(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월28일
(11) 등록번호 10-2722019
(24) 등록일자 2024년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/18 (2006.01) *C07F 15/00* (2024.01)
C23C 16/455 (2006.01) *H01L 21/285* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/18 (2013.01)
C07F 15/0046 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7022588
(22) 출원일자(국제) 2021년01월28일
심사청구일자 2022년07월01일
(85) 번역문제출일자 2022년07월01일
(65) 공개번호 10-2022-0109445
(43) 공개일자 2022년08월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/002934
(87) 국제공개번호 WO 2021/153640
국제공개일자 2021년08월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-014865 2020년01월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020180040673 A*
KR1020150038596 A
KR1020200083581 A
KR1020210094035 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다나카 기킨조쿠 고교 가부시키가이샤
일본국 도쿄 지요다쿠 마루노우치 2쵸메 7-3
(72) 발명자
하라다 료스케
일본 3004247 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 22반지 다나카기킨조쿠 고교 가부시키가이샤 츠쿠바 테크니컬 센터 내
츠가와 도모히로
일본 3004247 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 22반지 다나카기킨조쿠 고교 가부시키가이샤 츠쿠바 테크니컬 센터 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 이성훈, 김명곤

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 정석환

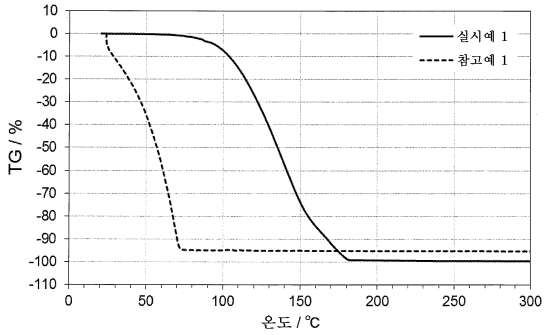
(54) 발명의 명칭 **유기 루테늄 화합물을 포함하는 화학 증착용 원료 및 해당 화학 증착용 원료를 사용한 화학 증착법**

(57) 요 약

본 발명은, 화학 증착법용의 유기 루테늄 화합물 원료에 관한 것이다. 유기 루테늄 화합물은, 2가의 루테늄에, 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1) 및 2개의 카르보닐 배위자와 배위자 X가 배위한 하기 화학식 1의 식으로 나타내어진다. 화학식 1에 있어서, 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)는 하기의 화학식 2의 식으로 나타내어진다. 또한, 배

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도6

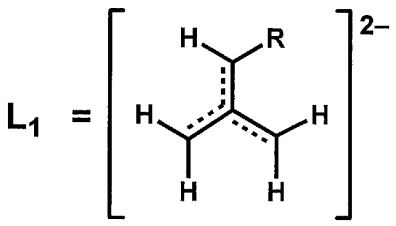


위자 X는, 이소시아니드 배위자, 피리딘 배위자, 아민 배위자, 이미다졸 배위자, 피리다진 배위자, 피리미딘 배위자, 피라진 배위자 중 어느 것이다.

[화학식 1]

$$RuL_1(CO)_2X$$

[화학식 2]



(상기 식 중, 배위자 L_1의 치환기 R은, 수소 또는 소정의 탄소수의 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아미노기 중 어느 것임)

(52) CPC특허분류
C23C 16/45553 (2013.01)
H01L 21/28556 (2013.01)
H01L 21/28568 (2013.01)

(72) 발명자
오오타케 시게유키
일본 3004247 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 22반지 다나카기킨조쿠 고교 가부시키가이샤 츠쿠바 테크니컬 센터 내
이 승준
일본 3004247 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 22반지 다나카기킨조쿠 고교 가부시키가이샤 츠쿠바 테크니컬 센터 내

고츠기 요헤이
일본 3004247 이바라키켄 츠쿠바시 와다이 22반지 다나카기킨조쿠 고교 가부시키가이샤 츠쿠바 테크니컬 센터 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

화학 증착법에 의해 루테늄 박막 또는 루테늄 화합물 박막을 제조하기 위한 화학 증착용 원료에 있어서,

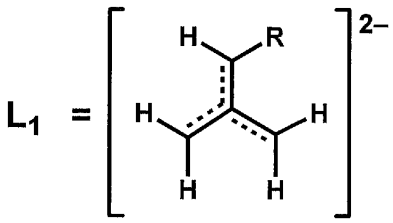
2가의 루테늄에, 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1) 및 2개의 카르보닐 배위자와 배위자 X가 배위한 하기 화학식 1의 식으로 나타내어지는 유기 루테늄 화합물을 포함하는 화학 증착용 원료.

[화학식 1]

$$RuL_1(CO)_2X$$

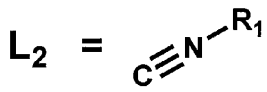
상기 화학식 1에 있어서, 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)는 하기의 화학식 2의 식으로 나타내어진다. 또한, 배위자 X는, 하기의 화학식 3 내지 화학식 9의 식으로 나타내어지는 이소시아니드 배위자(L_2), 피리딘 배위자(L_3), 아민 배위자(L_4), 이미다졸 배위자(L_5), 피리다진 배위자(L_6), 피리미딘 배위자(L_7), 피라진 배위자(L_8) 중 어느 것이다.

[화학식 2]



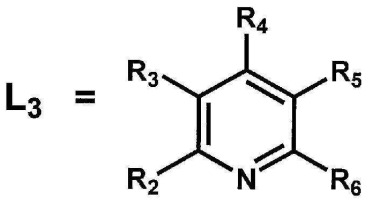
(상기 식 중, 배위자 L_1의 치환기 R은, 수소, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 3 이상 9 이하의 환상 알킬기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알케닐기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알키닐기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 아미노기, 탄소수 6 이상 9 이하의 아릴기 중 어느 것임)

[화학식 3]



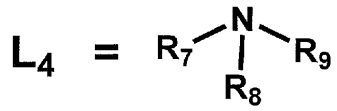
(상기 식 중, 배위자 L_2의 치환기 R_1은, 수소, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기 또는 탄소수 3 이상 9 이하의 환상 알킬기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 아미노기, 탄소수 6 이상 9 이하의 아릴기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기 중 어느 것임)

[화학식 4]



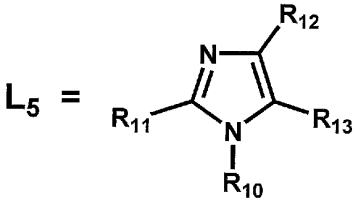
(상기 식 중, 배위자 L_3의 치환기 R_2 내지 R_6은, 각각, 수소, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기 혹은 플루오로알킬기, 플루오로기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기 중 어느 것임)

[화학식 5]



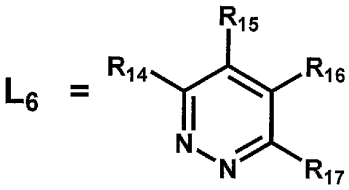
(상기 식 중, 배위자 L_4의 치환기 R_7 내지 R_9는, 각각, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기임)

[화학식 6]



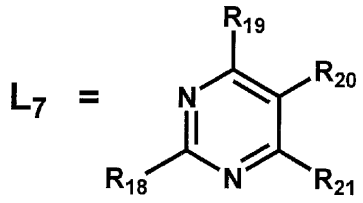
(상기 식 중, 배위자 L_5의 치환기 R_{10}은, 수소, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 3 이상 8 이하의 환상 알킬기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기 중 어느 것이다. 치환기 R_{11} 내지 R_{13}은, 각각, 수소, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 아미노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기, 플루오로기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기 중 어느 것임)

[화학식 7]



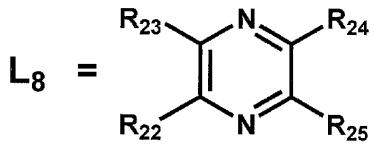
(상기 식 중, 배위자 L_6의 치환기 R_{14} 내지 R_{17}은, 각각, 수소, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기, 플루오로기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기 중 어느 것임)

[화학식 8]



(상기 식 중, 배위자 L_7의 치환기 R_{18} 내지 R_{21}은, 각각, 수소, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기, 플루오로기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기 중 어느 것임)

[화학식 9]



(상기 식 중, 배위자 L_8의 치환기 R_{22} 내지 R_{25}는, 각각, 수소, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기, 플루오로기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기 중 어느 것임)

청구항 2

제1항에 있어서,

트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)의 치환기 R이, 수소, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기 또는 네오펜틸기 중 어느 것인 화학 증착용 원료.

청구항 3

제1항에 있어서,

배위자 X는, 이소시아니드 배위자(L_2)이며,

R_1이, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 또는 시클로헥실기, 트리플루오로메틸기, 또는 펜타플루오로에틸기 중 어느 것인 화학 증착용 원료.

청구항 4

제1항에 있어서,

배위자 X는, 피리딘 배위자(L_3)이며,

R_2 내지 R_6의 모두가 수소이거나,

R_2와 R_4와 R_6의 모두가 메틸기이고 R_3과 R_5가 수소이거나,

R_2와 R_3과 R_5와 R_6의 모두가 수소이고 R_4가 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 트리플루오로메틸기, 메톡시기, 시아노기, 니트로기 중 어느 것인 화학 증착용 원료.

청구항 5

제1항에 있어서,

배위자 X는, 아민 배위자(L_4)이며,

R_7 내지 R_9의 모두가 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기 중 어느 것이거나,

R_7, R_8이 모두 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기 또는 tert-부틸기 중 어느 것이며 R_9가 수소인 화학 증착용 원료.

청구항 6

제1항에 있어서,

배위자 X는, 이미다졸 배위자(L_5)이며,

R_{10} 내지 R_{13}의 모두가 수소이거나,

R_{10}이 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기 또는 트리플루오로메틸기 중 어느 것이며, R_{11} 내지 R_{13}이 수소, 메틸기 또는 에틸기 중 어느 것이거나,

R_{10}이 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기 또는 트리플루오로메틸기의 어느 것이며, R_{11} 내지 R_{13}이 모두 수소, 메틸기 또는 에틸기 중 어느 것인 화학 증착용 원료.

청구항 7

제1항에 있어서,

배위자 X는, 피리다진 배위자(L_6)이며,

R_{14} 내지 R_{17}의 모두가 수소이거나,

R_{14}가 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 트리플루오로메틸기, 플루오로기, 메톡시기, 시아노기, 또는 니트로기 중 어느 것이며, R_{15} 내지 R_{17}이 수소, 메틸기 또는 에틸기 중 어느 것이거나,

R_{15}가 메틸기, 에틸기, 이소프로필기 또는 tert-부틸기 중 어느 것이며, R_{14}와 R_{16}과 R_{17}이 모두 수소, 메틸기 또는 에틸기 중 어느 것이거나,

R_{15}와 R_{16}의 모두가 메틸기이고 R_{14}와 R_{17}의 모두가 수소인 화학 증착용 원료.

청구항 8

제1항에 있어서,

배위자 X는, 피리미딘 배위자(L_7)이며,

R_{18} 내지 R_{21}의 모두가 수소이거나,

R_{19} 내지 R_{21}의 모두가 메틸기이고 R_{18}이 수소이거나,

R_{18}이 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 트리플루오로기, 플루오로기, 메톡시기, 시아노기, 또는 니트로기 중 어느 것이며, R_{19} 내지 R_{21}이 수소, 메틸기 또는 에틸기 중 어느 것이거나,

R_{20}이 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 트리플루오로기, 플루오로기, 메톡시기, 시아노기, 또는 니트로기 중 어느 것이며, R_{18}과 R_{19}와 R_{21}이 모두 수소, 메틸기 또는 에틸기 중 어느 것인 화학 증착용 원료.

청구항 9

제1항에 있어서,

배위자 X는, 피라진 배위자(L_8)이며,

R_{22} 내지 R_{25}의 모두가 수소이거나,

R_{22}가 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 트리플루오로메틸기, 플루오로기, 메톡시기, 시아노기, 또는 니트로기 중 어느 것이며, R_{23} 내지 R_{25}가 수소, 메틸기 또는 에틸기 중 어느 것이거나,

R_{23}이 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 트리플루오로메틸기, 플루오로기, 메톡시기, 시아노기, 또는 니트로기 중 어느 것이며, R_{22}와 R_{24}와 R_{25}가 모두 수소, 메틸기 또는 에틸기 중 어느 것인 화학 증착용 원료.

청구항 10

유기 루테늄 화합물을 포함하는 원료를 기화하여 원료 가스로 하고, 상기 원료 가스를 반응 가스와 함께 기판 표면에 도입하면서 가열하는 루테늄 박막 또는 루테늄 화합물 박막의 화학 증착법에 있어서,

상기 원료로서 제1항 또는 제2항에 기재된 화학 증착용 원료를 사용하고, 상기 반응 가스로서 환원성 가스를 사용하는 화학 증착법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제10항에 있어서,

환원성 가스는, 수소, 암모니아, 히드라진, 포름산, 알코올 중 어느 것의 가스인 화학 증착법.

청구항 13

유기 루테늄 화합물을 포함하는 원료를 기화하여 원료 가스로 하고, 상기 원료 가스를 반응 가스와 함께 기판 표면에 도입하면서 가열하는 루테늄 박막 또는 루테늄 화합물 박막의 화학 증착법에 있어서,

상기 원료로서 제1항 또는 제2항에 기재된 화학 증착용 원료를 사용하고, 상기 반응 가스로서 산화성 가스 또는 산소 함유 반응제의 가스를 사용하는 화학 증착법.

