

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-504912

(P2009-504912A)

(43) 公表日 平成21年2月5日(2009.2.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 3 C 16/18 (2006.01)</b>	C 2 3 C 16/18	4 K O 3 O
<b>C 2 3 C 16/42 (2006.01)</b>	C 2 3 C 16/42	4 M 1 O 4
<b>H O 1 L 21/3205 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/88 B	5 F O 3 3
<b>H O 1 L 21/28 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/28 3 O 1 R	
<b>H O 1 L 21/285 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/285 C	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)		

(21) 出願番号	特願2008-526107 (P2008-526107)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成18年8月7日 (2006.8.7)	(74) 代理人	100127926 弁理士 結田 純次
(85) 翻訳文提出日	平成20年4月2日 (2008.4.2)	(74) 代理人	100140132 弁理士 竹林 則幸
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/030711	(74) 代理人	100091731 弁理士 高木 千嘉
(87) 国際公開番号	W02007/019436		
(87) 国際公開日	平成19年2月15日 (2007.2.15)		
(31) 優先権主張番号	60/706,490		
(32) 優先日	平成17年8月8日 (2005.8.8)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面活性化剤を用いるタンタル含有フィルムの原子層蒸着および新規タンタル錯体

(57) 【要約】

表面上にタンタル含有フィルムを形成させる原子層蒸着法が提供される。開示した蒸着法においてタンタル前駆体として用いることができる新規タンタル錯体も提供される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

表面上にタンタル含有フィルムを蒸着させる方法であって、

- a) 基材の表面を表面活性化剤にさらして表面上に表面活性化錯体の蒸着物を形成させる工程と、  
 b) 表面活性化錯体の蒸着物をタンタル前駆体にさらして表面上にタンタル錯体の蒸着物を形成させる工程と、  
 c) 還元剤、窒化剤およびケイ化剤よりなる群から選択された試薬と蒸着したタンタル錯体とを反応させて、表面上にタンタル含有フィルムを形成させる工程とを含んでなる方法。

10

## 【請求項 2】

タンタル含有フィルムがタンタル金属であり、試薬が還元剤である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

還元剤が水素およびシランから選択される請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

タンタル含有フィルムが窒化タンタルであり、試薬が窒化剤である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

タンタル含有フィルムがケイ化タンタルであり、試薬がケイ化剤である請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 6】

表面活性化剤がイミン類、1-アミノピペリジンおよび芳香族窒素複素環よりなる群から選択された陽子源である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

表面活性化剤がピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3,4,5-トリメチルピラゾール、1H-1,2,3-トリアゾールおよび1,2,4-トリアゾールよりなる群から選択される請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

基材が銅、ケイ素、二酸化ケイ素、低k基材またはバリア層で被覆された低k基材を含んでなる請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 9】

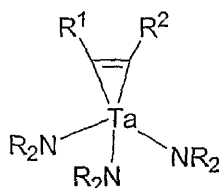
バリア層がタンタル、窒化タンタル、チタン、窒化チタン、窒化タンタルケイ素、窒化チタンケイ素、窒化タンタル炭素、タングステン炭窒化物および窒化ニオブよりなる群から選択される請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 10】

タンタル前駆体が式  $Ta(アルキン)(NR_2)_3$  [式中、アルキンは  $R^1CCR^2$  であり、タンタルは +3 酸化状態にある] で表され、錯体が構造 I

## 【化 1】

40



構造 I

[式中、 $R^1$  および  $R^2$  はエチルであり、 $R$  は独立してメチルおよびエチルから選択され

50

るか、

$R^1$  はメチルであり、 $R^2$  はフェニルであり、 $R$  はメチルもしくはエチルであるか、

$R^1$  および  $R^2$  はメチルであり、 $R$  はエチルであるか、

$R^1$  および  $R^2$  はトリメチルシリルであり、 $R$  はエチルであるか、または

$R^1$  はメチルであり、 $R^2$  はトリメチルシリルであり、 $R$  はメチルもしくはエチルである

]

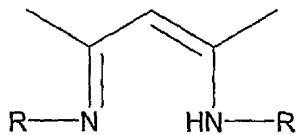
によって表される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1】

タンタル前駆体が式  $T a L_3$  [ 式中、 $L =$  -ジケチミネートであり、タンタルは + 3 酸化状態にある ] で表される錯体であり、 -ジケチミネートの中和形態が構造 I I

10

【化 2】



構造 II

[ 式中、 $R$  は  $H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$  および  $-N(CH_3)_2$  から選択される ]

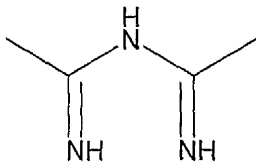
20

によって表される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

タンタル前駆体が式  $T a L_3$  [ 式中、 $L = N$  - アセチミドイルアセトアミジンであり、タンタルは + 3 酸化状態にある ] で表される錯体であり、 $N$  - アセチミドイルアセトアミジンの中和形態が構造 I I I

【化 3】



構造 III

30

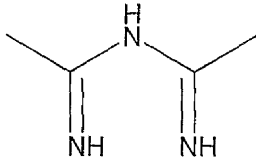
によって表される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

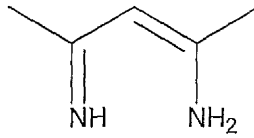
タンタル前駆体が式  $T a L_4$  [ 式中、タンタルは形式的に + 4 酸化状態にあり、 $L$  は、 $N$  - アセチミドイルアセトアミジンおよび -ジケチミネートよりなる群から選択される ] で表される錯体であり、 $N$  - アセチミドイルアセトアミジンの中和形態が構造 I I I I によって表され、 -ジケチミネートの中和形態が構造 I V によって表される請求項 1 に記載の方法。

