnium sind Tetrakis-Dialkylamid-Verbindungen und Tetrakis-Alkoxid-Verbindungen untersucht worden.

[0005] Die Patentdokumente 1 bis 4 offenbaren Tetrakis-Amid-Verbindungen. Die Patentdokumente 5 bis 7 offenbaren Tetrakis-Alkoxid-Verbindungen. Das Patentdokument 8 offenbart Tetrakis-Amid-Verbindungen, Tetrakis-Alkoxid-Verbindungen und dergleichen. Weiter wird in Anspruch 1 des Patentdokuments 9 eine Metallalkoxidverbindung offenbart, die durch $M(OR')_4$ dargestellt wird (R' ist eine Alkylgruppe oder eine Alkenylgruppe, die 2 bis 21 Kohlenstoffatome hat und verzweigt sein kann; und M ist Zirconium, Hafnium oder Titan). Jedoch wird bezüglich der Alkenylgruppe keine spezifische Struktur offenbart.

Patentdokument 1: offengelegte japanische Patentpublikation Nr. 2002-93803

Patentdokument 2: offengelegte japanische Patentpublikation Nr. 2002-93804

Patentdokument 3: koreanisches Patent Nr. 156980

Patentdokument 4: offengelegte japanische Patentpublikation Nr. 2006-182709

Patentdokument 5: offengelegte japanische Patentpublikation Nr. H5-239650

Patentdokument 6: japanische Patentanmeldungspublikation Nr. H6-60406

Patentdokument 7: offengelegte japanische Patentpublikation Nr. 2002-69641

Patentdokument 8: offengelegte japanische Patentpublikation Nr. 2005-340405

Patentdokument 9: offengelegte japanische Patentpublikation Nr. S60-258132

[0006] Tetrakis-Dialkylamid-Verbindungen haben Probleme bezüglich der thermischen Stabilität, und haben einen Nachteil bei der stabilen Herstellung von dünnen Filmen. Weiter werden Tetrakis-Alkoxid-Verbindungen bei der Abscheidung von dünnen Filmen nicht ausreichend zersetzt, und haben Probleme bezüglich der Produktivität.

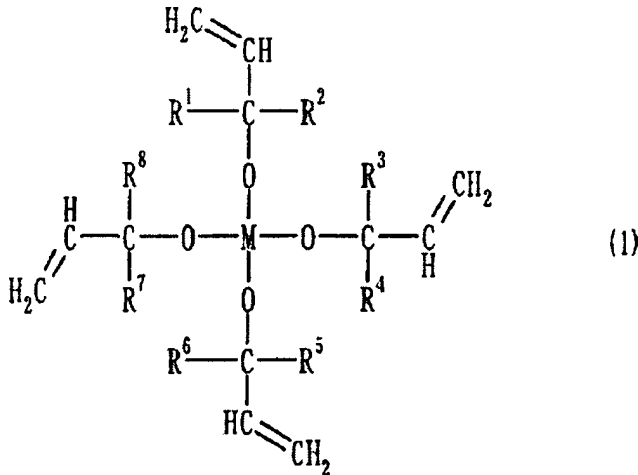
ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, in einem Herstellungsverfahren für einen dünnen Film, welches einen Verdampfungsschritt umfasst, der Ausgangsverbindung, die Titan, Zirconium und Hafnium an einen dünnen Film liefert, zu ermöglichen, vorteilhafte Zersetzungseigenschaften durch Wärme und/oder

Oxidation, thermische Stabilität, Dampfdruck und andere, die die Voraussetzungen erfüllen, die als ein Material zum Bilden von dünnen Filmen, insbesondere als ein Material für CVD, benötigt werden, zu haben.

[0008] Als ein Ergebnis von intensiven Untersuchungen fanden die gegenwärtigen Erfinder, dass die oben genannten Probleme durch eine Metallalkoxidverbindung, die eine spezifische Struktur hat, gelöst werden, und vervollständigten die vorliegende Erfindung.

[0009] Die vorliegende Erfindung hat nämlich die oben genannte Aufgabenstellung erreicht, indem eine Metallalkoxidverbindung bereitgestellt wird, die durch die folgende allgemeine Formel (1) dargestellt wird.



wobei jeder Rest R^1 bis R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist; M ist ein Titan-, ein Zirconium- oder ein Hafniumatom.

[0010] Weiter hat die vorliegende Erfindung die oben genannte Aufgabenstellung erreicht, indem ein Material zum Bilden eines dünnen Films bereitgestellt wird, das die oben genannte Metalloxidverbindung enthält.

[0011] Noch weiter hat die vorliegende Erfindung die oben genannte Aufgabenstellung erreicht, indem ein Verfahren zum Herstellen eines dünnen Films bereitgestellt wird, in dem der Dampf, der erhalten wird, indem die oben genannten Materialien zum Bilden eines dünnen Films verdampft werden, und der die Metallalkoxidverbindung enthält, über ein Substrat eingeführt wird; und der Dampf wird zersetzt und/oder chemisch zur Reaktion gebracht, so dass ein dünner Film auf dem Substrat abgeschieden wird.

[0012] Noch weiter hat die vorliegende Erfindung die oben genannte Aufgabenstellung erreicht, indem ein dünner Film bereitgestellt wird, der unter Verwendung des oben genannten Verfahrens zum Herstellen eines dünnen Films auf einem Substrat abgeschieden wird.

[0013] Die Metallalkoxidverbindung der vorliegenden Erfindung ermöglicht, dass in einem Herstellungsverfahren für einen dünnen Film, das einen Verdampfungsschritt umfasst, die Ausgangsverbindung, die Titan, Zirconium und Hafnium an einen dünnen Film liefert, vorteilhafte Zersetzungseigenschaften durch Wärme und/oder Oxidation, thermische Stabilität, Dampfdruck und andere, die die Voraussetzungen erfüllen, die als ein Material zum Bilden von dünnen Filmen, insbesondere als ein Material für CVD, benötigt werden, hat.

KURZE BESCHREIBUNG DER FIGUREN

[0014] **Fig. 1** zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Metallverbindung (Verbindung Nr. 9) der vorliegenden Erfindung, die in Beispiel 1 erhalten wurde.

[0015] **Fig. 2** zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Metallverbindung (Verbindung Nr. 15) der vorliegenden Erfindung, die in Beispiel 2 erhalten wurde.

[0016] **Fig. 3** zeigt die Messergebnisse der Differential-Thermo-Analyse (DTA) für die Metallverbindung (Verbindung Nr. 9) der vorliegenden Erfindung, und der Vergleichsverbindungen Tetrakis-(Ethylmethylamino)-Zirconium und Tetrakis-(tert-Butoxy)-Zirconium.

[0017] **Fig. 4** zeigt die Messergebnisse der Differential-Thermo-Analyse (DTA) für die Metallverbindung (Ver-

bindung Nr. 15) der vorliegenden Erfindung, und der Vergleichsverbindungen Tetrakis-(Ethylmethylamino)-Hafnium und Tetrakis-(tert-Butoxy)-Hafnium.

[0018] [Fig. 5](#) ist eine schematische Darstellung einer beispielhaften CVD-Vorrichtung, die in den Beispielen verwendet wurde, welche in dem Verfahren zum Herstellen eines dünnen Films der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

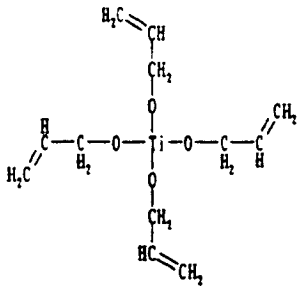
BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORM

[0019] Die Metallalkoxidverbindung der vorliegenden Erfindung wird durch die oben genannte allgemeine Formel (1) dargestellt, und hat eine vorteilhaftere thermische Stabilität im Vergleich mit Tetrakis-Dialkylamid-Verbindungen und, wenn dünne Filme abgeschieden werden, vorteilhaftere Zersetzungseigenschaften durch Oxidation im Vergleich mit Tetrakis-Alkoxid-Verbindungen.