청구항 14

제13항에 있어서,

산화성 가스는, 산소, 오존 중 어느 것의 가스이며, 산소 함유 반응제의 가스는, 물, 알코올 중 어느 것의 가스인 화학 증착법.

청구항 15

제10항에 있어서,

성막 온도를 150℃ 이상 350℃ 이하로 하는 화학 증착법.

청구항 16

제13항에 있어서,

성막 온도를 150℃ 이상 350℃ 이하로 하는 화학 증착법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 화학 증착법(화학 기상 증착법(CVD법), 원자층 증착법(ALD법))에 의해 루테늄 박막 또는 루테늄 화합

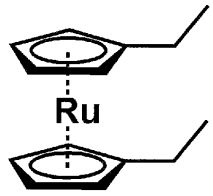
물 박막을 제조하기 위한 유기 루테늄 화합물을 포함하는 화학 증착용 원료에 관한 것이다. 상세하게는, 분해 온도가 낮고, 적당한 열안정성을 갖는 화학 증착용 원료에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] DRAM, FERAM 등의 반도체 디바이스의 배선·전극 재료로서 루테늄 또는 루테늄 화합물을 포함하는 박막이 사용되고 있다. 이들 박막의 제조법으로서는, CVD법(화학 기상 증착법), ALD법(원자층 퇴적법) 등의 화학 증착법이 적용되어 있다. 이러한 화학 증착법에서 사용되는 원료(전구체)로서, 많은 유기 루테늄 화합물이 종래부터 알려져 있다.

[0003] 화학 증착용 원료로서의 유기 루테늄 화합물로서는, 예를 들어, 특허문헌 1에는 환상 디에닐인 시클로펜타디에닐 또는 그의 유도체가 배위하는, 화학식 1에 나타내는 비스(에틸시클로펜타디에닐)루테늄(II)이 개시되어 있다. 이 유기 루테늄 화합물은, 비교적 오래 전부터 화학 증착용의 원료 화합물로서 알려져 있다.

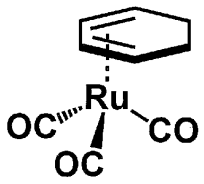
[0004] [화학식 1]



[0005]

[0006] 또한, 시클로헥사디에닐과 카르보닐을 배위자로 하는, 화학식 2의 (1,3-시클로헥사디엔)트리카르보닐루테늄도 화학 증착용 원료로서의 유기 루테늄 화합물로서 유용하다(특허문헌 3, 비특허문헌 1).

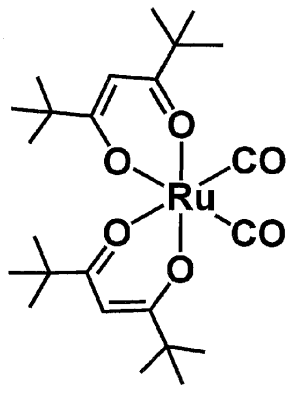
[0007] [화학식 2]



[0008]

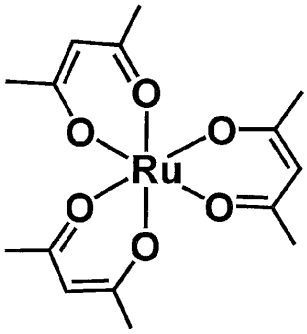
[0009] 또한, 루테늄에 배위하는 배위자로서, β-디케토나토 배위자가 적용되는 유기 루테늄 화합물도 유용하다. 예를 들어, 특허문헌 2에는, 테트라메틸헵탄디오나토와 카르보닐이 배위하는, 화학식 3에 나타내는 디카르보닐-비스(테트라메틸헵탄디오나토)루테늄이나 β-디케토나토 배위자로서 3개의 아세틸아세토나토가 배위하는 화학식 4에 나타내는 트리스(아세틸아세토나토)루테늄도 알려져 있다. 또한, 특허문헌 4에는 화학식 5에 나타내는 디카르보닐-비스(5-메틸-2,4-헥산디케토나토)루테늄이 개시되어 있다.

[0010] [화학식 3]



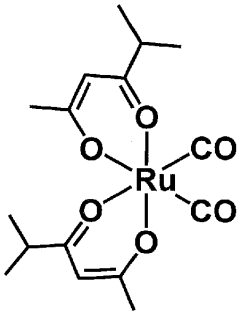
[0011]

[0012] [화학식 4]



[0013]

[0014] [화학식 5]



[0015]

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2000-281694호 공보

(특허문헌 0002) 미국 특허 제6303809호 공보

(특허문헌 0003) 미국 특허 제5962716호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2012-006858호 공보

비특허문헌

[0017] (비특허문헌 0001) Materials Research Society Symposium B-materials, Processes, Intergration and Reliability in Advanced Interconnects formicro- and Nanoelectronics, 2007, 990. 0990-B08-01

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 화학 증착용의 유기 루테늄 화합물에 요구되는 특성은, 지금까지는 루테늄 박막 형성의 가부·효율성이나 원료로서의 취급성 등의, 박막 형성에 있어서의 기본적 특성이 주체였다. 화학 증착법에서는, 원료 화합물을 기화하여 원료 가스로 하고, 이를 기판에 수송하여 기판 상에서 분해하여 박막을 형성하는 방법이다. 이 프로세스에 있어서는, 원료 화합물의 신속한 기화가 필요하므로, 용이하게 기화하여 원료 가스가 되는 증기압이 높은 기화 특성을 갖는 화합물이 적합하다고 여겨졌다.

[0019] 그러나, 각종 반도체 디바이스에 있어서의 전극·배선의 고밀도화나 고정밀화에 수반하여, 화학 증착용 원료가 되는 유기 루테늄 화합물에 요구되는 특성도 다양해지고 있다.

[0020] 이 요구 특성으로서 예로 들 수 있는 것 중 하나가, 성막 공정에서 사용할 수 있는 반응 가스의 적용 범위의 확충이다. 유기 루테늄 화합물은, 가열에 의해 분해하므로, 단독으로도 루테늄을 석출하는 것은 가능하다. 단, 적절한 성막 온도에서 화합물을 분해하고 성막 속도를 확보하기 위해, 원료와 함께 반응 가스를 도입하는 것이 일반적이다. 그리고, 이 반응 가스로서 산소가 사용되는 경우가 많다. 그러나, 차세대의 반도체 디바이스에 있어서는, 박막 및 그 하지인 기판의 산화 방지가 요구되고 있다. 화학 증착법에 의한 성막 시에 박막이나 기판이 산화되는 것을 방지하기 위해서는, 수소 등의 환원성 가스를 반응 가스로서 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 수소 등의 환원성 가스 하에서도 높은 반응성을 갖는 유기 루테늄 화합물이 요구된다.

[0021] 상기한 종래의 유기 루테늄 화합물은, 기본적인 요구 특성은 충족하고 있지만, 반응 가스의 적용 범위의 확충이나 열적 안정성에 관한 요구에 대한 대응이 곤란하다. 예를 들어, 화학식 1의 유기 루테늄 화합물은, 증기압이 높은 데다가, 상온에서 액체 상태에 있기 때문에 취급성도 우수하고, 지금까지의 성막 조건 하에서는 유용성이 있는 유기 루테늄 화합물이었다. 그러나, 이 유기 루테늄 화합물은, 산소를 반응 가스로서 사용하는 것이 필수적이며, 기판의 산화 방지의 요구에 따를 수는 없다.

[0022] 상기 화학식 2의 유기 루테늄 화합물은, 고증기압의 화합물이므로, 종래의 성막 조건 하에서는 적합한 화합물이다. 게다가, 이 유기 루테늄 화합물은, 반응 가스로서 수소 가스를 사용할 수도 있다. 그러나, 이 유기 루테늄 화합물의 경우, 수소 가스와의 반응성이 충분하지 않고, 열적 안정성의 문제도 있다. 열적 안정성이 낮은 화합물은, 기판 표면 이외에서 화합물의 분해가 발생하여, 원료를 안정적으로 공급하는 것이 곤란하고, 수율이 나쁘고 취급성에도 떨어진다. 이 때문에, 적절하게 높은 열적 안정성의 유기 루테늄 화합물이 요구되고 있다.

[0023] 상기의 화학식 3, 화학식 4 및 화학식 5의 유기 루테늄 화합물에 대해서는, 반응 가스의 선택지가 비교적 광범위하며, 수소 가스도 일단은 사용 가능하다고 되어 있다. 단, 이들 유기 루테늄 화합물은, 배위자인 β-디케토나토 배위자의 구조 중에 산소 원자가 포함되고, 이 산소 원자가 금속 원자인 루테늄에 직접 배위하고 있다. 산소 원자가 루테늄 원자에 직접 배위하는 유기 루테늄 화합물인 경우는, 반응 가스인 수소와의 반응성이 충분하지 않고, 그 산소 원자가 루테늄 박막에 혼입되는 경우가 있다. 반응 가스로서 산소를 사용하는 경우도, 산소가 루테늄 박막에 혼입되는 경우가 있다. 루테늄 박막에 대한 산소의 혼입에 대해서는, 특허문헌 2 중에서도 언급되어 있고, 루테늄 박막 중에 산소가 3% 정도 포함되어 있는 것이 밝혀져 있다. 루테늄 박막 중에 혼입된 산소는, 비저항의 증가 등, 전극 재료 특성에 영향을 미치는 경우가 있다. 또한, 이들 유기 루테늄 화합물은, 실제로는 수소 가스와의 반응성이 충분하다고 할 수는 없으므로, 수소 가스 하에서의 효율적인 성막에는 적합하지 않다. 그 때문에, 화학식 3, 화학식 4 및 화학식 5의 유기 루테늄 화합물에 의한 성막에서도, 산소 가스가 사용되는 경우가 많다.

[0024] 이상과 같이, 지금까지의 유기 루테늄 화합물을 포함하는 화학 증착용 원료는, 다양화하는 요구 특성에 대하여 반드시 대응할 수 있는 것은 아니다. 따라서 본 발명은 기화 특성이나 취급성 등의 화학 증착용 원료로서의 기본 특성에 대하여 중시하면서, 수소 가스 등의 환원성 가스에 대해서도 적합한 반응성을 가짐과 함께, 적절한 열적 안정성을 갖는 유기 루테늄 화합물을 제공한다.

과제의 해결 수단

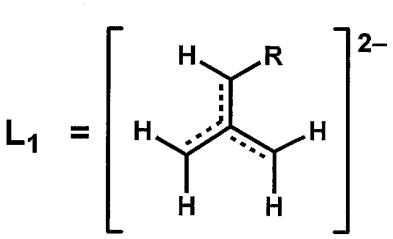
[0025] 상기 과제를 해결하는 본 발명은, 화학 증착법에 의해 루테늄 박막 또는 루테늄 화합물 박막을 제조하기 위한 화학 증착용 원료에 있어서, 2가의 루테늄에, 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1) 및 2개의 카르보닐 배위자와 배위자 X가 배위한 하기 화학식 6의 식으로 나타내어지는 유기 루테늄 화합물을 포함하는 화학 증착용 원료이다.

[0026] [화학식 6]

[0027] $$RuL_1(CO)_2X$$

[0028] 상기 화학식 1에 있어서, 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)는 하기의 화학식 2의 식으로 나타내어진다. 또한, 배위자 X는, 하기의 화학식 8 내지 화학식 14의 식으로 나타내어지는 이소시아니드 배위자(L_2), 피리딘 배위자(L_3), 아민 배위자(L_4), 이미다졸 배위자(L_5), 피리다진 배위자(L_6), 피리미딘 배위자(L_7), 피라진 배위자(L_8) 중 어느 것이다.