40

## 【化 4】



構造 III



構造 IV

## 【請求項 1 4】

10

タンタル前駆体が式  $Ta(NEt_2)_2(NCy_2)_2$  で表される錯体であり、タンタルが + 4 酸化状態にある請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 1 5】

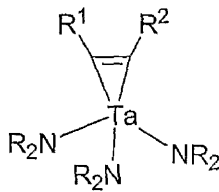
タンタル前駆体が式  $Ta(NRR')_5$  [ 式中、タンタルは + 5 酸化状態にあり、R および R' は独立して H、メチル、エチルおよびプロピルよりなる群から選択される ] で表される錯体である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 1 6】

式  $Ta(\text{アルキン})(NRR')_3$  [ 式中、タンタルは + 3 酸化状態にある ] のタンタル錯体であって、構造 I

## 【化 5】

20



構造 I

30

[ 式中、

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はエチルであり、R は独立してメチルおよびエチルから選択されるか、

R<sup>1</sup> はメチルであり、R<sup>2</sup> はフェニルであり、R はメチルもしくはエチルであるか、

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はメチルであり、R はエチルであるか、

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はトリメチルシリルであり、R はエチルであるか、または

R<sup>1</sup> はメチルであり、R<sup>2</sup> はトリメチルシリルであり、R はメチルもしくはエチルである

]

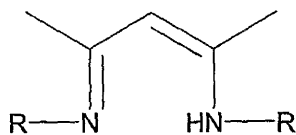
によって表されるタンタル錯体。

## 【請求項 1 7】

40

式  $TaL_3$  [ 式中、L = -ジケチミネートであり、タンタルは + 3 酸化状態にある ] のタンタル錯体であって、-ジケチミネートの中和形態が構造 I I

## 【化 6】



構造 II

50

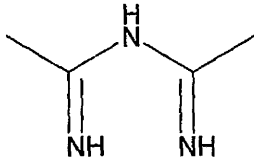
[ 式中、R は H、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$  および  $-N(CH_3)_2$  から選択される ]

によって表されるタンタル錯体。

【請求項 18】

式  $TaL_3$  [ 式中、 $L = N$ -アセチミドイルアセトアミジンであり、タンタルは +3 酸化状態にある ] のタンタル錯体であって、 $N$ -アセチミドイルアセトアミジンの中和形態が構造 III によって表されるタンタル錯体。

【化 7】



構造 III.

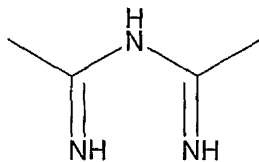
10

【請求項 19】

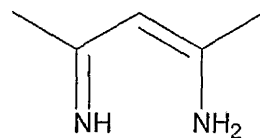
式  $TaL_4$  [ 式中、タンタルは形式的に +4 酸化状態にあり、 $L$  は、 $N$ -アセチミドイルアセトアミジンおよび  $\beta$ -ジケチミネートよりなる群から選択される ] で表されるタンタル錯体であって、 $N$ -アセチミドイルアセトアミジンの中和形態が構造 III によって表され、 $\beta$ -ジケチミネートの中和形態が構造 IV によって表されるタンタル錯体。

20

【化 8】



構造 III



構造 IV

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は表面活性化剤を用いる原子層蒸着法において表面上にタンタル含有フィルムを形成させる原子層蒸着法および本方法において有用な新規タンタル錯体に関する。

【背景技術】

【0002】

原子層エピタキシーとしても知られている原子層蒸着 (ALD) は表面上に非常に均一で順応性の薄層を蒸着させる方法である。表面を金属前駆体の蒸気および還元剤にさらす。こうしたフィルムは半導体マイクロエレクトロニクスおよび光学フィルムにおいて多様な用途を有する。2 工程手順を用いる従来の ALD 法は、非特許文献 1 によって記載されている。この方法の変形は金属含有層を蒸着させるために用いられてきた。

40

【0003】

典型的な 2 工程 ALD 法において、熱分解工程における前駆体と基材自体との相互作用によって制御される表面への金属錯体の自己限定吸着が存在する。配位子の損失は熱的に誘導される。こうした反応を化学的に誘発する官能基を金属表面がもたないからである。金属前駆体が蒸着チャンバに移送されるのに十分に安定であるが、基材表面で転移を受けるのに十分に反応性であることが望ましい。

50

## 【0004】

関連したALD法において、基材はプロセスを制御する官能基を含む。これらの官能基は金属含有前駆体上で少なくとも1つの配位子と化学的に反応する。例えば、順応性 $Al_2O_3$ フィルムを調製するために用いられる標準プロセスはヒドロキシル基を有する基材を用いる。基材は $Al(CH_3)_3$ に接触し、それは、表面ヒドロキシル基と反応してメタンを遊離しつつ吸着された $Al-O$ 錯体を生成させる。表面ヒドロキシル基が消費されるときに反応は停止する。その後、水は表面上で $Al-O$ 錯体に接触して、酸化アルミニウム相と追加のヒドロキシル基を発生させる。その後、本方法を必要に応じて繰り返して、所望の厚さの酸化物フィルムを成長させる。 $Al(CH_3)_3$ の蒸着速度は表面ヒドロキシル基の数によって制御される。一旦ヒドロキシル基が消費されると、追加の $Al(CH_3)_3$ を表面に吸着させることができない。