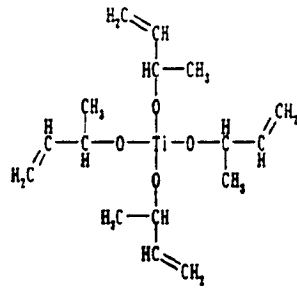
[0020] Deshalb ist die oben genannte Metallalkoxidverbindung besonders geeignet als eine Ausgangsverbindung für ein Herstellungsverfahren für einen dünnen Film, das einen Verdampfungsschritt umfasst, wie zum Beispiel das CVD-Verfahren, einschließlich das ALD-Verfahren.

[0021] Als spezifische Beispiele für die Metallalkoxidverbindung der vorliegenden Erfindung, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird, können die folgenden Verbindungen Nr. 1 bis Nr. 18 genannt werden:

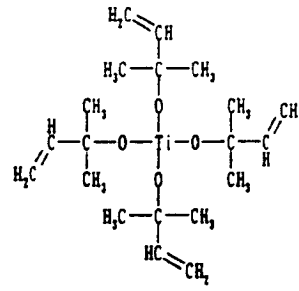
Verbindung Nr. 1



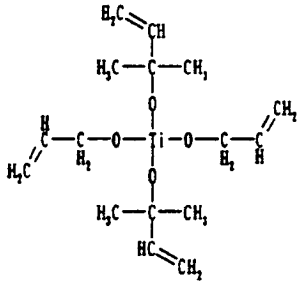
Verbindung Nr. 2



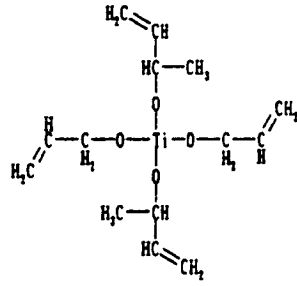
Verbindung Nr. 3



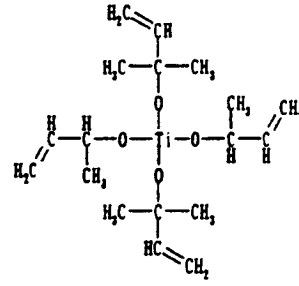
Verbindung Nr. 4



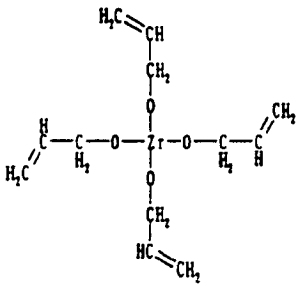
Verbindung Nr. 5



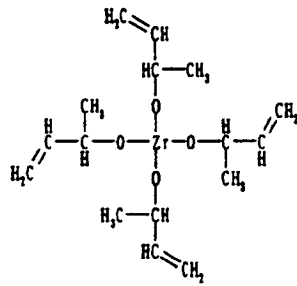
Verbindung Nr. 6



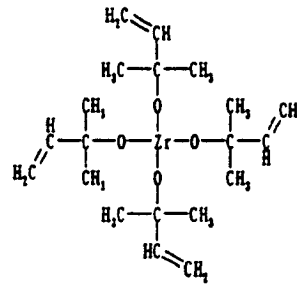
Verbindung Nr. 7



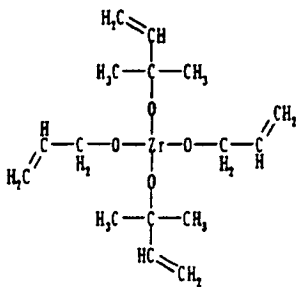
Verbindung Nr. 8



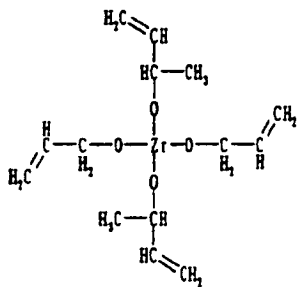
Verbindung Nr. 9



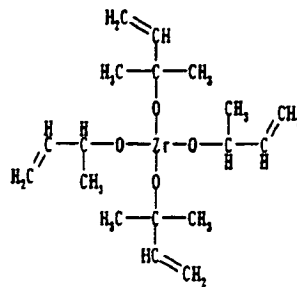
Verbindung Nr. 10



Verbindung Nr. 11



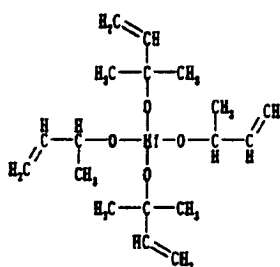
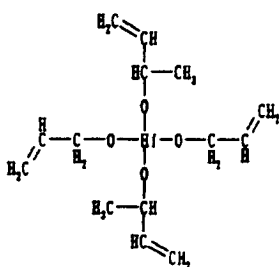
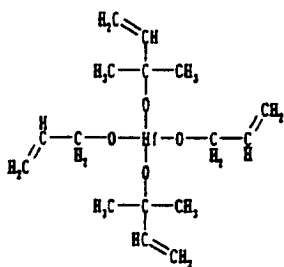
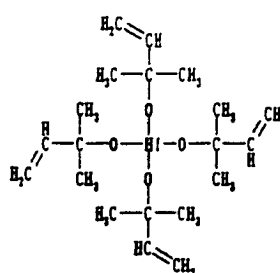
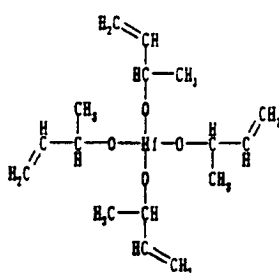
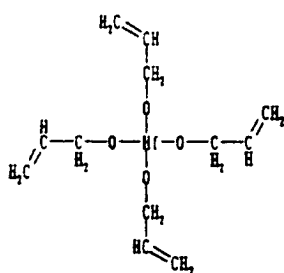
Verbindung Nr. 12



Verbindung Nr. 13

Verbindung Nr. 14

Verbindung Nr. 15



Verbindung Nr. 16

Verbindung Nr. 17

Verbindung Nr. 18

[0022] Eine Metallalkoxidverbindung der vorliegenden Erfindung, die erhalten wird, indem Methylgruppen für alle Reste R¹ bis R⁸ in der allgemeinen Formel (1) ersetzt werden (zum Beispiel die oben genannten Verbindungen Nr. 3, Nr. 9 und Nr. 15), wird besonders bevorzugt als eine Ausgangsverbindung für CVD oder ALD verwendet, weil die Verbindung eine vorteilhafte thermische Stabilität und einen hohen Dampfdruck hat und bei Raumtemperatur in einem flüssigen Zustand ist.

[0023] Die Metallalkoxidverbindung der vorliegenden Erfindung, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird, ist nicht besonders durch ihr Herstellungsverfahren eingeschränkt. Die Metallalkoxidverbindung kann hergestellt werden, indem bekannte Verfahren zur Synthese von Metallalkoxidverbindungen angewendet werden, einschließlich (a) einem Verfahren, in welchem ein Metallhalid, wie zum Beispiel Titan-tetrachlorid, Zirconium-tetrachlorid und Hafnium-tetrachlorid mit einer Alkoholverbindung in der Gegenwart einer Base, wie zum Beispiel Natrium, Natriumamid und Diethylamin, zur Reaktion gebracht wird; (b) einem Verfahren, in welchem ein Metallhalid mit einem Alkalimetallalkoxid zur Reaktion gebracht wird, das aus einem Alkalimetall und einem Alkohol, der das Metallalkoxid der vorliegenden Erfindung bildet, zusammengesetzt ist; (c) einem Verfahren unter Verwendung einer Alkoholaustauschreaktion, in welcher ein Metallalkoxid, wie zum Beispiel Methoxid, Ethoxid und Isopropoxid, als ein Quellenmaterial verwendet wird; und dergleichen.