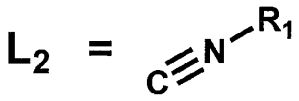
[0029] [화학식 7]



[0030]

[0031] (상기 식 중, 배위자 L_1의 치환기 R은, 수소, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 3 이상 9 이하의 환상 알킬기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알케닐기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알키닐기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 아미노기, 탄소수 6 이상 9 이하의 아릴기 중 어느 것임)

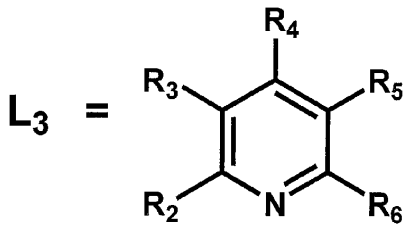
[0032] [화학식 8]



[0033]

[0034] (상기 식 중, 배위자 L_2의 치환기 R_1은, 수소, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기 또는 탄소수 3 이상 9 이하의 환상 알킬기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 아미노기, 탄소수 6 이상 9 이하의 아릴기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기 중 어느 것임)

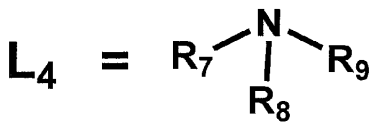
[0035] [화학식 9]



[0036]

[0037] (상기 식 중, 배위자 L_3의 치환기 R_2 내지 R_6은, 각각, 수소, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기 혹은 플루오로알킬기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 플루오로기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기 중 어느 것임)

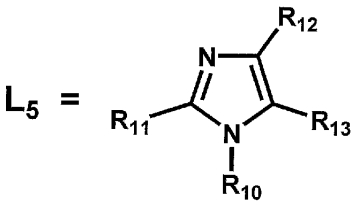
[0038] [화학식 10]



[0039]

[0040] (상기 식 중, 배위자 L_4의 치환기 R_7 내지 R_9는, 각각, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기임)

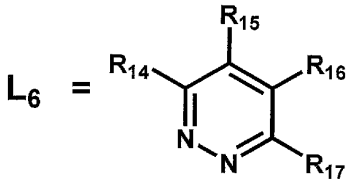
[0041] [화학식 11]



[0042]

[0043] (상기 식 중, 배위자 L_5의 치환기 R_{10}은, 수소, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 3 이상 8 이하의 환상 알킬기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기 중 어느 것이다. 치환기 R_{11} 내지 R_{13}은, 각각, 수소, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 아미노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기, 플루오로기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기 중 어느 것임)

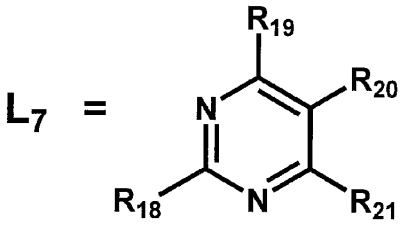
[0044] [화학식 12]



[0045]

[0046] (상기 식 중, 배위자 L_6의 치환기 R_{14} 내지 R_{17}은, 각각, 수소, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기, 플루오로기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기 중 어느 것임)

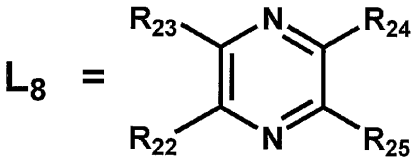
[0047] [화학식 13]



[0048]

[0049] (상기 식 중, 배위자 L_7의 치환기 R_{18} 내지 R_{21}은, 각각, 수소, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기, 플루오로기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기 중 어느 것임)

[0050] [화학식 14]



[0051]

[0052] (상기 식 중, 배위자 L_8의 치환기 R_{22} 내지 R_{25}는, 각각, 수소, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기, 플루오로기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기 중 어느 것임)

[0053] 본 발명에 관한 화학 증착용 원료를 구성하는 유기 루테늄 화합물은, (1) 배위자로서 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)를 적용한 것과, (2) 2개의 카르보닐 배위자와 배위자 X(L_2, L_3, L_4, L_5, L_6, L_7, L_8)와 조합을 적용한 것 중 2개의 특징에 의해 상기 과제를 해결한다. 이하, 이들의 특징에 대해서 상세하게 설명한다.

[0054] (1) 트리메틸렌메탄계 배위자의 적용

[0055] 본 발명에 있어서, 트리메틸렌메탄계 배위자란, 트리메틸렌메탄(η^4-메틸렌-1,3-프로판디일)을 포함하는 배위자 및 트리메틸렌메탄에 치환기가 도입된 트리메틸렌메탄 유도체를 포함하는 배위자이다(화학식 7). 종래의 화학 증착용의 유기 루테늄 화합물의 배위자에 대해, 트리메틸렌메탄계 배위자는 이하와 같은 이점을 갖는다.

[0056] 트리메틸렌메탄계 배위자의 기본이 되는 트리메틸렌메탄은, 탄소와 수소를 포함하는 탄소 골격이 적은 3좌 배위자이다. 그 때문에, 이 배위자는, 루테늄 박막에 있어서 불순물이 될 수 있는 원소를 포함하고 있지 않다. 특히 트리메틸렌메탄계 배위자는, β-디케토나토 배위자와는 달리, 루테늄에 직접 배위할 수 있는 산소 원자를 포함하지 않는다. 그리고, 후술하는 바와 같이 수소 가스와의 반응성이 양호하므로, 루테늄 박막에 대한 산소 혼입이나 하지 기판의 산화가 발생하기 어렵게 되어 있다. 본 발명에 따르면, 피막에 대한 산소 혼입이나 기판의 산화를 억제하여, 고품질의 루테늄 박막을 성막할 수 있다.

[0057] 또한, 트리메틸렌메탄계 배위자는, 2가의 루테늄에 배위하는 배위자이다. 이에 반해, 상기의 화학식 2의 헥사디엔 등의 배위자는, 0가의 루테늄에 배위하는 배위자이다. 여기서, 2가의 루테늄에 의해 구성되는 착체는, 0가의 루테늄으로 구성되는 착체와 대비했을 때 배위자와의 결합력이 높아지는 경향이 있다. 따라서, 본 발명에 관한 유기 루테늄 화합물은, 열안정성이 적절하게 높은 화합물이다.

[0058] 그리고, 고원자가(2가)의 루테늄을 포함하는 유기 루테늄 화합물은, 수소 가스와의 반응성이 종래 기술보다도 향상되어 있다. 따라서, 본 발명에 관한 유기 루테늄 화합물은, 반응 가스로서 수소 등의 환원성 가스를 적용할 수 있다.

[0059] 본 발명에 관한 유기 루테늄 화합물은, 이상과 같은 착체의 구조적 이점 및 수소 등의 환원성 분위기에 있어서의 높은 반응성을 획득함으로써, 기판 및 루테늄 박막의 품질 문제를 해결한다. 그리고, 적당한 열안정성의 확보에 의해 손실이 없는 효율적인 성막을 가능하게 한다.

[0060] 또한, 본 발명에 관한 유기 루테늄 화합물은, 고증기압이라고 하는, 화학 증착용 원료에 전제적으로 요구되는 특성도 양호하다. 유기 루테늄 화합물의 증기압은, 배위자의 분자량에 대응하는 경향이 있다. 트리메틸렌메탄계 배위자는, 탄소 골격이 적은 저분자량의 배위자이다. 그 때문에, 후술하는 카르보닐 배위자도 저분자량인 것과 맞물려, 증기압이 높아 기화하기 쉬운 유기 루테늄 화합물을 얻는 것이 가능해진다.

[0061] 이상과 같이, 트리메틸렌메탄계 배위자를 적용함으로써, 수소 가스에 대한 반응성을 획득함과 함께, 화학 증착용 원료의 구성 요소로서 바람직한 여러 특성을 발휘할 수 있다.

[0062] 본 발명에서는, 트리메틸렌메탄계 배위자로서, 트리메틸렌메탄에 추가하여 트리메틸렌메탄 유도체를 적용할 수 있다. 트리메틸렌메탄에 치환기를 도입하는 것은, 착체 구조에 비대칭성을 부여함으로써, 융점의 저하나 분해 온도 및 기화 특성을 적절하게 조정할 수 있는 가능성이 있기 때문이다. 융점의 저하에 의해, 상온에서 액체 상태의 화학 증착용 원료로 할 수 있다. 그리고, 분해 온도를 적절하게 조정하여 적절한 열적 안정성을 얻을 수 있어, 기화 특성의 조정에 의해 효율적인 성막을 행할 수 있는 경우가 있다. 즉, 트리메틸렌메탄 유도체의 적용에 의해, 화학 증착 재료로서 보다 바람직한 취급성과, 안정적이며 효율적인 성막을 하기 위한 열안정성이 발휘되는 경우가 있다.

[0063] 본 발명에 있어서, 트리메틸렌메탄계 배위자로서 트리메틸렌메탄 유도체를 적용할 때, 그 치환기 R은, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 3 이상 9 이하의 환상 알킬기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알케닐기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알키닐기, 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 아미노기, 탄소수 6 이상 9 이하의 아릴기 중 어느 것이다. 보다 바람직하게는, 탄소수 2 이상 4 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 5 이상 8 이하의 환상 알킬기, 탄소수 3 이상 5 이하의 직쇄 혹은

분지쇄의 알케닐기, 탄소수 3 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알키닐기, 탄소수 3 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 아미노기, 탄소수 6 이상 8 이하의 아릴기 중 어느 것이다.

[0064] 치환기 R에 대해서, 탄소와 수소를 주체로 하는 상기의 탄화수소기에 한정하는 것은, 루테늄 박막에 있어서 바람직하지 않은 산소 등의 원소를 화합물의 구성 원소로부터 배제하기 위함이다. 또한, 치환기 R의 탄화수소기의 탄소수를 제한하는 것은, 유기 루테늄 화합물의 열적 안정성을 고려하면서 기화 특성의 적합화를 도모하기 위함이다.

[0065] 트리메틸렌메탄계 배위자의 치환기 R은, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기(2-methylpropyl), sec-부틸기(1-methylpropyl), tert-부틸기(1,1-dimethylethyl), n-펜틸기, 이소펜틸기(3-methylbutyl), 네오펜틸기(2,2-dimethylpropyl), sec-펜틸기(1-methylbutyl), tert-펜틸기(1,1-dimethylpropyl), n-헥실기, 이소헥실기(4-methylpentyl), 네오헥실기(2,2-dimethylbutyl), sec-헥실기(1-methylpentyl), tert-헥실기(1,1-dimethylpentyl), 시클로헥실기, 시클로헥실메타닐기, 페닐기이다. 보다 바람직하게는, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, 이소부틸기(2-methylpropyl), n-펜틸기, 이소펜틸기(3-methylbutyl), 네오펜틸기(2,2-dimethylpropyl)이다. 이들의 구체예에 있어서, 특히 바람직한 치환기 R은, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기 또는 네오펜틸기 중 어느 것이다.

[0066] (2) 2개의 카르보닐 배위자와 배위자 X의 조합의 적용

[0067] 상술한 종래 기술에 있어서의 화학식 2의 화합물((1,3-시클로헥사디엔)트리카르보닐루테늄)을 예로서, 화학 증착용의 유기 루테늄 화합물에 있어서 카르보닐 배위자는, 공지된 배위자이다. 카르보닐 배위자도 루테늄과의 결합력이 양호하고, 착체 전체의 열안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 카르보닐 배위자도 저분자량의 배위자이며, 화합물의 기화 특성을 양호하게 할 수 있다는 잇점이 있다. 단, 화학식 2의 화합물과 같이, 종래 기술에서는 카르보닐 배위자를 3개 배위시킨 화합물이 일반적이다.

[0068] 본 발명에서는, 종래 화합물의 3개의 카르보닐 배위자 중, 하나의 카르보닐 배위자를 다른 배위자 X로 바꾸고 있다. 이 2개의 카르보닐 배위자와 배위자 X의 조합을 적용하는 것은, 착체 구조에 비대칭성을 부여하기 위함이다. 착체 구조를 비대칭으로 함으로써, 열분해성의 적정화나 반응 가스(수소 가스 등)와의 반응성의 향상을 도모하는 것을 의도했기 때문이다.

[0069] 이 배위자 X로서는, 이소시아니드 배위자(L_2), 피리딘 배위자(L_3), 아민 배위자(L_4), 이미다졸 배위자(L_5), 피리다진 배위자(L_6), 피리미딘 배위자(L_7) 및 피라진 배위자(L_8) 중 어느 것이 적용된다. 상기한 효과를 고려함과 함께, 적절한 분자량의 배위자를 적용함으로써 증기압 등의 기화 특성의 조정이 이루어진다. 배위자 X로서 적용되는 각 배위자의 구체적 내용은, 이하와 같다.

[0070] (2-1) 이소시아니드 배위자(L_2)

[0071] 이소시아니드 배위자(L_2)는, 상기 화학식 8의 식으로 나타내어지는 배위자이다. 배위자 L_2의 치환기 R_1은, 수소, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 3 이상 9 이하의 환상 알킬기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 아미노기, 탄소수 6 이상 9 이하의 아릴기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기이다. 배위자 X가 이소시아니드 배위자일 때, 배위자 L_2의 치환기 R_1은, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 시클로헥실기, 트리플루오로메틸기, 또는 펜타플루오로에틸기 중 어느 것인 것이 바람직하다.

[0072] (2-2) 피리딘 배위자(L_3)

[0073] 피리딘 배위자(L_3)는, 상기 화학식 9의 식으로 나타내어지는 배위자이다. 배위자 L_3의 치환기 R_2 내지 R_6은, 각각, 수소, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기 혹은 플루오로알킬기, 플루오로기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기 중 어느 것이다. 배위자 X가 피리딘 배위자일 때, R_2 내지 R_6의 모두가 수소이거나, R_2와 R_4와 R_6의 모두가 메틸기이고 R_3과 R_5가 수소이거나, R_2와 R_3과 R_5와 R_6의 모두가 수소이고

R_4가 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 트리플루오로메틸기, 메톡시기, 시아노기, 니트로기 중 어느 것이거나, 중 어느 것의 경우가 바람직하다.

[0074] (2-3) 아민 배위자(L_4)

[0075] 아민 배위자(L_4)는, 상기 화학식 10의 식으로 나타내어지는 배위자이다. 배위자 L_4의 치환기 R_7 내지 R_9는, 각각, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기이다. 배위자 X가 아민 배위자일 때, R_7 내지 R_9의 모두가 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기 중 어느 것이거나, R_7, R_8이 모두 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기 또는 tert-부틸기 중 어느 것이며 R_9가 수소이거나, 중 어느 것의 경우가 바람직하다.

[0076] (2-4) 이미다졸 배위자(L_5)

[0077] 이미다졸 배위자(L_5)는, 상기 화학식 11의 식으로 나타내어지는 배위자이다. 배위자 L_5의 치환기 R_{10}은, 수소, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 3 이상 8 이하의 환상 알킬기, 탄소수 1 이상 8 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기 중 어느 것이다. 치환기 R_{11} 내지 R_{13}은, 각각, 수소, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 아미노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기, 플루오로기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기 중 어느 것이다. 배위자 X가 이미다졸 배위자일 때, R_{10} 내지 R_{13}의 모두가 수소이거나, R_{10}이 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 트리플루오로메틸기 중 어느 것이며, R_{11} 내지 R_{13}이 수소, 메틸기 또는 에틸기 중 어느 것이거나, R_{10}이 메틸기, 에틸기, 이소프로필기 또는 tert-부틸기, 트리플루오로메틸기 중 어느 것이며, R_{11} 내지 R_{13}이 모두 수소, 메틸기 또는 에틸기 중 어느 것이거나, 중 어느 것의 경우가 바람직하다.