10

## 【0005】

金属フィルムの蒸着において、 $Al_2O_3$ の場合に起きるタイプの自己限定反応を開始させる基材表面上に反応基が存在しない。これらの場合、熱分解方法が用いられる。例えば、窒化タンタル基材上へのタンタルバリア層の蒸着において、タンタル前駆体の熱分解を通して自己限定吸着は達成される。タンタル前駆体は、好ましくは、反応チャンバに輸送するために必要な揮発性および安定性を有するように設計されるが、金属錯体が基材表面に化学吸着することを可能にするとともに、熱蒸着中に分解されたタンタル配位子からの破片で汚染されていないタンタルフィルムをもたらすためにクリーンな熱分解を受ける反応性も有するように設計される。

20

## 【0006】

タンタル含有フィルムは集積回路において有用であり、特に、タンタルフィルムおよび窒化タンタルフィルムはバリアフィルムとして用いられてきた。

## 【0007】

本発明の方法は、高品質均一タンタル含有フィルムを形成するための比較的低温の方法を提供し、蒸着法においてタンタル前駆体として用いられ得る新規タンタル錯体を提供する。

## 【0008】

【非特許文献1】M.リタラ(M. Ritala)およびM.レスケラ(M. Leskela)、「原子層蒸着(Atomic Layer Deposition)」、「薄膜材料ハンドブック(Handbook of Thin Film Materials)」、H.S.ナルワ(H.S. Nalwa)編、サンディエゴのアカデミックプレス(Academic Press (San Diego))、2001年、第1巻、第2章

30

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明の一態様は、表面上にタンタル含有フィルムを蒸着させる方法であって、

a) 基材の表面を表面活性化剤にさらして表面上に表面活性化錯体の蒸着物を形成させる工程と、

b) 表面活性化錯体の蒸着物をタンタル前駆体にさらして表面上にタンタル錯体の蒸着物を形成させる工程と、

c) 還元剤、窒化剤およびケイ化剤よりなる群から選択された試薬と蒸着したタンタル錯体とを反応させて、表面上にタンタル含有フィルムを形成させる工程と

を含んでなる方法である。

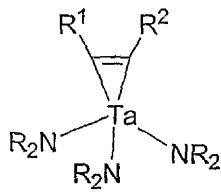
40

## 【0010】

本発明の別の態様は、式Ta(アルキン)(NR'R')<sub>3</sub> [式中、アルキンはR<sup>1</sup>CCR<sup>2</sup>であり、タンタルは+3酸化状態にある]のタンタル錯体であって、構造I

## 【0011】

## 【化 1】



構造 I

10

## 【 0 0 1 2 】

[ 式中、

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はエチルであり、R は独立してメチルおよびエチルから選択されるか、R<sup>1</sup> はメチルであり、R<sup>2</sup> はフェニルであり、R はメチルもしくはエチルであるか、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はメチルであり、R はエチルであるか、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はトリメチルシリルであり、R はエチルであるか、またはR<sup>1</sup> はメチルであり、R<sup>2</sup> はトリメチルシリルであり、R はメチルもしくはエチルである

]

によって表されるタンタル錯体である。

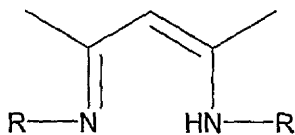
## 【 0 0 1 3 】

20

本発明の更なる態様は、式  $TaL_3$  [ 式中、L = -ジケチミネートであり、タンタルは + 3 酸化状態にある ] のタンタル錯体であって、-ジケチミネートの中和形態が構造 I I

## 【 0 0 1 4 】

## 【化 2】



構造 II

30

## 【 0 0 1 5 】

[ 式中、R は H、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> および -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> から選択される ]

によって表されるタンタル錯体である。

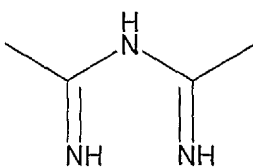
## 【 0 0 1 6 】

本発明の別の態様は、式  $TaL_3$  [ 式中、L = N - アセチミドイルアセトアミジンであり、タンタルは + 3 酸化状態にある ] のタンタル錯体であって、N - アセチミドイルアセトアミジンの中和形態が構造 I I I によって表されるタンタル錯体である。

40

## 【 0 0 1 7 】

## 【化 3】



構造 III

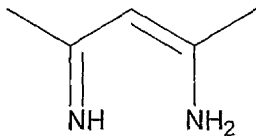
50

## 【 0 0 1 8 】

本発明の別の態様は、式 T a L<sub>4</sub> [ 式中、タンタルは形式的に + 4 酸化状態にあり、L は、N - アセチミドイルアセトアミジンおよび式 C<sub>5</sub> H<sub>9</sub> N<sub>2</sub> の - ジケチミネートよりなる群から選択される ] で表されるタンタル錯体である。N - アセチミドイルアセトアミジンの中和形態が ( 上のような ) 構造 I I I によって表され、- ジケチミネートの中和形態が構造 I V によって表される。

## 【 0 0 1 9 】

## 【 化 4 】



構造 IV

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 2 0 】

本発明の一実施形態は、表面活性化剤、タンタル前駆体、ならびに還元剤、窒化剤およびケイ化剤から選択された試薬に表面を逐次さらすことを含んでなる方法である。本方法の第 1 の工程は表面を表面活性化剤にさらして表面上に表面活性化錯体を形成させる。次に、表面活性化錯体をタンタル前駆体と反応させて自己限定蒸着反応において表面上に不揮発性タンタル錯体を形成させる。最後に、表面に結合した錯体を試薬と反応させて所望のフィルムを生成させる。この反応シーケンスは、所望のフィルム厚さを達成するために必要に応じて多数回繰り返すことが可能である。