[0024] Das Material zum Bilden von dünnen Filmen der vorliegenden Erfindung enthält die Metallalkoxidverbindung, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird, als eine Ausgangsverbindung, die einen dünnen Film bereitstellt. Die Form und der Zustand des Materials wird passend in Abhängigkeit von dem Verfahren ausgewählt, in welchem das Material zum Bilden von dünnen Filmen verwendet wird (zum Beispiel MOD, wie zum Beispiel beschichtende thermische Zersetzung (coating thermal decomposition) und Sol-Gel-Verfahren und CVD, einschließlich ALD). Das Material zum Bilden von dünnen Filmen der vorliegenden Erfindung wird geeignet verwendet, unter Berücksichtigung der Eigenschaften der Metallalkoxidverbindung, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird, als ein Material für das CVD, das einen Schritt des Verdampfens der Ausgangsverbindung umfasst, und wird besonders geeignet verwendet zur Herstellung eines dünnen Films, der Metalloxide enthält, die erhalten werden, indem die verdampfte Ausgangsverbindung mit einem Reaktionsgas, das Sauerstoff und/oder Ozon enthält, zur Reaktion gebracht wird.

[0025] Wo das Material zum Bilden eines dünnen Films der vorliegenden Erfindung ein Material für das Verfahren des chemischen Aufdampfens (chemical vapor deposition, CVD) ist, wird die Form und der Zustand in Abhängigkeit von dem Verfahren, wie zum Beispiel einem Transport- und Zufuhrverfahren, das in dem CVD-Verfahren verwendet wird, passend ausgewählt.

[0026] Als das oben erwähnte Transport- und Zufuhrverfahren kann ein Gas-Träger-Verfahren (gas carrier method) erwähnt werden, in welchem ein Material für CVD in einem Behälter des Materials durch Erwärmen

und/oder Verringern des Druckes verdampft wird; der resultierende Dampf wird in einen Reaktionsort zur Filmabscheidung eingeführt, falls notwendig mit einem Trägergas, wie zum Beispiel Argon, Stickstoff und Helium; und ein Flüssig-Träger-Verfahren (liquid carrier method), in welchem ein Material für CVD in einem flüssigen oder Lösungszustand zu einer Verdampfungskammer transportiert wird; das Material wird in der Kammer durch Erwärmen und/oder Verringern des Druckes verdampft; und der resultierende Dampf wird in einen Reaktionsort zur Filmabscheidung eingeführt.

[0027] In dem Gas-Träger-Verfahren wird die Metallalkoxidverbindung, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird, selbst als das Material für CVD verwendet; in dem Flüssig-Träger-Verfahren wird die Metallalkoxidverbindung, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird, selbst oder eine Lösung, die die Metallalkoxidverbindung in einem organischen Lösungsmittel aufgelöst umfasst, als das Material für CVD verwendet.

[0028] In einem Multikomponenten-CVD-Verfahren, in welchem ein dünner Multikomponenten-Film hergestellt wird, gibt es ein Verfahren zum getrennten Verdampfen und Zuführen jedes Materials für CVD (was im Folgenden als ein "Cocktail-Quellen-Verfahren" ("cocktail source process") bezeichnet werden kann), und ein Verfahren zum Verdampfen und Zuführen eines gemischten Materials, das zuvor durch Mischen von vielen Komponenten in einer vorbestimmten Zusammensetzung hergestellt wird (was im Folgenden als ein "Einzel-Quellen-Verfahren" ("single source process") bezeichnet werden kann). In dem Einzel-Quellen-Verfahren wird das Material für CVD ausgewählt aus einer Mischung aus nur der Metallverbindung, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird, oder einer gemischten Lösung, die die zuvor genannte Mischung in einem organischen Lösungsmittel aufgelöst umfasst; und einer Mischung der Metallverbindung, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird, und den anderen Ausgangsverbindungen, oder eine gemischte Lösung, die die zuvor genannte Mischung in einem organischen Lösungsmittel aufgelöst umfasst.

[0029] Es gibt keine besondere Einschränkung bezüglich des organischen Lösungsmittels, das in dem zuvor erwähnten Material für CVD verwendet wird, aber jedes organische Lösungsmittel, das allgemein bekannt ist, kann verwendet werden. Das organische Lösungsmittel kann zum Beispiel umfassen: Acetate, wie zum Beispiel Ethylacetat, Butylacetat und Methoxyethylacetat; Ether, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Morpholin, Ethylenglycoldimethylether, Diethylenglycoldimethylether, Triethylenglycoldimethylether, Dibutylether und Dioxan; Ketone, wie zum Beispiel Methylbutylketon, Methylisobutylketon, Ethylbutylketon, Dipropylketon, Diisobutylketon, Methylamylketon, Cyclohexanon und Methylcyclohexanon; Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Hexan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan, Ethylcyclohexan, Heptan, Octan, Toluol und Xylol; Kohlenwasserstoffe, die eine Cyano-Gruppe haben, wie zum Beispiel 1-Cyanopropan, 1-Cyanobutan, 1-Cyanohexan, Cyanocyclohexan, Cyanobenzol, 1,3-Dicyanopropan, 1,4-Dicyanobutan, 1,6-Dicyanoheptan, 1,4-Dicyanocyclohexan und 1,4-Dicyanobenzol; Pyridin; und Lutidin. Diese Lösungsmittel werden alleine oder als ein gemischtes Lösungsmittel aus zwei oder mehr Arten in Abhängigkeit von der Löslichkeit des gelösten Stoffes, der Beziehung zwischen der Gebrauchstemperatur und den Siede- und Flammpunkten, und dergleichen verwendet. Diese Lösungsmittel werden in einer solchen Weise verwendet, dass die Gesamtkonzentration der Ausgangsverbindungen in dem organischen Lösungsmittel vorzugsweise von 0,01 bis 2,0 mol/L beträgt, und besonders bevorzugt von 0,05 bis 1,0 mol/L.

[0030] Weiter gibt es in dem Multikomponenten-CVD-Verfahren, das eine Cocktail-Quelle verwendet, oder in einem Ein-Quellen-Verfahren keine besonderen Einschränkungen bezüglich der anderen Ausgangsverbindungen, die mit der Metallalkoxidverbindung der vorliegenden Erfindung, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird, verwendet werden, aber irgendeine der allgemein bekannten Ausgangsverbindungen für ein CVD-Material kann eingesetzt werden.

[0031] Als die zuvor genannten anderen Ausgangsverbindungen können genannt werden: eine organische Koordinationsverbindung, die aus einer Art oder zwei oder mehrer Arten von Verbindungen zusammengesetzt ist, die ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus den Verbindungen, die als ein organischer Ligand verwendet werden, wie zum Beispiel Alkoholverbindungen, Glykolverbindungen, β -Diketonverbindungen, Cyclopentadienverbindungen und organische Aminverbindungen, und Silizium, Bor, Phosphor oder Metall. Das Metall kann umfassen: ein Element der Gruppe 1, wie zum Beispiel Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium; ein Element der Gruppe 2, wie zum Beispiel Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium; ein Element der Gruppe 3, wie zum Beispiel Scandium, Yttrium, Lanthanoid-Elemente (Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, und Lutetium) und Actinoid-Elemente; ein Element der Gruppe 4, wie zum Beispiel Titan, Zirkonium und Hafnium; ein Element der Gruppe 5, wie zum Beispiel Vanadium, Niobium und Tantal; ein Element der Gruppe 6, wie zum Beispiel Chrom, Molybdän und Wolfram; ein Element der Gruppe 7, wie zum Beispiel

Mangan, Technetium und Rhenium; ein Element der Gruppe 8, wie zum Beispiel Eisen, Ruthenium und Osmium; ein Element der Gruppe 9, wie zum Beispiel Cobalt, Rhodium und Iridium; ein Element der Gruppe 10, wie zum Beispiel Nickel, Palladium und Platin; ein Element der Gruppe 11, wie zum Beispiel Kupfer, Silber und Gold; ein Element der Gruppe 12, wie zum Beispiel Zink, Cadmium und Quecksilber; ein Element der Gruppe 13, wie zum Beispiel Aluminium, Gallium, Indium und Thallium; ein Element der Gruppe 14, wie zum Beispiel Germanium, Zinn und Blei; ein Element der Gruppe 15, wie zum Beispiel Arsen, Antimon und Bismut; und ein Element der Gruppe 16, wie zum Beispiel Polonium.