[0078] (2-5) 피리다진 배위자(L_6)

[0079] 피리다진 배위자(L_6)는, 상기 화학식 12의 식으로 나타내어지는 배위자이다. 배위자 L_6의 치환기 R_{14} 내지 R_{17}은, 각각, 수소, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기, 플루오로기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기 중 어느 것이다. 배위자 X가 피리다진 배위자일 때, R_{14} 내지 R_{17}의 모두가 수소이거나, R_{14}가 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 트리플루오로메틸기, 플루오로기, 메톡시기, 시아노기, 또는 니트로기 중 어느 것이며, R_{15} 내지 R_{17}이 수소, 메틸기 또는 에틸기 중 어느 것이거나, R_{15}가 메틸기, 에틸기, 이소프로필기 또는 tert-부틸기 중 어느 것이며, R_{14}와 R_{16}과 R_{17}이 모두 수소, 메틸기 또는 에틸기 중 어느 것이거나, R_{15}와 R_{16}의 모두가 메틸기이고 R_{14}와 R_{17}의 모두가 수소이거나, 중 어느 것의 경우가 바람직하다.

[0080] (2-6) 피리미딘 배위자(L_7)

[0081] 피리미딘 배위자(L_7)는, 상기 화학식 13의 식으로 나타내어지는 배위자이다. 배위자 L_7의 치환기 R_{18} 내지 R_{21}은, 각각, 수소, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기, 플루오로기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기 중 어느 것이다. 배위자 X가 피리미딘 배위자일 때, R_{18} 내지 R_{21}의 모두가 수소이거나, R_{19}와 R_{20}과 R_{21}의 모두가 메틸기이고 R_{18}이 수소이거나, R_{18}이 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 트리플루오로기, 플루오로기, 메톡시기, 시아노기, 또는 니트로기 중 어느 것이며, R_{19} 내지 R_{21}이 수소, 메틸기 또는 에틸기 중 어느 것이거나, R_{20}이 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 트리플루오로기, 플루오로기, 메톡시기, 시아노기, 또는 니트로기 중 어느 것이며, R_{18}과 R_{19}와 R_{21}이 모두 수소, 메틸기 또는 에틸기 중 어느 것이거나, 중 어느 것의 경우가 바람직하다.

[0082] (2-7) 피라진 배위자(L_8)

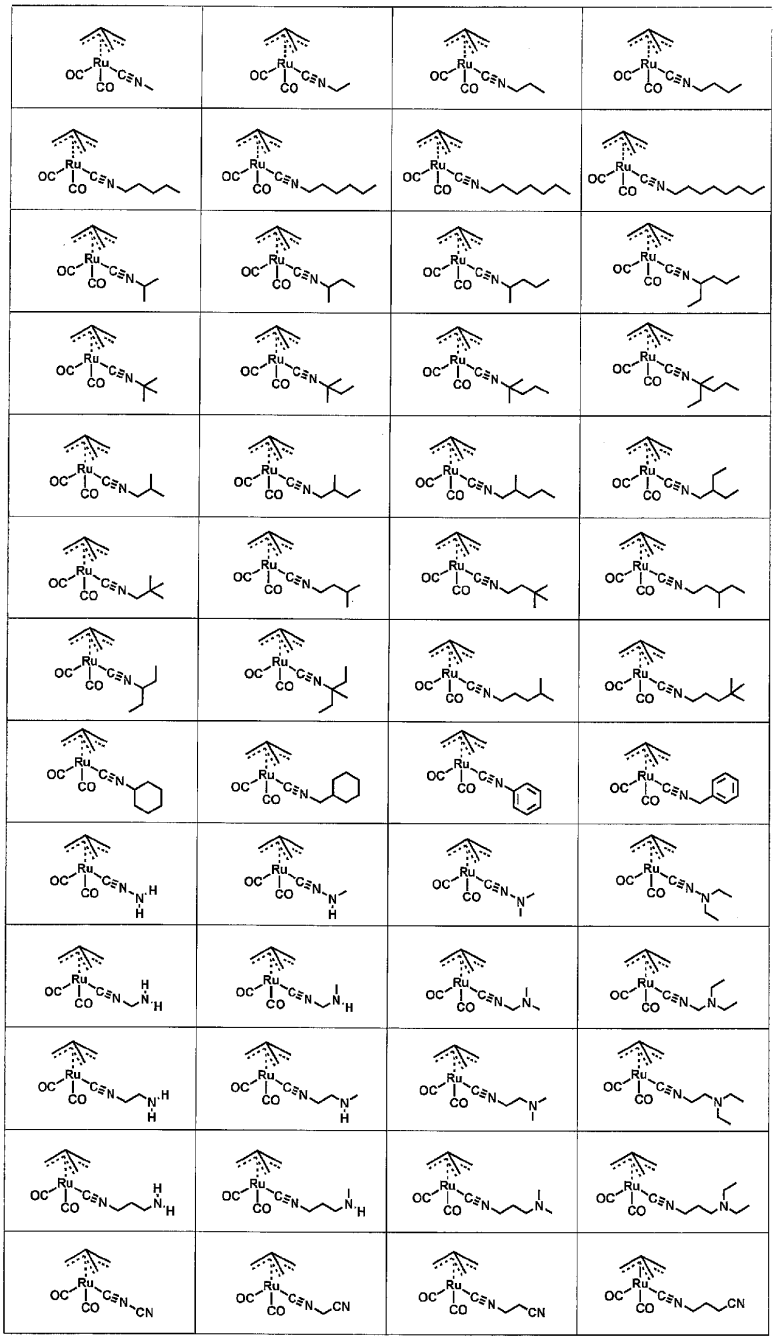
[0083] 피라진 배위자(L_8)는, 상기 화학식 14의 식으로 나타내어지는 배위자이다. 배위자 L_8의 치환기 R_{22} 내지 R_{25}는, 각각, 수소, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알킬기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 플루오로알킬기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 알콕시기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 시아노기, 탄소수 1 이상 5 이하의 직쇄 혹은 분지쇄의 니트로기 중 어느 것이다. 배위자 X가 피라진 배위자일 때, R_{22} 내지 R_{25}의 모두가 수소이거나, R_{22}가 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 트리플루오로메틸기, 플루오로기, 메톡시기, 시아노기, 또는 니트로기 중 어느 것이며, R_{23} 내지 R_{25}가 수소, 메틸기 또는 에틸기 중 어느 것이거나, R_{23}이 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 트리플루오로메틸기, 플루오로기, 메톡시기, 시아노기, 또는 니트로기 중 어느 것이며, R_{22}와 R_{24}와 R_{25}가 모두 수소, 메틸기 또는 에틸기 중 어느 것이거나, 중 어느 것의 경우가 바람직하다.

[0084] (3) 본 발명의 유기 루테늄 화합물의 구체예

[0085] 이상에서 설명한, 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)와 배위자 X(이소시아니드 배위자(L_2), 피리딘 배위자(L_3), 아민 배위자(L_4), 이미다졸 배위자(L_5), 피리다진 배위자(L_6), 피리미딘 배위자(L_7), 피라진 배위자(L_8))가 배위한, 본 발명에 관한 유기 루테늄 화합물의 구체예를 이하에 나타낸다. 또한, 이하의 구체예에 있어서는 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)의 R이 수소인 경우만을 기재하지만, 상기한 치환기 R을 갖는 트리메틸렌메탄 유도체인 경우도 포함하며, 또한 이들에 한정되지 않는다.

[0086] [화학식 15]

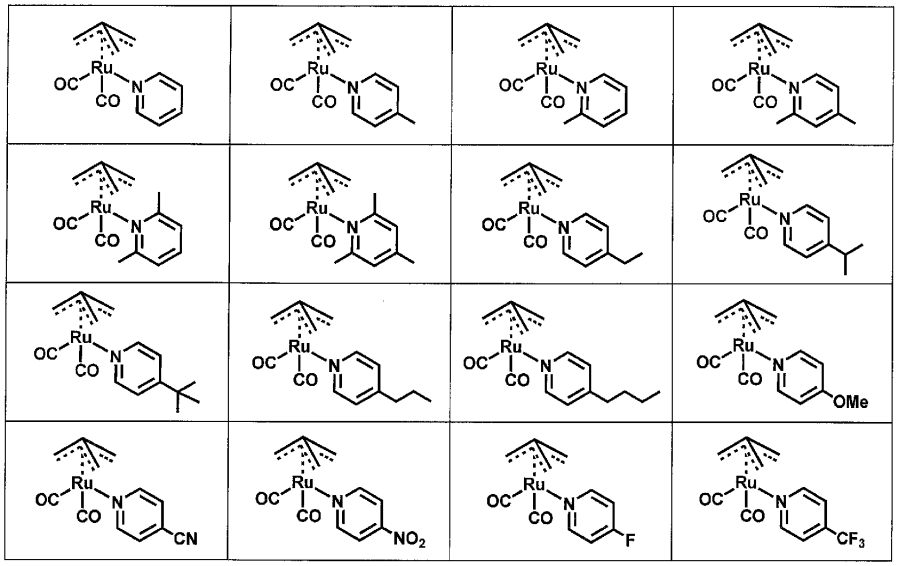
▪ 트리메틸렌메탄과 이소시아니드 배위자가 배위한 화합물



[0087]

[0088] [화학식 16]

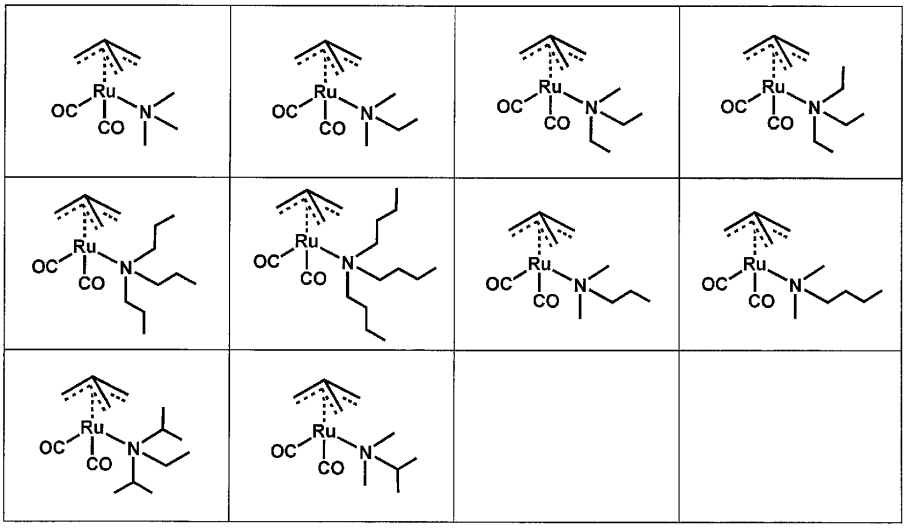
·트리메틸렌메탄과 카르보닐 배위자와 피리딘 배위자가 배위한 화합물



[0089]

[0090] [화학식 17]

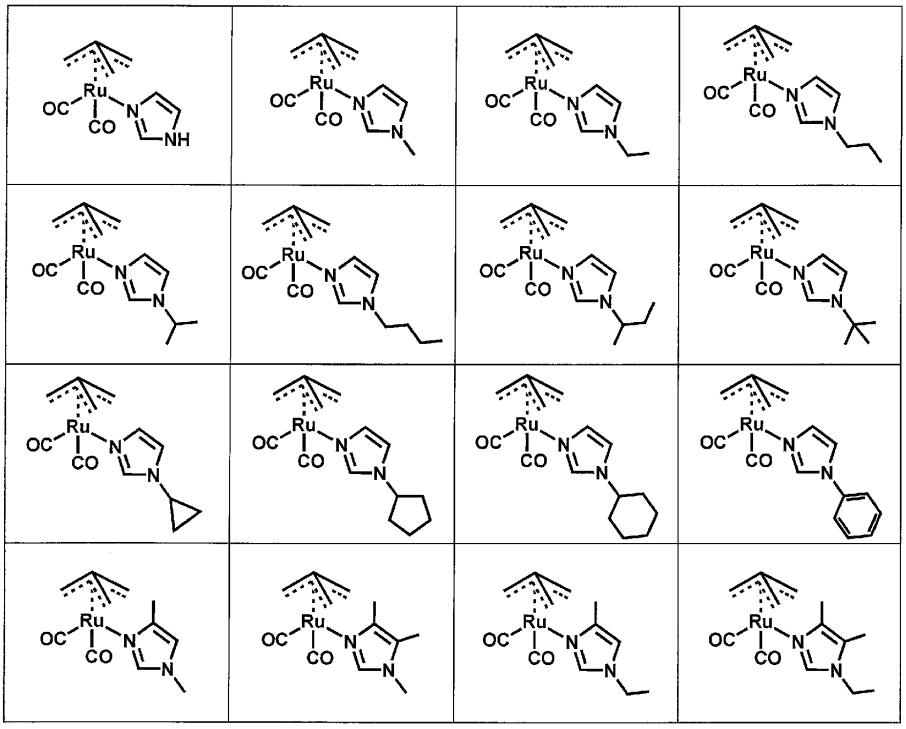
·트리메틸렌메탄과 카르보닐 배위자와 아민 배위자가 배위한 화합물



[0091]