## 【 0 0 2 1 】

別の実施形態において、沈着した表面活性化錯体はタンタル前駆体と試薬との混合物にさらされる。但し、タンタル前駆体と試薬との間に気相反応が存在しないことを条件とする。この方法は、所望のフィルム厚さを達成するために必要に応じて多数回繰り返すことが可能である。

## 【 0 0 2 2 】

典型的には、排気できるとともに制御された量の揮発性試薬を導入できる反応チャンバ内で本方法は行われる。基材を加熱するための手段も有用である。

## 【 0 0 2 3 】

適する基材には、超大型集積回路を製造するためにエレクトロニクス産業で典型的に用いられる基材を含む導電性基材、半導電性基材および絶縁性基材が挙げられる。適する基材は、典型的には、銅、ケイ素、二酸化ケイ素、低 k 基材またはバリア層で被覆された低 k 基材を含んでなる。適するバリア層には、タンタル、窒化タンタル、チタン、窒化チタン、窒化タンタルケイ素、窒化チタンケイ素、窒化タンタル炭素、タングステン炭窒化物および窒化ニオブが挙げられる。「低 k 」基材は約 4 未満の誘電率 ( 「 k 」 ) を有する。適する「低 k 」基材には、ドーブ酸化物 ( 例えば、F S G、H S Q、M S Q、H O S P )、有機物 ( 例えば、S i L K、B C B、F L A R E、P A E )、高フッ素化材料 ( 例えば、パリレン - F、a - C F および P T F E ) および多孔質材料 ( 例えばエーロゲルおよびキセロゲル ) が挙げられる。超大型集積回路は、典型的には、何百万ものゲートおよび数億もの個々のトランジスタを含む。

## 【 0 0 2 4 】

一実施形態において、表面活性化錯体は、タンタル錯体に配位子を失わせるとともにタンタル錯体を表面に化学吸着させるためにタンタル前駆体に陽子を供与できる弱酸 ( すなわち、1.6 未満の p K a を有する酸 ) である。あるいは、表面活性化錯体は、配位された配位子に添加することが可能であるか、または配位された配位子をタンタル配位球から押し退けて新たな錯体を形成させることが可能である。表面活性化剤の存在しない状態で、

10

20

30

40

50



表面へのタンタル前駆体の吸着は存在しない。表面活性基の蒸着は、およそ室温から約 250 の範囲の温度で行うことが可能である。これは、典型的な熱分解プロセスの温度より低く、従って、配位子または他の分解生成物による最終蒸着フィルムの汚染を避ける。好ましくは、表面活性化剤は基材表面への自己限定吸着を示し、表面活性化錯体の単一層を形成させる。あるいは、吸着される表面活性化剤の量は、反応チャンバに導入される表面活性化剤の量を限定することによって制御することが可能である。

【0025】

表面活性化剤は表面上に不揮発性錯体を製造するように選択される。表面活性化剤の選択は、タンタル前駆体、製造しようとするフィルムのタイプおよび基材に応じて異なる。表面活性化剤の選択はタンタルイオンに配位された配位子に応じて異なる。タンタル前駆体は塩基性配位子を含み、表面活性化剤は、望ましくは、配位された配位子に陽子を付加するのに十分に酸性である。HN=C R<sub>2</sub> (Rはt-ブチルである)などのイミン、および1-アミノピペリジンならびにピラゾールなどの芳香族窒素複素環、3,5-ジメチルピラゾールなどの置換ピラゾール、および1,2,3-トリアゾールなどのトリアゾールは、使用条件下での所望の揮発特性、金属表面に対する親和性およびタンタル含有フィルムの蒸着のために表面活性化剤として用いるための酸性度を有する。望ましくは、タンタル前駆体を導入する前に未蒸着表面活性化剤を蒸着チャンバから排気する。

10

【0026】

蒸着した表面活性化錯体をタンタル前駆体にさらすとき、タンタル錯体が表面上に形成される。表面活性化基が消費されるときに反応は停止する。過剰の前駆体および副生物は、例えばチャンバの排気またはフラッシングによって除去される。

20

【0027】

ALD法において有用であるために、タンタル前駆体は、望ましくは使用の条件下で熱分解なしに昇華するのに十分に揮発性である。ALD法において用いられる配位子は、望ましくは分解に対して安定であり、前駆体から脱着することができる。タンタルイオンの還元後、またはタンタルイオンの反応後、配位子は、形成されるタンタル含有層への配位子の導入を妨げるために表面から遊離され除去される。

【0028】

タンタルイオンが+3、+4および+5酸化状態にあるタンタル錯体は、本方法で用いるためのタンタル前駆体として特に適する。

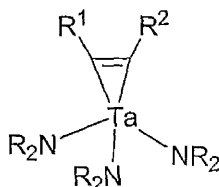
30

【0029】

タンタル前駆体として有用な新規錯体の群は、式Ta(アルキン)(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub> [式中、アルキンはR<sup>1</sup>CCR<sup>2</sup>であり、タンタルは形式的に+3酸化状態にある]で表される。タンタル前駆体の中和形態は構造Iで以下において示している。