[0032] Als die zuvor erwähnten anderen Ausgangsverbindungen wird eine Verbindung, die ähnliche thermische und/oder chemische Zersetzungsverhalten hat, für das Cocktail-Quellen-Verfahren bevorzugt. Eine Verbindung, die, zusätzlich dazu, dass sie ein ähnliches thermisches und/oder chemisches Zersetzungsverhalten hat, keine chemische Veränderung während des Mischens verursacht, wird für das Ein-Quellen-Verfahren bevorzugt.

[0033] Das Material für CVD der vorliegenden Erfindung kann optional ein nucleophiles Reagenz enthalten, um der Metallalkoxidverbindung der vorliegenden Erfindung und den anderen Ausgangsverbindungen Stabilität zu verleihen. Das nucleophile Reagenz umfasst: Ethylenglykol-Ether, wie zum Beispiel Glyme, Diglyme, Triglyme und Tetraglyme; Kronen-Ether, wie zum Beispiel 18-Krone-6, Dicyclohexyl-18-Krone-6, 24-Krone-8, Dicyclohexyl-24-Krone-8, und Dibenzoc-24-Krone-8; Polyamine, wie zum Beispiel Ethylendiamin, N,N'-Tetraethylethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin, 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethyltetramin und Triethoxytriethylenamin; zyklische Polyamine, wie zum Beispiel Cyclam und Cyclen; heterozyklische Verbindungen, wie zum Beispiel Pyridin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, N-Methylpyrrolidin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, 1,4-Dioxan, Oxazol, Thiazol und Oxathiolan; β -Ketoester, wie zum Beispiel Acetessigsäuremethylester, Acetessigsäureethylester, und Acetessigsäure-2-methoxyethylester; und β -Diketone, wie zum Beispiel Acetylaceton, 2,4-Hexandion, 2,4-Heptandion, 3,5-Heptandion und Dipivaloylmethan. Diese Stabilisierungsmittel werden in einer Menge von 0,1 mol bis zu 10 mol, und vorzugsweise von 1 bis 4 mol, bezüglich 1 mol der Ausgangsverbindung verwendet.

[0034] Das Material zum Bilden eines dünnen Films der vorliegenden Erfindung ist entworfen, um die Komponenten an Verunreinigungsmetallelementen, Verunreinigungshalogen, wie zum Beispiel Verunreinigungschlor, und organischen Verunreinigungen, ausgenommen die Komponenten, die das Material bilden, auf ein Minimum zu reduzieren. Die Menge der Verunreinigungsmetallelemente beträgt vorzugsweise 100 ppb oder weniger pro Element und weiter bevorzugt 10 ppb oder weniger. Die Gesamtmenge der Verunreinigungsmetallelemente beträgt vorzugsweise 1 ppm oder weniger und weiter bevorzugt 100 ppb oder weniger. Zur Verwendung als ein Gate-isolierender Film von LSIs wird benötigt, dass die Menge an Alkalimetallelementen, Erdalkalimetallelementen, und der Elemente der Familie (Titan, Zirconium und Hafnium), welche eine Wirkung auf die elektrischen Eigenschaften des resultierenden leitenden dünnen Films haben, auf ein Minimum gebracht wird. Die Menge des Verunreinigungshalogen beträgt vorzugsweise 100 ppm oder weniger, weiter bevorzugt 10 ppm oder weniger, und noch weiter bevorzugt 1 ppm oder weniger. Die Gesamtmenge der organischen Verunreinigungen beträgt vorzugsweise 500 ppm oder weniger, weiter bevorzugt 50 ppm oder weniger, und noch weiter bevorzugt 10 ppm oder weniger. Weiter wird, da Wasser Teilchen in dem Material für CVD oder im Verlauf des CVD-Verfahrens entwickelt, Wasser wünschenswert aus den Metallverbindungen, organischen Lösungsmitteln, und nucleophilen Reagenzien, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, entfernt, um den Wassergehalt jedes Materials vor der Verwendung so weit wie möglich zu verringern. Der Wassergehalt beträgt vorzugsweise 10 ppm oder weniger und weiter bevorzugt 1 ppm oder weniger.

[0035] Weiter beträgt, um die Teilchenkontamination in einem hergestellten dünnen Film zu verringern oder zu verhindern, in dem Material zum Bilden eines dünnen Films der vorliegenden Erfindung die Anzahl der Teilchen, die einen Durchmesser von 0,3 μm oder größer haben, wie mit einem Sensor für flüssigkeitsgetragene Teilchen vom Licht-Streu-Typ (light scattering type liquid-borne particle sensor) in einer flüssigen Phase gemessen, vorzugsweise 100 oder weniger pro 1 ml der flüssigen Phase; weiter bevorzugt beträgt die Anzahl der Teilchen, die einen Durchmesser von 0,2 μm oder größer haben, 1000 oder weniger pro 1 ml der flüssigen Phase; und noch weiter bevorzugt beträgt die Anzahl der Teilchen, die einen Durchmesser von 0,2 μm oder größer haben, 100 oder weniger pro 1 ml der flüssigen Phase.

[0036] Das Verfahren zum Herstellen eines dünnen Films gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein CVD-Verfahren, in welchem der Dampf, der durch Verdampfen der Metallalkoxidverbindung der vorliegenden Erfindung, die durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird, und der anderen Ausgangsverbindungen, die optional verwendet werden, erhalten wird, optional mit einem reaktiven Gas, das optional verwendet wird, über ein

Substrat eingeführt wird; und diese Ausgangsverbindungen werden zersetzt und/oder chemisch zur Reaktion gebracht, um einen dünnen Film auf dem Substrat aufzuwachsen und abzuscheiden. Es gibt keine besonderen Einschränkungen bezüglich Transport- und Zufuhrverfahren des Materials, Abscheidungsverfahren, Herstellungsbedingungen, Herstellungsvorrichtung und anderer, aber allgemein bekannte Verfahren und Bedingungen können angewendet werden.

[0037] Das zuvor erwähnte reaktive Gas, das optional verwendet wird, kann umfassen: Sauerstoff, Ozon, Stickstoffdioxid, Stickstoffmonoxid, Wasserdampf, Wasserstoffperoxid, Ameisensäure, Essigsäure und Essigsäureanhydrid als ein oxidatives reaktives Gas; und Wasserstoff als ein reduzierendes reaktives Gas; und weiter werden als ein Gas, das zur Nitridherstellung verwendet wird, organische Aminverbindungen, wie zum Beispiel Monoalkylamin, Dialkylamin, Trialkylamin und Alkylendiamin, Hydrazin, Ammoniak, Stickstoff und dergleichen erwähnt.

[0038] Insbesondere wird in dem Fall der Herstellung des dünnen Films, der ein Metalloxid, das von der Metallalkoxidverbindung der vorliegenden Erfindung abgeleitet wird, enthält, vorzugsweise das zuvor genannte oxidative reaktive Gas, insbesondere ein reaktives Gas, das Sauerstoff und/oder Ozon enthält, verwendet.

[0039] Als die zuvor erwähnten Transport- und Zufuhrverfahren können die zuvor erwähnten Gas-Träger-Verfahren, Flüssig-Träger-Verfahren, Cocktail-Quellen-Verfahren, Einzel-Quellen-Verfahren, und andere erwähnt werden.