[0092] [화학식 18]

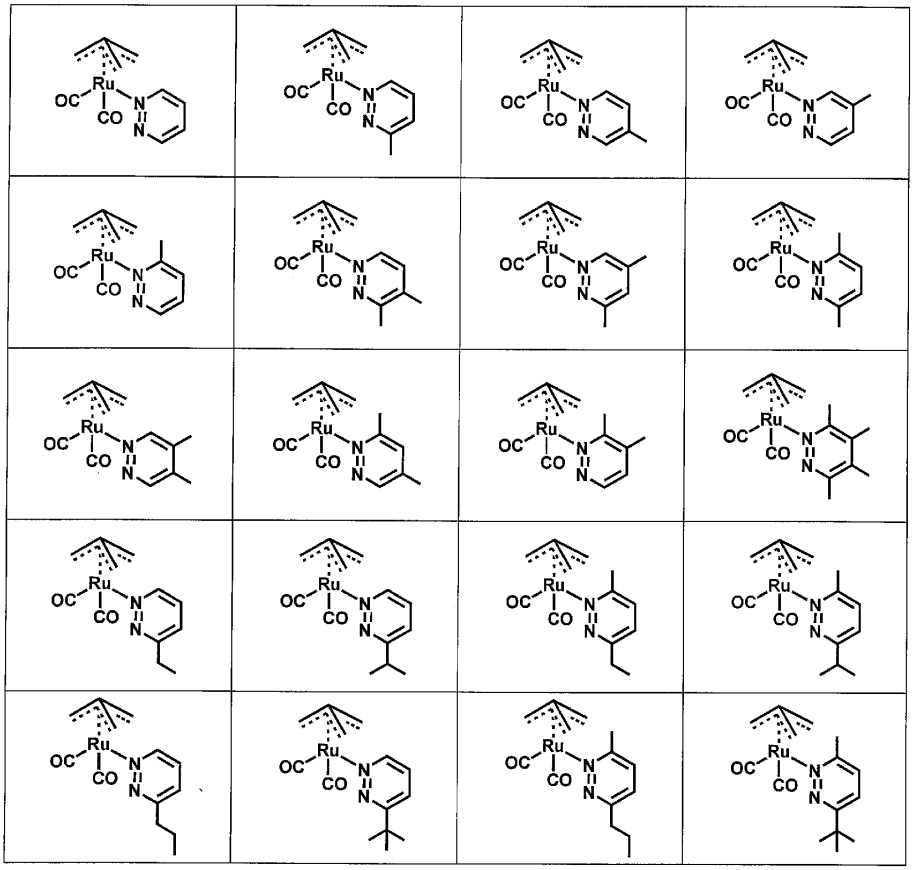
·트리메틸렌메탄과 카르보닐 배위자와 이미다졸 배위자가 배위한 화합물



[0093]

[0094] [화학식 19]

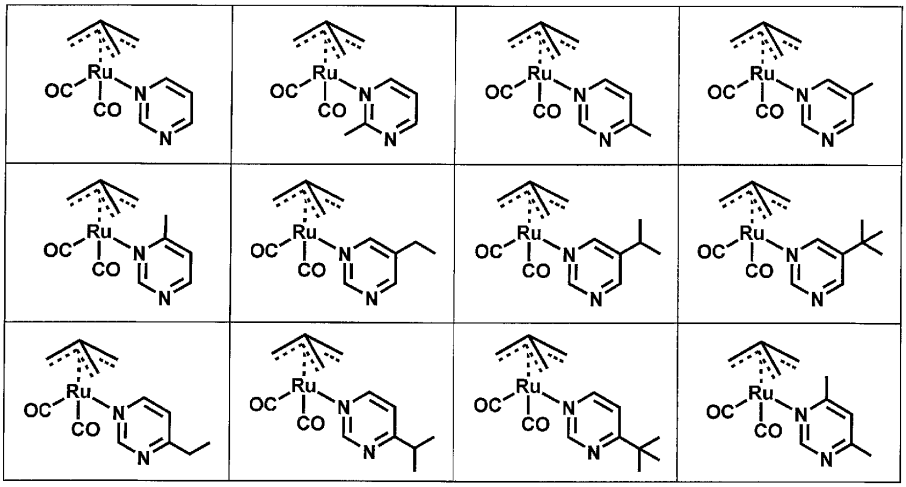
·트리메틸렌메탄과 카르보닐 배위자와 피리다진 배위자가 배위한 화합물



[0095]

[0096] [화학식 20]

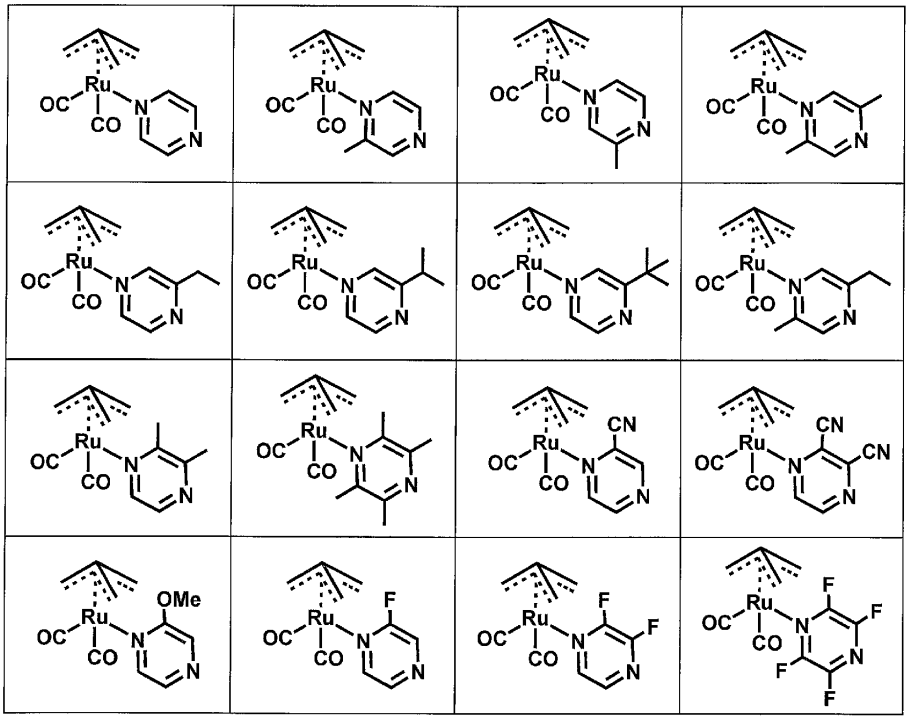
·트리메틸렌메탄과 카르보닐 배위자와 피리미딘 배위자가 배위한 화합물



[0097]

[0098] [화학식 21]

·트리메틸렌메탄과 카르보닐 배위자와 피라진 배위자가 배위한 화합물



[0099]

[0100] 다음에, 본 발명에 관한 화학 증착용 원료를 적용한, 루테늄 박막 또는 루테늄 화합물 박막의 화학 증착법에 대해서 설명한다. 본 발명에 관한 화학 증착법에서는, 지금까지 설명한 유기 루테늄 화합물을 포함하는 원료를, 가열함으로써 기화시켜서 원료 가스를 발생시키고, 이 원료 가스를 기판 표면 상에 수송하여 유기 루테늄 화합물을 열분해시켜서 루테늄 박막을 형성시키는 것이다.

[0101] 이 화학 증착법에 있어서의 원료의 형태에 관해, 본 발명에서 적용되는 유기 루테늄 화합물은, 증기압이 높으므로 용이하게 기화하여 원료 가스로 할 수 있다. 또한, 적절한 용매에 용해하여, 이 용액을 가열하여 원료 가스를 얻을 수도 있다. 이때 원료의 가열 온도로서는, 0℃ 이상 150℃ 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0102] 기화한 원료는, 적당한 캐리어 가스와 합류하여 기판 상에 수송된다. 본 발명의 유기 루테늄 화합물은, 불활성 가스(아르곤, 질소 등)를 캐리어 가스로 하고, 반응 가스를 사용하지 않아도 루테늄의 성막이 가능하다. 단, 루테늄 박막의 효율적인 성막을 위해서는, 반응 가스의 적용이 바람직하다. 그 때문에, 상기한 원료 가스는,

반응 가스와 함께 기판 상에 수송되는 것이 바람직하다.

[0103] 원료 가스는 반응 가스와 함께 반응기에 수송되고, 기판 표면에서 가열되어 루테늄 박막을 형성한다. 본 발명에 관한 화학 증착용 원료에 의한 성막에서는, 반응 가스로서 수소 등의 환원성 가스를 사용 가능하다. 환원성 가스로서는, 수소 외에, 암모니아, 히드라진, 포름산, 알코올(메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올) 등의 가스를 적용할 수 있다.

[0104] 또한, 본 발명의 유기 루테늄 화합물에 의한 루테늄 박막 등의 성막에 있어서는, 산화성 가스 또는 산소 함유 반응제의 가스를 반응 가스로 할 수도 있다. 상기한 바와 같이, 산소 등의 산화성 가스는, 기판의 산화나 박막에 대한 산소 혼입을 발생시킬 수 있지만, 그들을 염려할 필요가 없는 경우에는 산화성 가스 등을 반응 가스로 함으로써 효율적인 성막이 가능해진다. 또한, 본 발명의 유기 루테늄 화합물은, 산소 등을 반응 가스로 해도 비교적으로 산화물을 발생시키기 어려운 경향이 있다. 따라서, 산소 등의 산화성 가스도 반응 가스로서 유용하다. 산화성 가스로서는, 산소, 오존 등을 사용할 수 있다. 또한, 산소 함유 반응제란, 구성 원소로서 산소 원자를 포함하고, 유기 루테늄 화합물의 분해 반응에 활성을 갖는 화합물이다. 산소 함유 반응제에 의한 반응 가스로서는, 가스상의 물이나 알코올 등을 들 수 있다.

[0105] 성막 시의 성막 온도는, 150℃ 이상 350℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 150℃ 미만에서는, 유기 루테늄 화합물의 분해 반응이 진행하기 어려워, 효율적인 성막을 할 수 없게 된다. 한편, 성막 온도가 350℃를 초과하여 고온이 되면 균일한 성막이 곤란해짐과 함께, 기판에 대미지가 염려되는 등의 문제가 있다. 또한, 이 성막 온도는, 통상, 기판의 가열 온도에 의해 조절된다.

발명의 효과

[0106] 이상과 같이, 본 발명의 유기 루테늄 화합물의 배위자는, 증기압 등의 관점에서도 적합한 구성이다. 따라서, 화학 증착용 원료에 종래부터 요구되고 있는 기화 특성도 양호하다.

[0107] 또한, 본 발명에 관한 화학 증착용 원료를 구성하는 유기 루테늄 화합물은, 루테늄에 배위하는 배위자의 선정에 의해, 적절하게 높은 열안정성을 갖는다. 그리고, 수소 가스 등에 의한 반응성도 양호하여 환원성 가스를 반응 가스로 하여 성막 가능하다. 본 발명에 따르면, 수소 가스 등의 환원성 분위기에서 고품질로 고효율의 루테늄 박막의 성막이 가능하고, 기판의 산화와 박막에 대한 산소 혼입을 고차원으로 억제할 수 있다. 이상으로부터, 본 발명에 관한 화학 증착용 원료는, 최근 고도로 미세화된 반도체 디바이스의 전극 형성에 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0108] 도 1은 실시예 1의 유기 루테늄 화합물의 DSC 곡선을 도시하는 도면.

도 2는 실시예 3의 유기 루테늄 화합물의 DSC 곡선을 도시하는 도면.

도 3은 실시예 6의 유기 루테늄 화합물의 DSC 곡선을 도시하는 도면.

도 4는 참고예 1의 유기 루테늄 화합물의 DSC 곡선을 도시하는 도면.

도 5는 비교예 1의 유기 루테늄 화합물의 DSC 곡선을 도시하는 도면.

도 6은 실시예 1 및 참고예 1의 각 유기 루테늄 화합물의 TG 곡선을 도시하는 도면.

도 7은 실시예 1의 유기 루테늄 화합물의 TG-DTA 곡선을 도시하는 도면.

도 8은 실시예 3의 유기 루테늄 화합물의 TG-DTA 곡선을 도시하는 도면.

도 9는 실시예 6의 유기 루테늄 화합물의 TG-DTA 곡선을 도시하는 도면.

도 10은 제1 실시 형태(반응 가스: 수소)에서 성막한 실시예 1의 루테늄 박막의 막 두께 방향 단면을 도시하는 SEM상.

도 11은 제2 실시 형태(반응 가스: 산소)에서 성막한 실시예 1의 루테늄 박막의 막 두께 방향 단면을 도시하는 SEM상.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0109] 제1 실시 형태: 이하, 본 발명에 있어서의 최선의 실시 형태에 대해서 설명한다. 본 실시 형태에서는, 본 발명

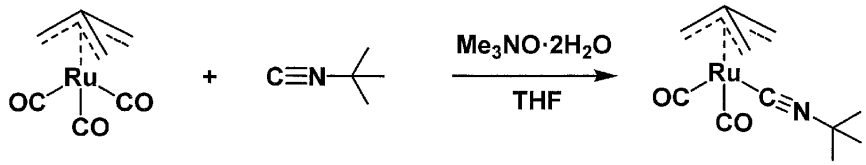
에 관한 유기 루테늄 화합물에 관한 합성의 가부를 확인하였다. 그리고, 합성한 유기 루테늄 화합물에 대한 물성 평가를 행하고, 또한 루테늄 박막의 성막 시험을 행하였다.