【0030】

【化5】



構造 I

40

【0031】

式中、

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はエチルであり、R は独立してメチルおよびエチルから選択されるか、R<sup>1</sup> はメチルであり、R<sup>2</sup> はフェニルであり、R はメチルもしくはエチルであるか、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はメチルであり、R はエチルであるか、

50

$R^1$  および  $R^2$  はトリメチルシリルであり、 $R$  はエチルであるか、または  $R^1$  はメチルであり、 $R^2$  はトリメチルシリルであり、 $R$  はメチルもしくはエチルである。

【0032】

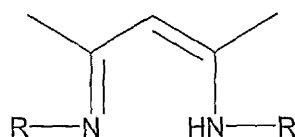
タンタル前駆体として有用な他の新規錯体は、式  $TaL_3$  [式中、 $L =$  -ジケチミネートまたは  $N$ -アセチミドイルアセトアミジンである] の錯体である。タンタルは、これらの錯体において形式的に +3 酸化状態にある。但し、錯体の特性は、 $Ta(V)$  イオンおよび還元された -ジケチミネート配位子または  $N$ -アセチミドイルアセトアミジン配位子に一致する。

【0033】

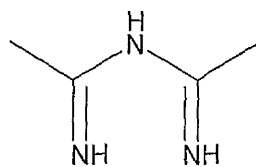
配位子  $L$  の中和形態を構造  $II$  および  $III$  で以下において示している。

【0034】

【化6】



構造 II



構造 III

10

20

【0035】

式中、 $R$  は  $H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$  および  $-N(CH_3)_2$  から選択される。

【0036】

構造  $II$  および  $III$  の配位子を有するタンタル ( $III$ ) 錯体は、トルエンなどの溶媒中での  $TaCl_3$  (ピリジン) $_3$  と配位子のリチウム塩との反応によって調製することが可能である。 $Ta(III)$  出発材料は、文献による手順 (F. A. Cotton (F. A. Cotton)、C. A. Murillo (C. A. Murillo) および X. Wang (X. Wang)、*Inorganica Chimica Acta*、245、115~118 頁 (1996年)) に従って調製される。以下の実施例 4 において、文献による調製で用いられた炭素上のカリウムの代わりに還元剤としてナトリウム金属を用いた同じ化合物の調製が記載されている。配位子のリチウム塩は、トルエンなどの溶媒中での遊離配位子へのブチルリチウムの添加によって調製することが可能である。配位子のナトリウム塩またはカリウム塩は、エタノール中での遊離配位子とナトリウムエトキシドまたはメトキシドあるいはカリウムエトキシドまたはメトキシドとの反応によって調製される。塩は真空下での溶媒の除去によって得られる。

30

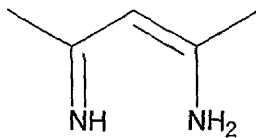
【0037】

式  $TaL_4$  で表される新規錯体もタンタル前駆体として有用である。式中、 $L =$  式  $C_5H_9N_2$  の -ジケチミネートまたは (上の構造  $III$  の)  $N$ -アセチミドイルアセトアミジンであり、タンタルは形式的に +4 酸化状態にある。-ジケチミネートの中和形態は構造  $IV$  によって以下で表されている。

40

【0038】

## 【化 7】



構造 IV

## 【0039】

10

これらの錯体は、トルエンなどの溶媒中の  $TaCl_4$  (R. L. デュツアー (R. L. Deutscher) および D. L. ケパート (D. L. Keper t)、Inorganic Chemistry、9、2305 頁 (1970 年) によって記載されている) および配位子の  $Li^+$  塩、 $Na^+$  塩または  $K^+$  塩から調製することが可能である。

## 【0040】

$Ta(NEt_2)_2(NCy_2)_2$  もタンタル前駆体として用いることが可能である。この錯体は J. M. レーン (J. M. Lehn) ら、Journal of Materials Chemistry 2004、14、3239 - 3245 頁によって記載されている。

## 【0041】

20

タンタル前駆体として有用であるタンタルが形式的に +5 酸化状態にある錯体は式  $Ta(NRR')_5$  で表される。R および R' は独立して H、メチル、エチルおよびプロピルよりなる群から選択される。これらの  $Ta(V)$  錯体は商業的に容易に入手できる。

## 【0042】

吸着されたタンタル錯体の形成後、還元剤、窒化剤およびケイ化剤よりなる群から選択された試薬は次に蒸着チャンバに導入される。典型的には、あらゆる未蒸着タンタル前駆体およびタンタル前駆体と表面活性化錯体との反応からの副生物を蒸着チャンバから排気した後に試薬が導入される。あるいは、試薬とタンタル前駆体との間に気相反応が存在しない限り、試薬をタンタル前駆体に加えて導入することが可能である。タンタル金属フィルムの形成において、試薬は、通常は水素またはシランなどの還元剤である。還元剤は、好ましくは揮発性であり、加熱しても分解しない。還元剤は、望ましくは、基材表面上に吸着されたタンタル前駆体錯体に接触すると迅速に反応するのに十分な還元力の還元剤でもある。窒化タンタル層の形成において、試薬は窒化剤である。

30

## 【0043】

本方法は、所望のフィルムおよび用途に応じて広範囲の温度にわたって行うことが可能である。一実施形態において、温度は、およそ室温から約 250 の範囲内である。別の実施形態において、温度は約 60 ~ 約 150 の範囲内である。本方法は等温である。目標は、ミリ秒で蒸着を実行する際に各工程を含み、クリーンなフィルムを得るために可能な限り低い温度で実行することである。