[0040] Die zuvor erwähnten Abscheidungsverfahren umfassen das thermische CVD-Verfahren, in welchem Materialgas oder Materialgas und reaktives Gas nur durch Wärme zur Reaktion gebracht werden, um einen dünnen Film abzuscheiden; das Plasma-CVD-Verfahren, in welchem Wärme und Plasma verwendet werden; das photo-angeregte CVD-Verfahren, in welchem Wärme und Licht verwendet werden; das photo- und Plasma-angeregte CVD-Verfahren, in welchem Wärme, Licht und Plasma verwendet werden; und das ALD-(Atomic Layer Deposition; atomares Schicht-Abscheidungs)-Verfahren, in welchem die CVD-Reaktion in elementare Schritte getrennt wird und die Abscheidung Schritt für Schritt auf einem molekularen Niveau ausgeführt wird.

[0041] Die zuvor erwähnten Herstellungsbedingungen umfassen Reaktionstemperatur (Substrattemperatur), Reaktionsdruck, Aufdampfrate und dergleichen. Die Reaktionstemperatur beträgt vorzugsweise 180°C oder höher, bei welcher die Metallalkoxidverbindung der vorliegenden Erfindung ausreichend zur Reaktion gebracht wird, und weiter bevorzugt von 250°C bis 800°C. Der Reaktionsdruck beträgt vorzugsweise von Atmosphärendruck bis 10 Pa für die thermischen CVD- und photoangeregten CVD-Verfahren, und wenn ein Plasma verwendet wird, vorzugsweise von 2000 Pa bis 10 Pa. Die Aufdampfrate kann durch die Zufuhrbedingungen (Verdampfungstemperatur und Verdampfungsdruck) des Materials und durch die Reaktionstemperatur und Druck eingestellt werden. Bei einer hohen Aufdampfrate hat der resultierende dünne Film möglicherweise schlechte Eigenschaften; bei einer niedrigen Aufdampfrate kann es ein Problem mit der Produktivität geben. Deshalb beträgt die Aufdampfrate vorzugsweise von 0,5 bis 5000 nm/Min und weiter bevorzugt von 1 bis 1000 nm/Min. In dem ALD-Verfahren wird eine angestrebte Dicke erhalten, indem die Anzahl der Wiederholungen kontrolliert wird.

[0042] Weiter kann das Verfahren zum Herstellen eines dünnen Films gemäß der vorliegenden Erfindung eine Temperbehandlung unter einer inertten Atmosphäre, einer oxidativen Atmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre umfassen, um noch hervorragendere elektrische Eigenschaften zu erreichen, nachdem ein dünner Zielfilm abgeschieden worden ist. Das Verfahren kann auch eine Rückflußbehandlung (reflow treatment) umfassen, wenn Schritte benötigt werden, um eingebettet zu werden. Die Rückflußtemperatur beträgt von 400 bis 1200°C und vorzugsweise von 500 bis 800°C.

[0043] Der dünne Film, der durch das Verfahren zum Herstellen eines dünnen Films gemäß der vorliegenden Erfindung unter Verwendung des Materials zum Bilden eines dünnen Films der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, kann in eine gewünschte Art von dünnem Film von Metallen, Legierungen, Oxid-Keramiken, Nitrid-Keramiken, Carbiden, Gläsern und dergleichen geformt werden, indem Ausgangsverbindungen der anderen Elemente, reaktive Gase, und Herstellungsbedingungen passend ausgewählt werden. Die Zusammensetzung des so hergestellten dünnen Films umfasst ein Oxid von Elementen der Gruppe 4, wie zum Beispiel Titanoxid, Zirconiumoxid und Hafniumoxid; ein komplexes Oxid aus Silizium und einem Element der Gruppe 4; ein komplexes Oxid aus einem Element der Gruppe 4 und Aluminium; ein komplexes Oxid aus einem Element der Gruppe 4 und einem Seltenerd-Element; ein komplexes Oxid aus Silizium, einem Element der Gruppe 4 und Aluminium; ein komplexes Oxid aus Silizium, einem Element der Gruppe 4 und einem Seltenerd-Element;

Titannitrid; Zirconiumnitrid; Hafniumnitrid; einem Nitridoxid aus Silizium und einem Element der Gruppe 4 (Hf-SiON); und dergleichen. Diese dünnen Filme werden als ein elektronisches Komponentenbauelement verwendet, wie zum Beispiel als ein Kondensatorfilm mit hoher Dielektrizität, ein Gate-isolierender Film, ein Gate-Film, ein ferroelektrischer Kondensatorfilm, ein Kondensatorfilm, und ein Barrierefilm; und als ein optisches Glasbauelement, wie zum Beispiel eine optische Faser, ein optischer Wellenleiter, ein optischer Verstärker und ein optischer Schalter.

Beispiel

[0044] Die vorliegende Erfindung wird weiter detailliert unter Verweis auf die folgenden Beispiele, Auswertungsbeispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben werden. Jedoch ist die vorliegende Erfindung keineswegs auf diese Beispiele beschränkt.

[Beispiel 1] Herstellung von Verbindung Nr. 9

[0045] In einer trockenen Argongasatmosphäre werden 0,272 mol Zirconiumtetrachlorid und 200 ml trockenes Hexan in einem Reaktorkolben vorgelegt; eine Lösung, in der 1,20 mol Diethylamin in 150 ml trockenem Hexan gelöst sind, wurde tropfenweise zugegeben, während die Flüssigkeitstemperatur unter -10°C gehalten wurde, und dann wurde die Lösung für 3 Stunden bei -10°C gerührt; und in die Lösung wurde eine Mischung aus 125 ml 2-Methyl-3-buten-2-ol und 100 ml trockenem Hexan tropfenweise zugegeben, während die Flüssigkeitstemperatur unter -10°C gehalten wurde, und dann wurde die Lösung für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und weiter für 5 Stunden bei 50°C gerührt; das Filtrat, das durch Entfernen der festen Phase von der resultierenden Reaktionslösung durch Filtration erhalten wurde, wurde aufkonzentriert und unter verringertem Druck destilliert. Eine farblose transparente Flüssigkeit wurde aus der Fraktion bei einem Druck von 0,17 bis 0,18 Torr und einer Dampftemperatur von 83 bis 95°C erhalten. Die resultierende farblose transparente Flüssigkeit wurde als eine Zielverbindung Nr. 9 identifiziert (Ausbeute: 54,6%). Die Verbindung Nr. 9 wurde durch Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ identifiziert. Weiter wurde die erhaltene Verbindung Nr. 9 der folgenden Dampfdruckmessung unterzogen.

[0046] Die Ergebnisse werden unten gezeigt.

(1) Elementaranalyse (Metallanalyse: ICP-AES)

Zr: 20,8 Massen-% (theoretischer Wert: 21,13 Massen-%)

(2) $^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: schweres Benzol)

[0047] Das Spektrum wird in [Fig. 1](#) gezeigt.

(3) Dampfdruckmessung

[0048] Die Dampftemperatur in der unmittelbaren Umgebung der Flüssigkeitsoberfläche wurde bei einem konstanten Druck, der während der Messung gehalten wurde, gemessen. Vier Dampftemperaturen wurden bei unterschiedlichen konstanten Drücken für einen Clausius-Clapeyron-Plot gemessen, welcher die folgende Gleichung für den Dampfdruck bereitstellte.

$$\text{Log } P \text{ (Torr)} = 6,01 - 2308/T \text{ (K)}$$

[Beispiel 2] Herstellung von Verbindung Nr. 15

[0049] In einer trockenen Argongasatmosphäre werden 0,136 mol Hafniumtetrachlorid und 455 ml trockenes Hexan in einem Reaktorkolben vorgelegt; eine Lösung, in der 0,60 mol Diethylamin in 150 ml trockenem Hexan gelöst sind, wurde tropfenweise zugegeben, während die Flüssigkeitstemperatur unter -10°C gehalten wurde, und dann wurde die Lösung für 3 Stunden bei -10°C gerührt; und in die Lösung wurde eine Mischung aus 62,5 ml 2-Methyl-3-buten-2-ol und 50 ml trockenem Hexan tropfenweise zugegeben, während die Flüssigkeitstemperatur unter -10°C gehalten wurde, und dann wurde die Lösung für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und weiter für 5 Stunden bei 50°C gerührt; das Filtrat, das durch Entfernen der festen Phase von der resultierenden Reaktionslösung durch Filtration erhalten wurde, wurde aufkonzentriert und unter verringertem Druck destilliert. Eine farblose transparente Flüssigkeit wurde aus der Fraktion bei einem Druck von 0,11 bis 0,12 Torr und einer Dampftemperatur von 80 bis 79°C erhalten. Die resultierende farblose transparente Flüssigkeit wur-

de als eine Zielverbindung Nr. 15 identifiziert (Ausbeute: 35,4%). Die Verbindung Nr. 15 wurde durch Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ identifiziert. Weiter wurde die erhaltene Verbindung Nr. 15 der folgenden Dampfdruckmessung unterzogen.