[0110] 본 실시 형태에서 합성한 유기 루테늄 화합물은, 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)를 트리메틸렌메탄(R=수소)으로 하였다. 그리고, 배위자 X로서, 이소시아니드 배위자(L_2)가 배위한 유기 루테늄 화합물(실시예 1 내지 6), 피리딘 배위자(L_3)가 배위한 유기 루테늄 화합물(실시예 7, 8), 아민 배위자(L_4)가 배위한 유기 루테늄 화합물(실시예 9), 이미다졸 배위자(L_5)가 배위한 유기 루테늄 화합물(실시예 10, 11), 피리다진 배위자(L_6)가 배위한 유기 루테늄 화합물(실시예 12), 피리미딘 배위자(L_7)가 배위한 유기 루테늄 화합물(실시예 13) 및 피라진 배위자(L_8)가 배위한 유기 루테늄 화합물(실시예 14)의 각종 유기 루테늄 화합물의 합성 가부를 확인하였다.

[0111] [유기 루테늄 화합물의 합성]

[0112] 실시예 1: 테트라히드로푸란 700ml를 넣은 플라스크에, [트리카르보닐-(η^4-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄] 16.8g(70.0mmol)과 (2-이소시아노-2-메틸프로판) 14.5g(75.0mmol), 트리메틸아민N-옥시드·2수화물 7.89g(105mmol)을 추가하고, 60℃에서 12시간 가열하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사에 n-펜탄을 추가하여 추출하고, 얻어진 용액을 감압 증류 제거하였다. 얻어진 황색 고체를 승화 정제함으로써, 목적물로서 백색 고체 18.8g(63.8mmol)을 얻었다(수율 91%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

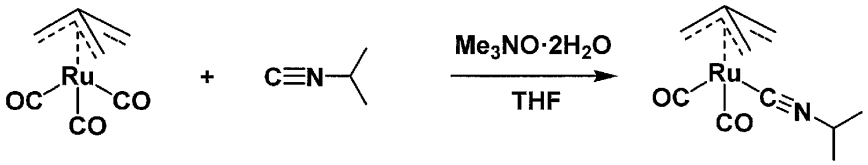
[0113] [화학식 22]



[0114]

[0115] 실시예 2: 테트라히드로푸란 40ml를 넣은 플라스크에, [트리카르보닐-(η^4-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄] 1.0g(4.2mmol)과 (2-이소시아노프로판) 0.50g(7.2mmol), 트리메틸아민N-옥시드·2수화물 3.0g(9.2mmol)을 추가하고, 60℃에서 16시간 가열하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사에 n-펜탄을 추가하여 추출하고, 얻어진 용액을 감압 증류 제거하였다. 얻어진 고체를 알루미나 칼럼에 의해 정제함으로써, 목적물로서 백색 고체 0.68g(2.5mmol)을 얻었다(수율 61%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

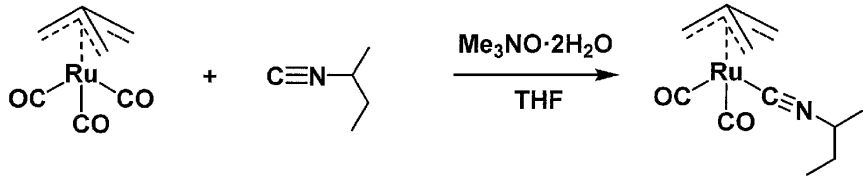
[0116] [화학식 23]



[0117]

[0118] 실시예 3: 테트라히드로푸란 40ml를 넣은 플라스크에, [트리카르보닐-(η^4-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄] 1.0g(4.2mmol)과 2-이소시아노부탄 0.69g(8.4mmol), 트리메틸아민N-옥시드·2수화물 3.0g(9.2mmol)을 추가하고, 60℃에서 18시간 가열하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사에 n-펜탄을 추가하여 추출하고, 얻어진 용액을 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 알루미나 칼럼에 의해 정제함으로써, 목적물로서 무색 액체 0.25g(0.84mmol)을 얻었다(수율 20%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

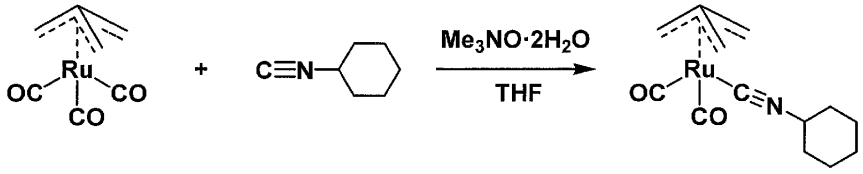
[0119] [화학식 24]



[0120]

[0121] 실시예 4: 테트라히드로푸란 40ml를 넣은 플라스크에, [트리카르보닐-(η^4-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄] 1.0g(4.2mmol)과 이소시아노시클로헥산 0.87g(8.0mmol), 트리메틸아민N-옥시드·2수화물 3.0g(9.2mmol)을 추가하고, 60℃에서 10시간 가열하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사에 n-펜탄을 추가하여 추출하고, 얻어진 용액을 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 알루미나 칼럼에 의해 정제함으로써, 목적물로서 백색 고체 0.55g(1.7mmol)을 얻었다(수율 41%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

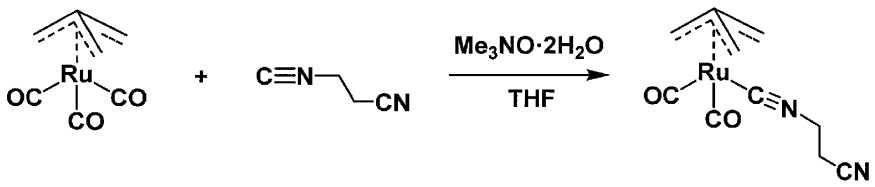
[0122] [화학식 25]



[0123]

[0124] 실시예 5: 테트라히드로푸란 100ml를 넣은 플라스크에, [트리카르보닐-(η^4-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄] 3.67g(15.3mmol)과 3-이소시아노프로피오니트릴 2.15g(26.8mmol), 트리메틸아민N-옥시드·2수화물 2.0g(18.4mmol)을 추가하고, 60℃에서 12시간 가열하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 n-헥산에 용해하고, 알루미나 칼럼에 의한 정제를 행하였다. 얻어진 용액을 감압 증류 제거하면, 목적물로서 백색 고체 2.38g(8.2mmol)을 얻었다(수율 53%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

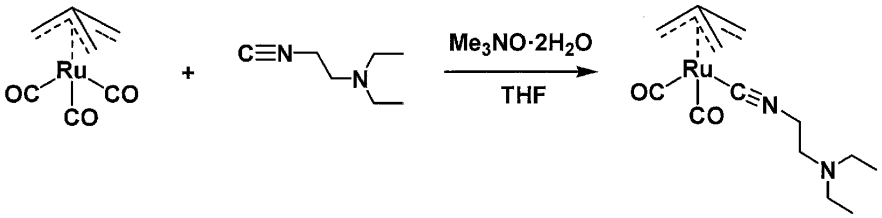
[0125] [화학식 26]



[0126]

[0127] 실시예 6: 테트라히드로푸란 150ml를 넣은 플라스크에, [트리카르보닐-(η^4-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄] 4.0g(15.0mmol)과 3-(N-디에틸아미노)프로피오니트릴 3.78g(30.0mmol), 트리메틸아민N-옥시드·2수화물 1.70g(22.5mmol)을 추가하고, 60℃에서 18시간 가열하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 오일을 n-헥산에 용해하고, 알루미나 칼럼에 의한 정제를 행하였다. 얻어진 용액을 감압 증류 제거하면, 목적물로서 무색 액체 3.03g(8.98mmol)을 얻었다(수율 60%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

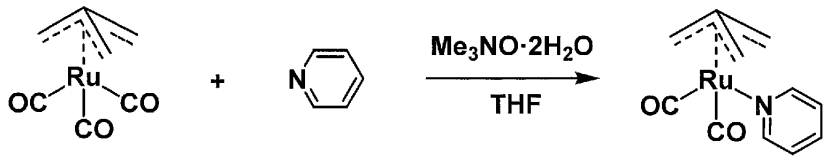
[0128] [화학식 27]



[0129]

[0130] 실시예 7: 테트라히드로푸란 40ml를 넣은 플라스크에, [트리카르보닐-(η⁴-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄] 1.0g(4.2mmol)과 피리딘 3.3g(42mmol), 트리메틸아민N-옥시드·2수화물 3.0g(9.2mmol)을 추가하고, 실온에서 18시간 교반하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 n-헥산에 용해하고, 알루미나 칼럼에 의한 정제를 행하였다. 얻어진 용액을 감압 증류 제거하면, 목적물로서 황색 고체 0.66g(2.3mmol)을 얻었다(수율 55%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

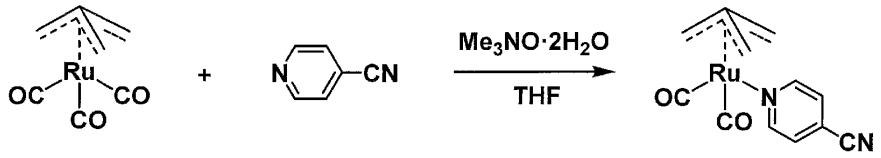
[0131] [화학식 28]



[0132]

[0133] 실시예 8: 테트라히드로푸란 25ml를 넣은 플라스크에, [트리카르보닐-(η⁴-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄] 0.60g(2.5mmol)과 4-시아노피리딘 0.52g(5.0mmol), 트리메틸아민N-옥시드·2수화물 0.30g(3.8mmol)을 추가하고, 60℃에서 12시간 가열하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 n-헥산에 용해하고, 알루미나 칼럼에 의한 정제를 행하였다. 얻어진 용액을 감압 증류 제거하면, 목적물로서 황색 고체 0.39g(1.3mmol)을 얻었다(수율 50%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

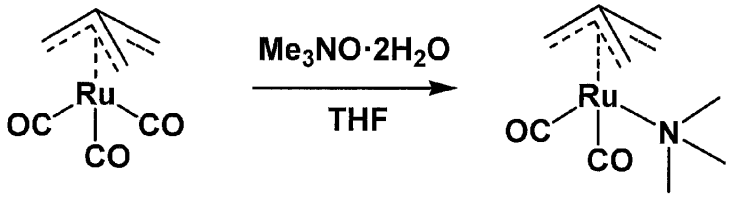
[0134] [화학식 29]



[0135]

[0136] 실시예 9: 테트라히드로푸란 25ml를 넣은 플라스크에, [트리카르보닐-(η⁴-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄] 0.66g(2.5mmol)과 트리메틸아민N-옥시드·2수화물 0.56g(5.0mmol)을 추가하고 60℃에서 1시간 가열하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 n-헥산에 용해하고, 알루미나 칼럼에 의한 정제를 행하였다. 얻어진 용액을 감압 증류 제거하면, 목적물로서 백색 고체 0.27g(1.0mmol)을 얻었다(수율 40%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

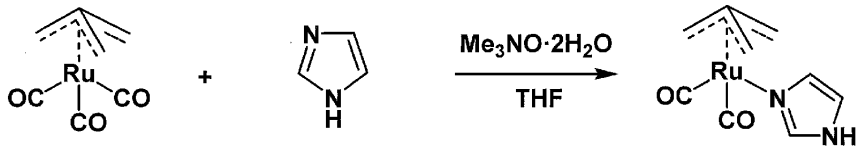
[0137] [화학식 30]



[0138]

[0139] 실시예 10: 테트라히드로푸란 25ml를 넣은 플라스크에, [트리카르보닐-(η⁴-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄] 0.66g(2.5mmol)과 이미다졸 0.34g(5.0mmol), 트리메틸아민N-옥시드·2수화물 0.19g(2.5mmol)을 추가하고, 60℃에서 3시간 가열하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 n-헥산에 용해하고, 알루미나 칼럼에 의한 정제를 행하였다. 얻어진 용액을 감압 증류 제거하면, 목적물로서 황색 개체 0.21g(0.75mmol)을 얻었다(수율 30%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

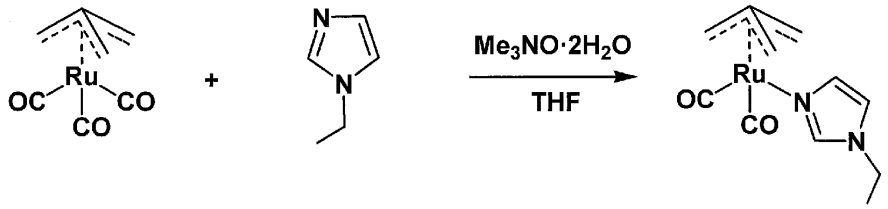
[0140] [화학식 31]



[0141]

[0142] 실시예 11: 테트라히드로푸란 50ml를 넣은 플라스크에, [트리카르보닐-(η4-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄] 1.2g(5.0mmol)과 (1-에틸이미다졸) 1.44g(15mmol), 트리메틸아민N-옥시드·2수화물 0.60g(7.5mmol)을 추가하고, 60℃에서 1시간 가열하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 잔사를 n-헥산에 용해하고, 알루미나 칼럼에 의한 정제를 행하였다. 얻어진 용액을 감압 증류 제거하면, 목적물로서 황색 액체 0.99g(3.2mmol)을 얻었다(수율 65%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