## 【0044】

40

本発明の蒸着法は、より低い温度の使用を可能にするとともに、より高い品質のより均一なフィルムを製造することにより既知の方法を改善する。

## 【実施例】

## 【0045】

本発明を以下の実施例によって更に例示する。すべての試薬は、シグマアルドリッチ・コーポレーション (Sigma-Aldrich Corporation) (ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee, WI))、アクロス・オーガニクス (Acros Organics (ニュージャージー州モリスプレーンズ (Morris Plains, NJ)) またはゲレステ社 (Gelest, Inc.) (ペンシルバニア州モリスビル (Morrisville, PA)) から入手できる。以下で記載した化合

50

物の調製および取扱いにおいて標準ドライボックス技術およびシュレンクウェア技術を用いた。有機溶媒を窒素で脱気し、4 の活性化シープ上で乾燥させた。

【0046】

実施例 1

この実施例は、新規タンタル錯体  $Ta(3\text{-ヘキシン})(NMe_2)_3$  の調製を実証している。18.012 g の  $TaCl_5$  および 18.057 g の  $TaCl_5$  を 2 つの 250 ml 丸底フラスコにそれぞれ添加した。90 ml のトルエンを各フラスコに添加して、オレンジ色/黄色の着色溶液を形成させた。攪拌しつつ 90 ml のエチレングリコールジメチルエーテル (DME) を各フラスコに添加した。溶液はオレンジ色/褐色に変わった。4.929 g の亜鉛粉末および 4.941 g の亜鉛粉末を 2 つのフラスコにそれぞれ添加し、溶液を室温で 1 時間にわたり攪拌した。亜鉛が消費されるにつれて黄色沈殿物が緑色溶液中に生じた。4.137 g の 3-ヘキシンおよび 4.130 g の 3-ヘキシンを 2 つのフラスコにそれぞれ添加し、溶液を加熱して砂浴内で 2 時間にわたり還流させた。溶液は赤味がかかった色に変わった。溶媒を各フラスコから除去し、得られた固体材料を套管に入れ、トルエン溶媒によりソックスレー抽出器を用いて抽出した。トルエンを除去し、非常に粘着性のオレンジ色/褐色沈殿物が残った。トルエンを添加して固体を溶解させた。溶液をフリーザに一晩入れた。冷却フリットを通して反応混合物を濾過して固体を取得し、固体を真空下で乾燥させた。合計で 14.984 g の再結晶化固体  $Ta(EtCCEt)Cl_3(DME)$  を回収した。

10

【0047】

4.500 g の  $Ta(EtCCEt)Cl_3(DME)$  を 40 ml のトルエンおよび 40 ml の DME と合わせて大きな丸底フラスコに添加した。溶液は暗褐色であった。攪拌しつつ 1.501 g の  $LiNMe_2$  を溶液にゆっくり添加した。溶液の色はクリアな赤味がかかった色に変わった。反応混合物を 1 時間にわたり攪拌した。溶媒を真空下で除去して、褐色ペーストをもたらした。材料を最少のヘキサンに溶解させ、「セライト (Celite)」(登録商標) 545 を通して濾過して赤色溶液をもたらした。溶媒を真空で除去し、それは暗褐色油状材料を残した。15 ミリトルおよび 60 ~ 100 の温度範囲でドライアイスコールドフィンガーによる昇華によって材料を精製した。核磁気共鳴によると、生成物が  $Ta(3\text{-ヘキシン})(NMe_2)_3$  であることが確認された。

20

【0048】

実施例 2

この実施例は、新規タンタル錯体  $Ta(MeCCSiMe_3)(NEt_2)_3$  の調製を実証している。6.001 g の  $TaCl_5$  を攪拌棒付きの 250 ml 丸底フラスコに添加した。50 ml のトルエンをフラスコに添加し、溶液は明黄色に変わった。攪拌しつつ 50 ml の DME をゆっくり添加した。溶液は淡黄色/緑色に変わった。1.645 g の亜鉛粉末を一度に添加すると、溶液は暗緑色に変わった。1.181 g の 1-(トリメチルシリル)-1-プロピンを添加し、溶液を砂浴内で 3 時間にわたり 55 で加熱した。その後、溶媒を真空下で除去し、材料をトルエンで抽出し、「セライト (Celite)」(登録商標) 545 と合わせて焼結ガラスフリットを通して濾過した。残りのトルエンを除去し、ヘキサンを添加した。その後、濾過によって固体を取得し、乾燥させた。生成物収量は 6.520 g であった。トルエン-ヘキサンから材料を -30 で再結晶化させた。冷却フリットを通して濾過することにより固体を単離し、乾燥させた。生成物収量は 3.610 g であった。核磁気共鳴の結果によると、生成物が  $Ta(MeCCSiMe_3)Cl_3(DME)$  であることが確認された。

30

40

【0049】

2.198 g の  $Ta(MeCCSiMe_3)Cl_3(DME)$  を 40 ml のトルエンが入った 100 ml の丸底フラスコに量り入れた。攪拌しつつ 1.006 g の  $LiNEt_2$  をフラスコにゆっくり添加した。溶液の色は暗褐色から淡褐色に変わった。溶液を 2 時間にわたり攪拌した。溶媒を真空下で除去した。得られた材料をヘキサンで抽出し、「セライト (Celite)」(登録商標) 545 を通して濾過した。真空下で溶媒を除去する