[0050] Die Ergebnisse werden unten gezeigt.

(1) Elementaranalyse (Metallanalyse: ICP-AES)

Hf: 33,9 Massen-% (theoretischer Wert: 34,39%)

(2) $^1\text{H-NMR}$ (Lösungsmittel: schweres Benzol)

[0051] Das Spektrum wird in [Fig. 2](#) gezeigt.

(3) Dampfdruckmessung

[0052] Die Dampftemperatur in der unmittelbaren Umgebung der Flüssigkeitsoberfläche wurde bei einem konstanten Druck, der während der Messung gehalten wurde, gemessen. Fünf Dampftemperaturen wurden bei unterschiedlichen konstanten Drücken für einen Clausius-Clapeyron-Plot gemessen, welcher die folgende Gleichung für den Dampfdruck bereitstellte.

$$\text{Log } P \text{ (Torr)} = 6,83 - 2641/T \text{ (K)}$$

[Auswertungsbeispiel 1] Auswertung der thermischen Stabilität

[0053] Die thermische Stabilität wurde für die Verbindung Nr. 9, die in Beispiel 1 erhalten wurde, die Verbindung Nr. 15, die in Beispiel 2 erhalten wurde, und die Vergleichsverbindungen Tetrakis-(Ethylmethylamino)-Zirconium, Tetrakis-(tert-Butoxy)-Zirconium, Tetrakis-(ethylmethylamino)-Hafnium, und Tetrakis-(tert-Butoxy)-Hafnium ausgewertet. Nachdem jede Verbindung mit Argongas versiegelt und für 1 Stunde bei 160°C, 180°C und 200°C gehalten worden war, wurde die Verbindung einer Differential-Thermo-Analyse (TG) unter den Messbedingungen mit einer Temperatursteigerungsrate von 10°C/Min von 30°C in einem trockenen Argongasstrom (100 ml/Min) unterzogen. Der resultierende 400°C Rückstand in Massen-% wurde für die Auswertung verglichen. Die Ergebnisse der Messung werden in den folgenden Tabellen 1 und 2 gezeigt.

Tabelle 1

Verbindung	Rückstand bei 16°C(%)	Rückstand bei 180°C(%)	Rückstand bei 200°C(%)
Verbindung Nr. 9	0	0	1
Tetrakis(ethylmethylamino)zirconium	1	5	18
Tetrakis(tert-butoxy)zirconium	0	0	0

Tabelle 2

Verbindung	Rückstand bei 16°C(%)	Rückstand bei 180°C(%)	Rückstand bei 200°C(%)
Verbindung Nr. 15	0	0	0,5
Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium	0	2	10
Tetrakis(tert-butoxy)hafnium	0	0	0

[Auswertungsbeispiel 2] Auswertung der oxidativen Zersetzungseigenschaft

[0054] Die thermische oxidative Zersetzungseigenschaft wurde für die Verbindung Nr. 9 und die Verbindung Nr. 15, die in den oben genannten Beispielen erhalten wurden, und die Vergleichsverbindungen Tetrakis-(Ethylmethylamino)-Zirconium, Tetrakis-(tert-Butoxy)-Zirconium, Tetrakis-(ethylmethylamino)-Hafnium, und Tetrakis-(tert-Butoxy)-Hafnium ausgewertet. Jede Verbindung wurde einer Differential-Thermo-Analyse

(DTA) unter den Messbedingungen mit einer Temperatursteigerungsrate von 10°C/Min von 30°C in einem trockenen Sauerstoffgasstrom (100 ml/Min) unterzogen. Die Ergebnisse der Analyse werden in [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) gezeigt.

[0055] In den oben genannten Auswertungsbeispielen 1 und 2 wurde beobachtet, dass sich die Verbindung Nr. 9 und die Verbindung Nr. 15 der vorliegenden Erfindung nicht bei 160°C und 180°C zersetzen, und sich bei 200°C ein wenig zersetzen. Weiter wurde in Sauerstoff beobachtet, dass die Verbindung Nr. 9 exotherme Wärme erzeugt, die durch oxidative Zersetzung bei 215°C bis 270°C verursacht wird, und es wurde beobachtet, dass die Verbindung Nr. 15 exotherme Wärme erzeugt, die durch oxidative Zersetzung bei 220 bis 270°C verursacht wird. Es wurde beobachtet, dass sich die Vergleichsverbindungen Tetrakis(ethylmethylamino)zirconium und Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium in Argon bei 160°C ein wenig zersetzen und dass sie sich bei 180°C zersetzen. Weiter beginnt in Sauerstoff die oxidative Zersetzung um Raumtemperatur herum, und eine exotherme Reaktion wurde bei 130°C bis 170°C und 295°C bis 395°C beobachtet. Es wurde beobachtet, dass die Vergleichsverbindungen Tetrakis(tert-butoxy)zirconium und Tetrakis(tert-butoxy)hafnium sich in Argon bei 200°C nicht thermisch zersetzen. Weiterhin wurde in der Auswertung selbst nach 1 Stunde Heizen bei 240°C keine Zersetzung beobachtet. In Sauerstoff wurde keine exotherme Wärme beobachtet, die durch Zersetzung verursacht wird.

[0056] Die Ergebnisse der oben genannten Auswertungsbeispiele 1 und 2 zeigen, dass Tetrakis(ethylmethylamino)zirconium und Tetrakis(ethyl-methylamino)hafnium, die beide Tetrakisdialkylamid-Verbindungen sind, schwierig in ihrer oxidativen Reaktion zu kontrollieren sind, weil sie thermisch instabil und übermäßig empfindlich gegen Sauerstoff sind.

[0057] Weiter sind Tetrakis(tert-butoxy)zirconium und Tetrakis(tertbutoxy)hafnium, die beide Tetrakis-Alkoxid-Verbindungen sind, thermisch stabil und auch stabil gegen eine oxidativen Zersetzung, und zeigen, dass sie eine niedrige Produktivität haben, wenn sie als eine Ausgangsverbindung für dünne Filme, die Metalloxide enthalten, verwendet werden.

[0058] Die Verbindung Nr. 9 und die Verbindung Nr. 15, die beide Metallalkoxidverbindungen der vorliegenden Erfindung sind, sind mindestens bis 180°C thermisch stabil, und es ist einfach, das Verfahren zum Herstellen von dünnen Filmen aus Metalloxiden zu kontrollieren, weil die oxidative Zersetzung von 215°C an beginnt und zeigt, dass sie eine ausgezeichnete Produktivität haben.

[Beispiel 3] Herstellung von einem dünnen Film aus Zirconiumoxid durch ein Gas-Transfer-Verfahren

[0059] Unter Verwendung der durch Beispiel 1 erhaltenen Verbindung Nr. 9 und einer in [Fig. 5](#) gezeigten CVD-Vorrichtung wurde ein dünner Film aus Zirconiumoxid auf einer Siliziumscheibe (Wafer) unter den folgenden Bedingungen mit den folgenden Verfahren abgeschieden. Wenn die Messung der Filmdicke und die Identifizierung der Zusammensetzung des resultierenden dünnen Films mit der Hilfe von fluoreszierenden Röntgenstrahlen ausgeführt wurden, betrug die Filmdicke 10 nm und die Filmzusammensetzung war Zirconiumoxid.