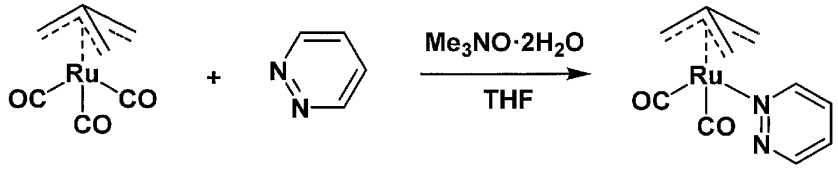
[0143] [화학식 32]



[0144]

[0145] 실시예 12: 테트라히드로푸란 40ml를 넣은 플라스크에, [트리카르보닐-(η4-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄] 0.66g(2.5mmol)과 피리다진 0.40g(5.0mmol), 트리메틸아민N-옥시드·2수화물 0.19g(5.0mmol)을 추가하고, 60℃에서 3시간 가열하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 n-헥산에 용해하고, 알루미나 칼럼에 의한 정제를 행하였다. 얻어진 용액을 감압 증류 제거하면, 목적물로서 황색 개체 0.23g(0.80mmol)을 얻었다(수율 32%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

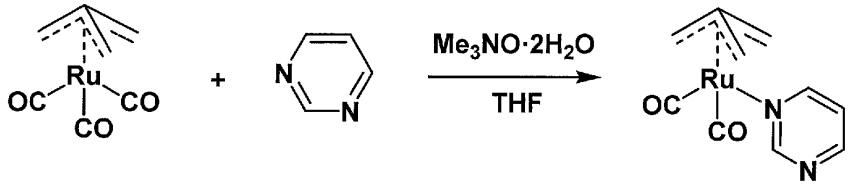
[0146] [화학식 33]



[0147]

[0148] 실시예 13: 테트라히드로푸란 40ml를 넣은 플라스크에, [트리카르보닐-(η4-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄] 0.66g(2.5mmol)과 피리미딘 0.40g(5.0mmol), 트리메틸아민N-옥시드·2수화물 0.19g(5.0mmol)을 추가하고, 60℃에서 3시간 가열하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 n-헥산에 용해하고, 알루미나 칼럼에 의한 정제를 행하였다. 얻어진 용액을 감압 증류 제거하면, 목적물로서 황색 개체 0.22g(0.75mmol)을 얻었다(수율 30%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

[0149] [화학식 34]

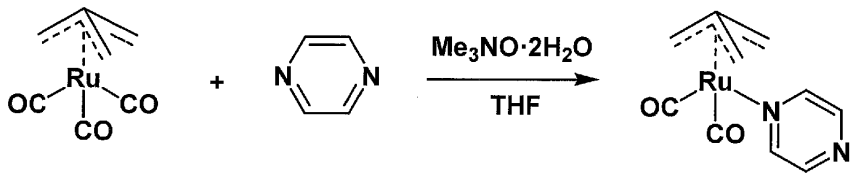


[0150]

[0151] 실시예 14: 테트라히드로푸란 40ml를 넣은 플라스크에, [트리카르보닐-(η4-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄]

0.66g(2.5mmol)과 피라진 0.40g(5.0mmol), 트리메틸아민N-옥시드·2수화물 0.19g(5.0mmol)을 추가하고, 60℃에서 3시간 가열하였다. 용매를 감압 증류 제거하여 얻어진 고체를 n-헥산에 용해하고, 알루미나 칼럼에 의한 정제를 행하였다. 얻어진 용액을 감압 증류 제거하면, 목적물로서 황색 개체 0.22g(0.75mmol)을 얻었다(수율 30%). 본 실시예에 있어서의 합성 반응은, 하기와 같다.

[0152] [화학식 35]



[0153]

[0154] 이상의 각 실시예와 같이, 본 실시 형태에서는, 루테늄에 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)와 각종 배위자 X(이소시아니드 배위자(L_2), 피리딘 배위자(L_3), 아민 배위자(L_4), 이미다졸 배위자(L_5), 피리다진 배위자(L_6), 피리미딘 배위자(L_7), 피라진 배위자(L_8))가 배위한 유기 루테늄 화합물의 합성이 가능한 것을 확인할 수 있었다.

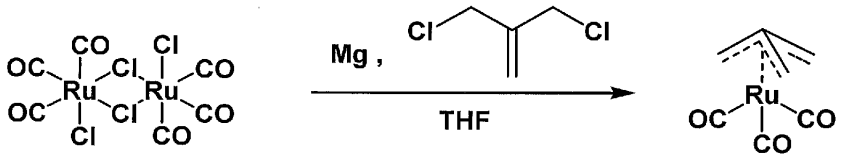
[0155] [물성 평가]

[0156] 본 실시 형태에서 제조한 유기 루테늄 화합물 중, 실시예 1(디카르보닐-(2-이소시아노-2-메틸프로판)-(η^4-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄: 배위자 X=L_2, R_1=tert-부틸), 실시예 3(디카르보닐-(2-이소시아노-2-부틸)-(η^4-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄: 배위자 X=L_2, R_1=sec-부틸기), 실시예 6(디카르보닐-(2-이소시아노-2메틸)-(η^4-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄: 배위자 X=L_3, R_2 내지 R_6의 모두가 수소)의 유기 루테늄 화합물에 대해서, 열안정성 및 기화 특성의 평가를 행하였다.

[0157] 또한, 이 실시 형태에서는, 상기 각 실시예와의 대비를 위해, 참고예 1로서, 트리메틸렌메탄계 배위자(L_1)로서 트리메틸렌메탄(R=수소)이 배위함과 함께, 카르보닐기가 3개 배위한 (η^4-메틸렌-1,3-프로판디일)트리카르보닐루테늄을 하기와 같이 합성하였다.

[0158] 참고예 1: 트리카르보닐-디클로로루테늄 다이머 50.0g(97.5mmol)을 테트라히드로푸란 1700ml에 현탁하고, 3-클로로-2-(클로로메틸)-1-프로펜 29.2g(231.6mmol)의 테트라히드로푸란 용액 300ml를 추가하였다. 마그네슘 터닝 19.7g(800mmol)을 천천히 추가하고, 그 후 실온에서 3시간 교반하였다. 반응 혼합물에 메탄올 5mL를 추가하여 퀜칭하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 잔사를 펜탄 30mL로 3회 추출하고, 용매를 감압 증류 제거하였다. 얻어진 오일을 승화 정제함으로써, 목적물로서 무색 액체 16.3g(68.3mmol)을 얻었다(수율 35%). 합성 반응은, 하기와 같다.

[0159] [화학식 36]



[0160]

[0161] 열안정성의 검토

[0162] 열안정성의 평가는, 시차 주사 열량 측정(DSC)에서 분해 개시 온도를 측정함으로써 행하였다. DSC는, 측정 장치로서, NETZSCH사제 DSC3500-ASC에서, 샘플 중량 1.0mg, 캐리어 가스를 질소로 하고, 주사 속도 5℃/min으로 하여 -50℃ 내지 400℃까지 측정하였다.

[0163] 이 검토에서는, 상기에서 종래 기술로서 든(1,3-시클로헥사디엔)트리카르보닐루테늄(화학식 2)에 대해서도 DSC를 행했다(비교예 1). DSC에 의해 측정되는 각 유기 루테늄 화합물의 분해 온도는 하기 표 1과 같다. 또한,

실시예 1, 실시예 3, 실시예 6, 참고예 1, 비교예 1의 유기 루테늄 화합물의 DSC의 결과를 도 1 내지 도 5에 도시한다.

표 1

	분해 온도
실시예 1	231.6℃
실시예 3	240.0℃
실시예 6	200.0℃
참고예 1	282.2℃
비교예 1	190.1℃

[0164]

[0165] 상기한 바와 같이, 비교예 1인 (1,3-시클로헥사디엔)트리카르보닐루테늄(화학식 2)의 분해 온도는 190.1℃이다. 이에 반해 실시예 1, 3, 6의 유기 루테늄 화합물의 분해 온도는 200℃ 이상이고, 비교예보다도 열안정성이 높다고 할 수 있다. 또한, 참고예 1의 유기 루테늄 화합물도, 비교예 1보다도 분해 온도가 높아, 열안정성의 관점에서는 양호하다고 할 수 있다.

[0166] 기화 특성의 검토

[0167] 다음에, 실시예 1, 3, 6과 참고예 1의 유기 루테늄 화합물에 대해서, 열중량-시사 열분석(TG-DTA)을 사용하여 기화 특성의 비교 검토를 행하였다. TG-DTA는, BRUKER사제 TG-DTA2000SA에서, 샘플 중량 5mg을 알루미늄제 셀에 충전하고, 질소 분위기 하에서, 승온 속도 5℃/min, 측정 온도 범위 실온 내지 500℃에서, 열량 및 중량 변화를 관찰하였다. 실시예 1과 참고예 1의 유기 루테늄 화합물의 TG 곡선을 비교한 것을 도 6에 도시한다. 또한, 실시예 1, 실시예 3, 실시예 6의 TG-DTA의 결과를 도 7 내지 도 9에 도시한다.

[0168] 참고예 1의 유기 루테늄 화합물(카르보닐 배위자가 3배위)은, 상온 부근에서 측정의 개시에서 거의 동시에 기화를 하고 있다. 참고예 1의 유기 루테늄 화합물은, 증기압이 높다고 할 수 있지만, 지나치게 높다고도 할 수 있다. 즉, 참고예 1의 유기 루테늄 화합물은, 열안정성에 대해서는 양호하다고 할 수 있지만, 기화 특성(증기압)의 관점에서는 약간 난점이 있다고 할 수 있다.

[0169] 이에 반해 실시예 1의 유기 루테늄 화합물(배위자 X=이소시아니드 배위자)은, 60℃ 부근까지 기화가 억제되어서 안정되어 있다. 또한, TG 곡선의 기울기를 보면, 실시예 1은, 신속한 기화가 발생하고 있다. 이 결과로부터, 참고예의 카르보닐 배위자만 배위한 화합물에, 배위자 X(이소시아니드 배위자)를 도입함으로써, 기화 특성의 조정이 이루어졌다고 할 수 있다. 실시예 1은, 실온 환경 하에 있어서의 기화가 억제되어, 화학 증착용 원료의 성막 시에 있어서의 온도 조절 관리나 품질 관리가 더 용이해진다고 생각된다. 또한, 실시예 1은, 성막 시에는 신속한 기화가 발생하여, 용이하게 기화되어 원료 가스가 된다.

[0170] 실시예 3, 6에 관해서도, 상온에서의 기화는 없고, 가열함으로써 용이하게 기화하는 것이 확인되었다.

[0171] [성막 시험]

[0172] 본 실시 형태의 실시예 1의 유기 루테늄 화합물(디카르보닐-(2-이소시아노-2-메틸프로판)-(η^4-메틸렌-1,3-프로판디일)루테늄)에 대하여 성막 시험을 행하고, 그 성막성에 대하여 검토를 행하였다. 또한, 대비를 위해, 종래의 화학 증착용 원료인 디카르보닐-비스(5-메틸-2,4-헥산디케토나토)루테늄(화학식 5. 특허문헌 4)에 대한 성막 시험도 행했다(비교예 2).

[0173] 본 실시 형태에 관한 유기 루테늄 화합물을 원료로 하여, CVD 장치(핫월식 CVD 성막 장치)에 의해 루테늄 박막을 형성시켰다. 성막 조건은 하기와 같다.

[0174] 기판 재질: Si

[0175] 캐리어 가스(질소 가스): 10sccm, 200sccm

[0176] 반응 가스(수소 가스): 10sccm, 200sccm

[0177] 성막 압력: 50torr

[0178] 성막 시간: 15min, 30min

[0179] 성막 온도: 260℃, 250℃

[0180] 상기 조건에서 루테늄 박막을 성막하고, 막 두께와 저항값을 측정하였다. 루테늄 박막의 막 두께는, 히타치 하이테크 사이언스사제 EA1200VX를 사용한 XRF(X선 반사 형광법)의 결과로부터, 복수 개소의 막 두께를 측정하고, 그 평균값을 산출하였다. 또한, 저항값은, 4 탐침법에 의해 측정하였다. 이 측정의 결과를 표 2에 나타낸다. 도 10에는, 실시예 1의 루테늄 박막의 막 두께 방향 단면을 주사형 전자 현미경(SEM)에 의해 관찰한 결과를 나타낸다.

표 2

[0181]

시료	기판 재질	질소 가스 (sccm)	수소 가스 (sccm)	성막 압력 (torr)	성막 시간 (min)	성막 온도 (℃)	Ru 막 두께 (nm)	비저항 (μΩ·cm)
실시예 1	Si	10	200	50	15	260	18.7	20.1
		200					5.9	33.9
			10				5.8	55.8
비교예 2		10	200		30	250	17.8	65.3

[0182] 도 10에 도시한 바와 같이, 실시예 1의 유기 루테늄 화합물에 의해, 표면이 평활하고 균일한 루테늄 박막이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 본 발명에 관한 유기 루테늄 화합물은, 반응 가스인 수소와의 반응성이 높아, 효율적인 성막을 가능하게 한다. 성막 시험의 결과에 대해서, 종래의 화학 증착용 원료인 비교예 2와 본 발명을 대비한다. 본 발명은 비교예 2보다도 반응 가스의 수소와의 반응성이 높아, 단시간에 충분한 막 두께의 루테늄 박막이 형성되어 있고, 효율적인 성막이 가능하다.