50

と0.64gの褐色油をもたらした。核磁気共鳴の結果によると、生成物が $Ta(MeCCSiMe_3)(NEt_2)_3$ であることが確認された。

【0050】

#### 実施例3

この実施例は、新規タンタル錯体 $Ta(MeCCSiMe_3)(NMe_2)_3$ の調製を実証している。実施例2で調製された3.2g(6.5ミリモル)の $Ta(MeCCSiMe_3)Cl_3(DME)$ を40mlのテトラヒドロフランに溶解させた。1.0g(19.6ミリモル)の $LiNMe_2$ を10分にわたりゆっくり添加した。溶液の色は暗褐色から暗赤色に変わった。反応混合物を1時間にわたり攪拌した。溶媒を真空下で除去した。得られた油をヘキサンで抽出した。「セライト(Celite)」(登録商標)545を通して溶液を濾過した。溶媒を真空下で除去した。昇華によって生成物を精製し、収量は1.125gの暗オレンジ色油であった。核磁気共鳴によると、生成物が $Ta(MeCCSiMe_3)(NMe_2)_3$ であることが確認された。

10

【0051】

#### 実施例4

この実施例は、 $Ta(III)$ 錯体の調製のための出発材料である $TaCl_3$ (ピリジン)<sub>3</sub>の調製を実証している。100ml丸底フラスコに $TaCl_5$ (2.603g)、25mlのトルエンおよびガラス被覆攪拌棒を添加した。ピリジン(10ml)を添加した。ナトリウム粉末(0.170g)を攪拌された溶液に一度に添加した。赤色が直ちに発現した。この溶液を室温で数時間にわたり攪拌した後、Na金属の第2の部分(0.175g)を添加した。反応混合物を室温で一晩攪拌して深青色溶液をもたらした。「セライト(Celite)」(登録商標)545を通して反応混合物を濾過して、暗青色溶液をもたらした。「セライト(Celite)」(登録商標)545層をトルエンで洗浄した。得られた溶液を約20mlに真空下で濃縮した。ヘキサンは、暗青色溶液の上に層を形成させた。フラスコを-30のドライボックスフリーザ内に一晩入れた。暗青色粉末を集め、後続の反応において用いた。この材料をドライボックスフリーザ内で-30で貯蔵した。

20

【0052】

#### 実施例5

この実施例は、 $Ta(III)$ 前駆体のL=非対称ジケチネート配位子である $TaL_3$ の調製を実証している。パーク(Park)およびマーシャル(Marshall)(J. Am. Chem. Soc., 127, 9330, 9331(2005年))によって記載された方法に従い配位子(N-イソブチル-N'-メチル-3,5-ジケチンイミン、 $C_{10}H_{20}N_2$ )を調製した。トルエン中でナトリウムエトキシドと遊離配位子との反応によってジケチンイミン配位子のナトリウム塩を調製し、その後、真空下で溶媒を除去した。水素化ナトリウム(0.051g)をテフロン(Teflon)(登録商標)被覆攪拌棒で10mlのトルエン中で攪拌した。エタノール(0.12ml)を添加した。水素ガスの激しい発生は明らかであった。遊離配位子を油として添加した。曇った溶液が生じた。真空下で溶媒を除去した。残留物をトルエン(10ml)に溶解させた。上の実施例4に記載された $TaCl_3$ (ピリジン)<sub>3</sub>(0.43g)を固体として一度に添加した。初期に形成された深青色溶液は迅速に赤色に変わった。この混合物を数時間にわたり攪拌した。その後、溶媒を真空下で除去して、赤色油をもたらした。それを昇華装置内で加熱し、ドライアイス冷却コールドフィンガー上に油を集めることにより精製した。この材料は周囲大気に非常に敏感である。

30

40

【0053】

#### 実施例6

##### タンタル含有フィルムの蒸着

タンタル含有フィルムを調製するために、 $Ta(NMe_2)_5$ をこの実施例で用いた。基材は物理蒸着法によって調製されたケイ素上の金フィルム(200)であった。蒸着チャンバは、表面活性剤、前駆体および還元剤の導入を可能にするためにコネクタを有

50

するガラスチューブ（直径 1 インチ）であった。チューブの一端にすりガラスジョイントを装備して、ガラス真空ラインへの接続を可能にした。チューブの他端にガスの導入のための管の取付けを可能にするためにチューブレータを装備した。ウェハをガラスチューブの床上に置いた。ウェハおよび前駆体の温度を加熱バンドおよび加熱テープでそれぞれ 80 および 70 で維持した。ピラゾールおよびジメチルシランを室温で保持した。蒸着の開始の前に、Au ウェハを真空下で 200 で 1 時間にわたり加熱した。

【 0 0 5 4 】

タンタル含有フィルムを以下の方式で Au ウェハ上に蒸着させた。ピラゾールをヘリウム流れにより 10 秒にわたり蒸着チャンバに律動的に送った。蒸着チャンバ内の圧力は 150 ~ 200 ミリトルであった。その後、チャンバを 1 分にわたりバージした。その後、Ta (V) 前駆体をチャンバに 2 分にわたり律動的に送った。蒸着チャンバ内の圧力は 150 ~ 200 ミリトルであった。その後、蒸着チャンバを 1 分にわたりバージした。試薬を含有するシリンダの弁を開け、直ちに弁を閉じることによりジメチルシランを蒸着チャンバに律動的に送った。蒸着チャンバを 1 分にわたりバージした。このサイクルを 100 回繰り返して、タンタルフィルムを生じさせた。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2006/030711
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C23C16/455		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/059240 A1 (CHOI KYUNG-IN [KR] ET AL) 17 March 2005 (2005-03-17) paragraphs [0034], [0051] - [0058]	1,3,8,9
X	US 2004/187304 A1 (CHEN LING [US] ET AL) 30 September 2004 (2004-09-30) paragraphs [0036], [0039], [0040]	1,8,9,15
Y		2,3,5,14
X	WO 03/102265 A (APPLIED MATERIALS INC [US]) 11 December 2003 (2003-12-11) paragraphs [0029] - [0055]; figures 1,2	1,4,5,15
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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
12 February 2007		01/03/2007
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Schuhammer, Jörg