Bedingungen

Reaktionstemperatur (Substrattemperatur): 280°C
Reaktives Gas: Ozon

Verfahren

[0060] Der Zyklus, bestehend aus einer Serie der folgenden Schritte (1) bis (4) wurde 7 Mal wiederholt, und am Ende wurde der resultierende dünne Film bei 600°C für 3 Minuten getempert.

(1) Der Dampf der Verbindung Nr. 9, der hergestellt wurde, indem die Verbindung Nr. 9 bei einer Verdampfungskammertemperatur von 170°C und einem Verdampfungskammerdruck von 700 Pa bis 800 Pa verdampft wurde, wurde eingeführt und bei einem Druck von 700 bis 800 Pa für 1 Sekunde abgeschieden.

(2) Nicht reagierte Materialien wurden entfernt, indem eine Argongasspülung für 2 Sekunden angewendet wurde.

(3) Ein reaktives Gas wurde eingeführt und bei einem Druck von 700 bis 800 Pa für 1 Sekunde zur Reaktion gebracht.

(4) Nicht reagierte Materialien wurden entfernt, indem eine Argongasspülung für 2 Sekunden angewendet wurde.

[Beispiel 4] Herstellung eines dünnen Films aus Zirconiumoxid durch ein Flüssig-Transfer-Verfahren

[0061] Eine 0,2 mol/L Lösung der Verbindung Nr. 9, die als ein Material für CVD dient, wurde unter Verwendung von entwässertem Ethylcyclohexan mit einem Wassergehalt von weniger als 1 ppm hergestellt. Ein dünner Film aus Zirconiumoxid wurde auf einer Siliziumscheibe (Wafer) mit einer in [Fig. 5](#) gezeigten CVD-Vorrichtung unter den folgenden Bedingungen abgeschieden. Wenn die Messung der Filmdicke und die Identifizierung der Zusammensetzung des resultierenden Films mit der Hilfe von fluoreszierenden Röntgenstrahlen durchgeführt wurden, betrug die Filmdicke 10 nm und die Filmzusammensetzung war Zirconiumoxid.

Bedingungen

Material: eine Ethylcyclohexan-Lösung der Verbindung Nr. 9 (0,2 mol/L)

Materialflussrate: 2,0 sccm

Verdampfungskammertemperatur: 170°C

Reaktives Gas: Sauerstoff bei 200 sccm

Reaktionsdruck: 700 bis 800 Pa

Reaktionstemperatur (Substrattemperatur): 300°C

Abscheidungszeit: 2 Minuten

Tempern: in einer Sauerstoffgasatmosphäre bei 600°C für 3 Minuten

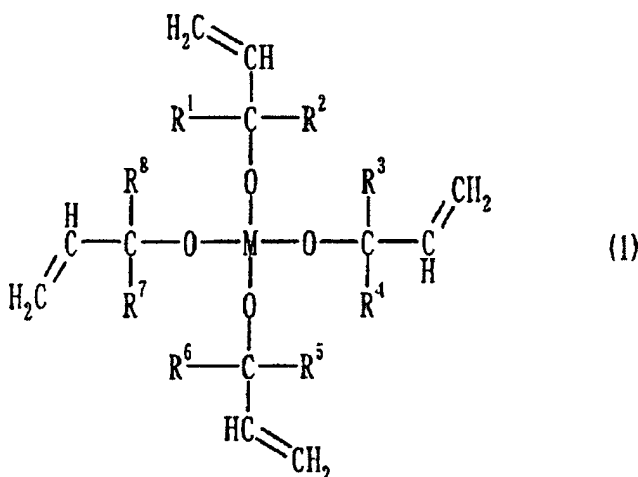
[0062] Aus den Ergebnissen der Beispiele 3 und 4 wurde es bestätigt, dass eine Herstellung eines dünnen Films, in der die Aufdampftrate und die Filmzusammensetzung stabil kontrolliert wurden, unter Verwendung des Materials zum Bilden eines dünnen Films der vorliegenden Erfindung möglich ist.

Industrielle Anwendbarkeit

[0063] Die neuen Metallalkoxidverbindungen der vorliegenden Erfindung können nicht nur als ein Material zum Bilden dünner Filme, die einen Verdampfungsschritt umfassen, verwendet werden, sondern auch als ein Material zum Bilden dünner Filme für MOD-Verfahren, einschließlich beschichtender thermischer Zersetzungs- und Sol-Gel-Verfahren, ein organischer Synthesekatalysator, ein polymerer Synthesekatalysator und dergleichen.

Patentansprüche

1. Metallalkoxidverbindung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (1),



wobei jeder Rest R^1 bis R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist; und M ein Titan-, ein Zirconium- oder ein Hafniumatom ist.

2. Metallalkoxidverbindung nach Anspruch 1, wobei in der allgemeinen Formel (1) alle Reste R^1 bis R^8 eine Methylgruppe sind.

3. Metallalkoxidverbindung nach Anspruch 1 oder 2, wobei in der allgemeinen Formel (1) M ein Zirconium ist.

4. Metallalkoxidverbindung nach Anspruch 1 oder 2, wobei in der allgemeinen Formel (1) M ein Hafnium ist.
5. Material, das zum Bilden eines dünnen Films verwendet wird, umfassend die Metallalkoxidverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4.
6. Verfahren zum Herstellen eines dünnen Films, umfassend:
Einführen eines eine Metallalkoxidverbindung enthaltenden Dampfes, erhalten durch Verdampfen des Materials, das zum Bilden eines dünnen Films verwendet wird, gemäß Anspruch 5, über ein Substrat; und Bilden eines dünnen Films auf dem Substrat durch Zersetzen und/oder chemisches zur Reaktion bringen der Verbindung.
7. Verfahren zum Herstellen eines dünnen Films, umfassend:
Einführen eines eine Metallalkoxidverbindung enthaltenden Dampfes, erhalten durch Verdampfen des Materials, das zum Bilden eines dünnen Films verwendet wird, gemäß Anspruch 5, über ein Substrat; und Bilden eines dünnen Films, der ein Metalloxid enthält, das von der Metallalkoxidverbindung abgeleitet wird, auf dem Substrat durch oxidatives Zersetzen und/oder chemisches zur Reaktion bringen der Verbindung in der Gegenwart eines reaktiven Gases, das Sauerstoff und/oder Ozon enthält.
8. Dünner Film, gebildet auf einem Substrat unter Verwendung des Verfahrens zum Herstellen eines dünnen Films gemäß Anspruch 6 oder 7.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