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No  
 PCT/US2006/030711

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KIM H ET AL: "Plasma-enhanced atomic layer deposition of tantalum thin films: the growth and film properties" PREPARATION AND CHARACTERIZATION, ELSEVIER SEQUOIA, NL, vol. 441, no. 1-2, 22 September 2003 (2003-09-22), pages 311-316, XP004450871 ISSN: 0040-6090 page 312 - page 314	1-3,8
Y	LEMONDS A M ET AL: "Surface science investigations of atomic layer deposition half-reactions using TaF5 and Si2H6" SURFACE SCIENCE ELSEVIER NETHERLANDS, vol. 538, no. 3, 20 July 2003 (2003-07-20), pages 191-203, XP002409965 ISSN: 0039-6028 pages 193,194,, column 202	2,3,5
Y	LEHN JEAN-SEBASTIEN M ET AL: "A new precursor for the chemical vapor deposition of tantalum nitride films" J. MATER. CHEM.; JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY NOV 7 2004, vol. 14, no. 21, 7 November 2004 (2004-11-07), pages 3239-3245, XP002409855 cited in the application page 3239 - page 3240	14
A	SUNKWON LIM ET AL: "A study on the development of chemical vapor deposition precursors. 4. Syntheses and characterization of new n-alkoxo-[beta]-ketoiminate complexes of niobium and tantalum" CHEMISTRY OF MATERIALS AMERICAN CHEM. SOC USA, vol. 14, no. 4, April 2002 (2002-04), pages 1548-1554, XP002409966 ISSN: 0897-4756 page 1549	11-13
A	GUERIN F ET AL: "CONFORMATIONALLY RIGID DIAMIDE COMPLEXES: SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TANTALUM(3) ALKYNE DERIVATIVES" ORGANOMETALLICS, WASHINGTON, DC, US, vol. 14, July 1995 (1995-07), pages 3154-3156, XP000957606 ISSN: 0276-7333 page 3155	16



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No  
 PCT/US2006/030711

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>OSHIKI TOSHIYUKI ET AL: "Catalytic performance of tantalum-<math>\eta^2</math>-alkyne complexes [TaCl<sub>3</sub>(R<sup>1</sup>C EQUIV. CR<sup>2</sup>)L<sub>2</sub>] for alkyne cyclotrimerization" BULL. CHEM. SOC. JPN.; BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN 2004, vol. 77, no. 5, 2004, pages 1009-1011, XP002419654 Scheme 1</p>	16
Y	<p>FRANCESCHINI PIER LUIGI ET AL: "VOLATILE BETA-KETOIMINATO- AND BETA-DIKETIMINATO-BASED ZIRCONIUM COMPLEXES AS POTENTIAL MOCVD PRECURSORS" INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 42, no. 22, November 2003 (2003-11), pages 7273-7282, XP009077525 ISSN: 0020-1669 figure 6</p>	17-19
Y	<p>US 6 527 848 B2 (HINTERMAIER FRANK [DE] ET AL HINTERMAIER FRANK [DE] ET AL) 4 March 2003 (2003-03-04) column 1, line 59 - column 2, line 9</p>	17-19
A	<p>US 6 511 936 B1 (THEOPOLD KLAUS H [US] ET AL) 28 January 2003 (2003-01-28) abstract</p>	17-19

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2006/030711

**Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

see additional sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2006 /030711

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-15

A process for depositing a tantalum containing film on a surface comprising steps a), b), and c) as indicated in independent claim 1  
---

2. claim: 16

A tantalum complex with an alkyne ligand as indicated in independent claim 16  
---

3. claims: 17-19

A tantalum complex with a 1,3 diminate ligand as indicated in independent claims 17-19  
---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/030711

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005059240	A1	17-03-2005	NONE
US 2004187304	A1	30-09-2004	NONE
WO 03102265	A	11-12-2003	US 2004077183 A1 22-04-2004
US 6527848	B2	04-03-2003	CN 1328562 A 26-12-2001 WO 0032608 A1 08-06-2000 EP 1133499 A1 19-09-2001 JP 3566211 B2 15-09-2004 JP 2002531692 T 24-09-2002 US 2002000175 A1 03-01-2002
US 6511936	B1	28-01-2003	AU 2566399 A 30-08-1999 CA 2321419 A1 19-08-1999 EP 1053260 A1 22-11-2000 JP 2002503733 T 05-02-2002 WO 9941290 A1 19-08-1999

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 トンプソン, ジェフリー・スコット

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 3 8 2 ウェストチエスター・スキルズブルーバード 1 5 0 8

(72)発明者 ラドゼウイチ, キヤサリン・イー

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 9 ウイルミントン・プロスペクトドライブ 1 3 1 3

Fターム(参考) 4K030 AA06 AA10 AA11 AA16 AA17 BA17 BA38 BA48 CA02 CA04

CA12 DA02 FA10 HA01 LA15

4M104 BB17 DD43 DD45

5F033 HH11 HH18 HH21 HH32 HH33 PP02 PP11 RR01 RR11 RR21

RR29