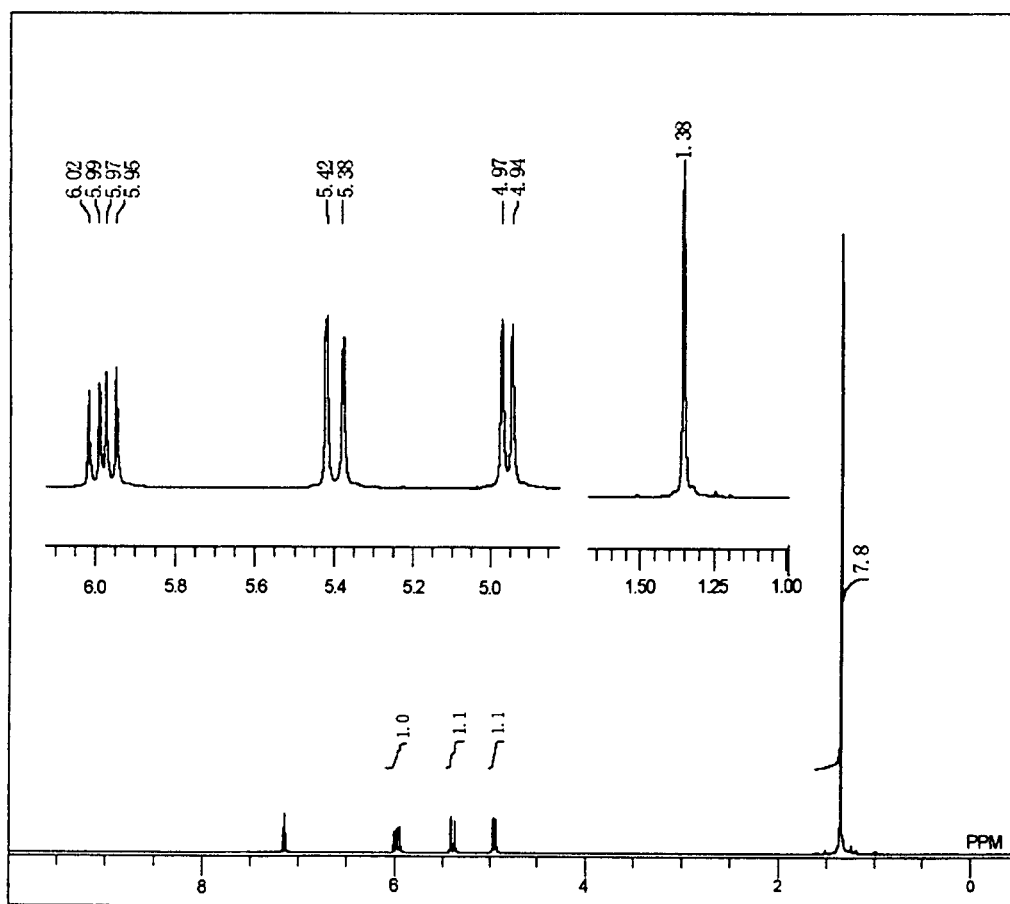


FIG. 2

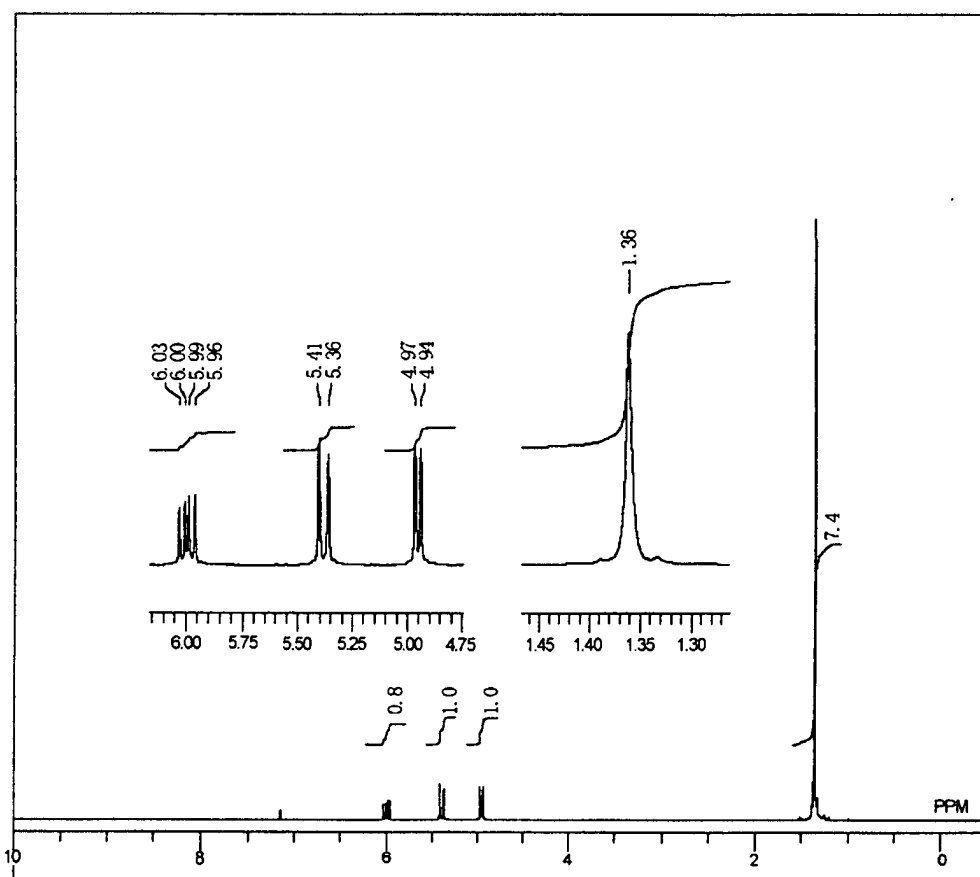


FIG. 3

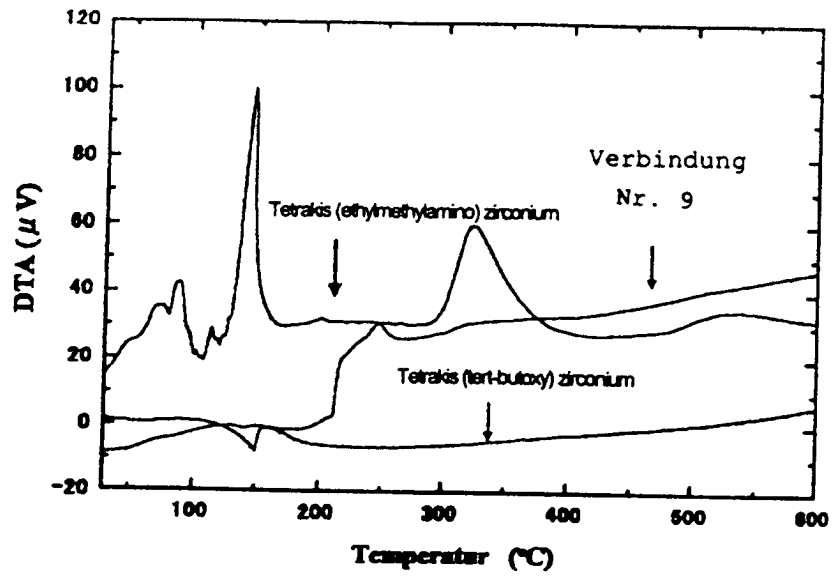


FIG. 4

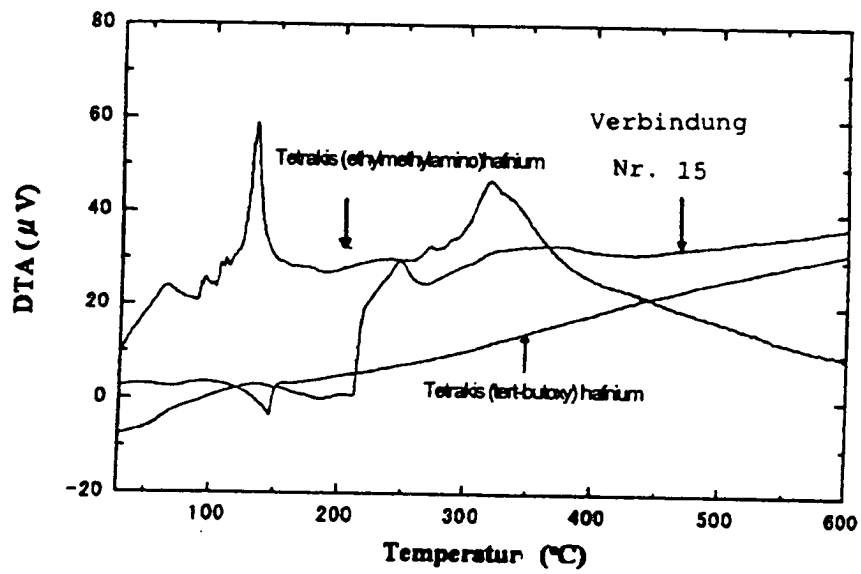


FIG. 5