[0183] 또한, 박막의 품질에 관해서 보면, 비교예 2와 비교하여, 비저항이 현저히 낮은 고품질의 루테늄 박막인 것을 확인할 수 있다. 비교예 2의 화합물과 달리, 본 발명의 유기 루테늄 화합물은, 루테늄에 직접 배위할 수 있는 산소 원자를 포함하지 않고, 수소 등과의 반응성이 양호하다. 그 때문에, 루테늄 박막에 대한 산소 혼입의 우려가 적어, 비저항이 낮은 고품질의 루테늄 박막을 성막할 수 있다.

[0184] 제2 실시 형태: 본 실시 형태에서는, 제1 실시 형태의 실시예 1과 비교예 2의 유기 루테늄 화합물을 원료로 하고, 반응 가스로서 산소를 적용하여 루테늄 박막의 성막 시험을 행하였다. 성막은, 제1 실시 형태와 같은 CVD 장치(핫월식 CVD 성막 장치)를 사용하였다. 성막 조건은 하기와 같다.

[0185] 기판 재질: Si

[0186] 캐리어 가스(질소 가스): 50sccm

[0187] 반응 가스(산소 가스): 10sccm

[0188] 성막 압력: 2torr

[0189] 성막 시간: 30min

[0190] 성막 온도: 260℃, 250℃

[0191] 상기 조건에서 루테늄 박막을 성막하고, 막 두께와 저항값을 측정하였다. 루테늄 박막의 막 두께 및 저항값의 측정 방법은 제1 실시 형태와 마찬가지이다. 이 측정의 결과를 표 3에 나타낸다. 또한, 도 11에, 실시예 1의 루테늄 박막의 SEM상을 나타낸다.

표 3

[0192]

시료	기판 재질	질소 가스 (sccm)	산소 가스 (sccm)	성막 압력 (torr)	성막 시간 (min)	성막 온도 (℃)	Ru 막 두께 (nm)	비저항 (μΩ·cm)
실시예 1	Si	50	10	2	30	260	36.5	43.7
비교예 2						250	21.6	46.4

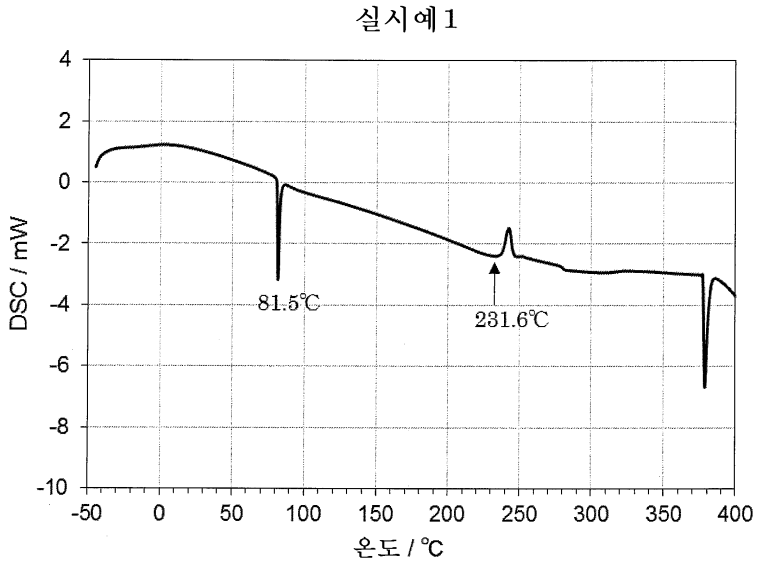
[0193] 표 3 및 도 11로부터, 실시예 1의 유기 루테늄 화합물은 산소를 반응 가스로 해도 루테늄 박막을 성막할 수 있는 것을 알 수 있다. 본 실시예에서도 표면이 평활하고 균일한 루테늄 박막이 형성되어 있다. 또한, 실시예 1의 유기 루테늄 화합물은, 비교예 2의 유기 루테늄 화합물에 대하여 성막 속도가 높으므로 효율적인 성막을 가능하게 한다. 그리고, 실시예 1에 의한 루테늄 박막은, 비교예 2에 의한 루테늄 박막과 비교하여 비저항도 낮고 고품질의 피막이라고 할 수 있다. 이 비저항의 차에 관해서는, 실시예 1의 유기 루테늄 화합물에 의하면, 산소를 반응 가스로 해도 루테늄 산화물의 생성이 억제되어 있기 때문이라고 생각된다.

산업상 이용가능성

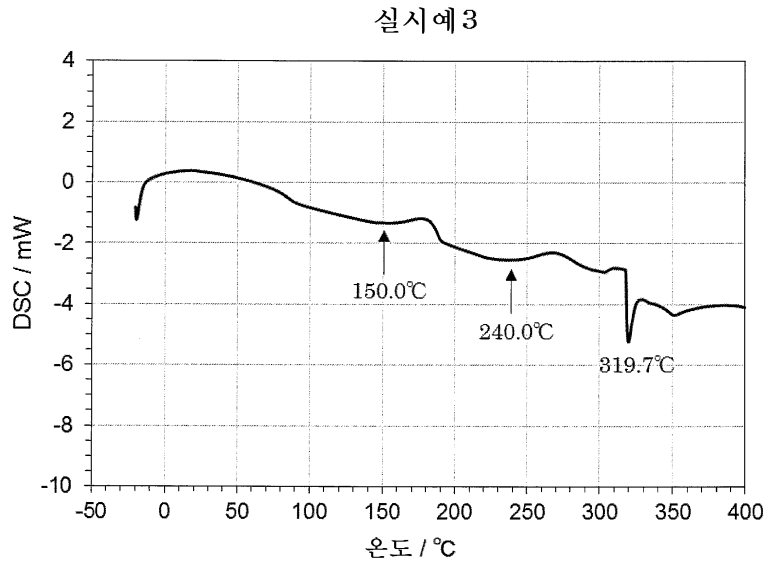
[0194] 본 발명에 관한 화학 증착용의 원료를 구성하는 유기 루테늄 화합물은, 열안정성이 높아, 반응 가스로서 수소 등의 환원성 가스를 적용해도 루테늄 박막의 성막이 가능하다. 또한, 산소를 반응 가스로 해도 양호한 루테늄 박막의 성막이 가능하다. 본 발명에 관한 화학 증착용 원료는, 적합한 증기압을 갖고 취급성도 양호하다. 본 발명은 DRAM 등의 반도체 디바이스의 배선·전극 재료로서의 사용에 적합하다.

도면

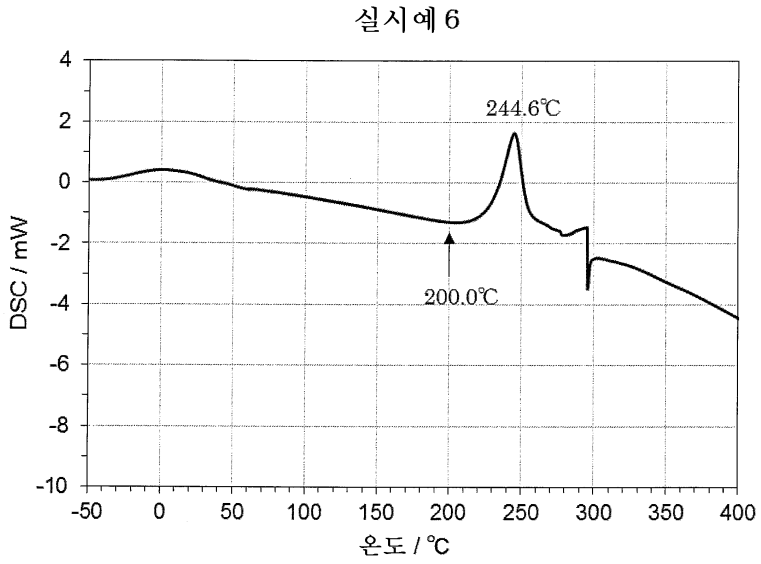
도면1



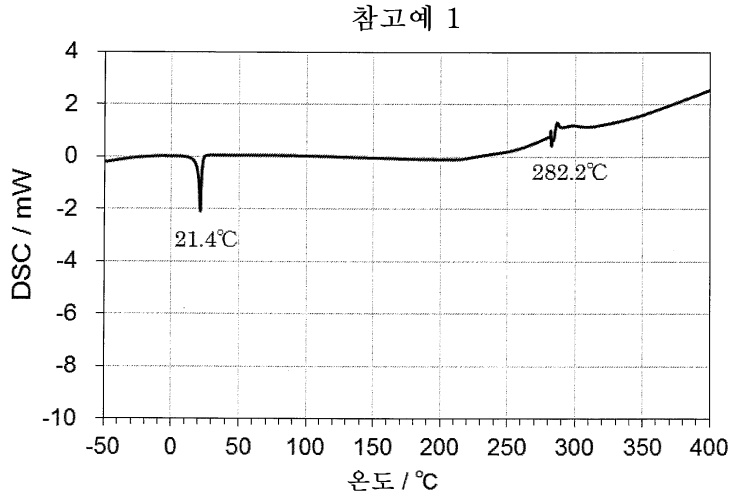
도면2



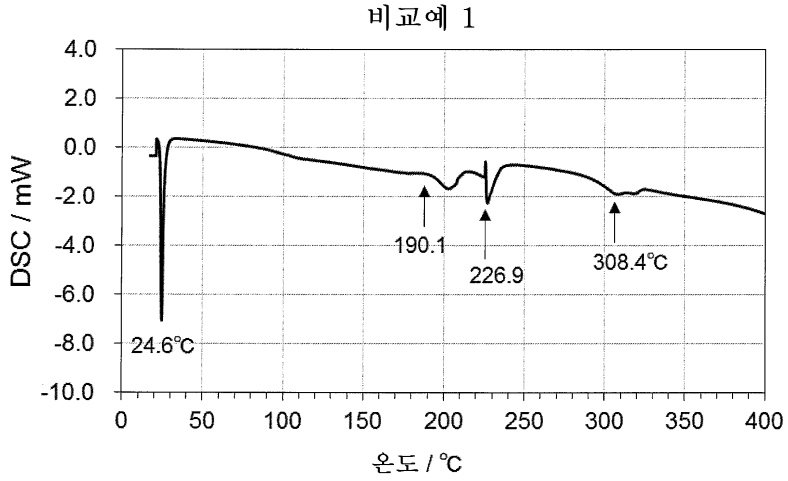
도면3



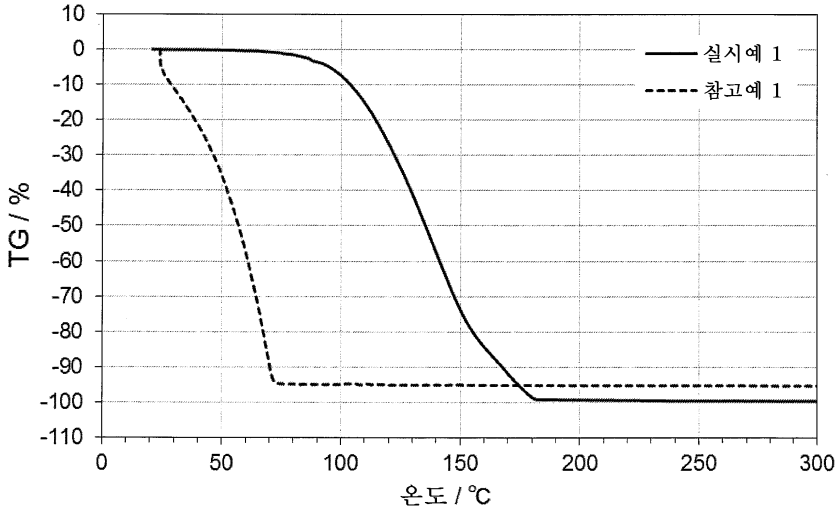
도면4


참고예 1
DSC / mW
온도 / ℃
21.4℃
282.2℃

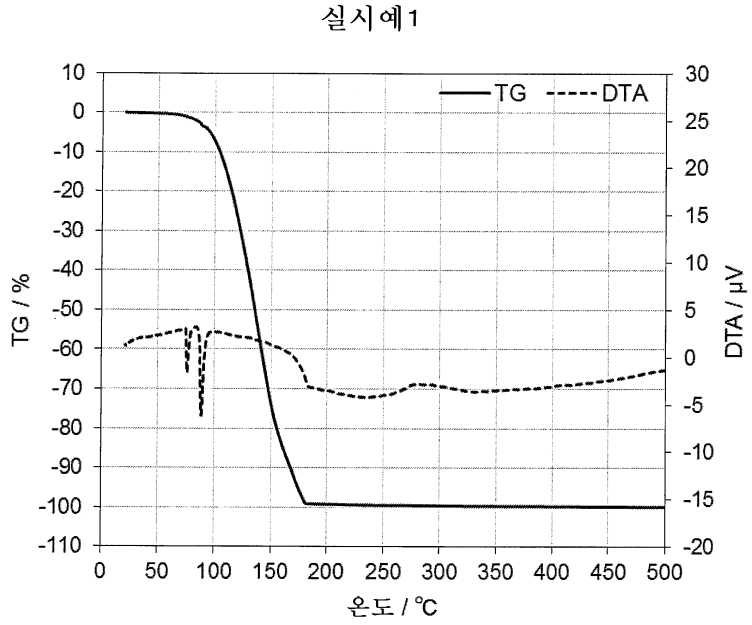
도면5


비교예 1
DSC / mW
온도 / ℃
24.6℃
190.1
226.9
308.4℃

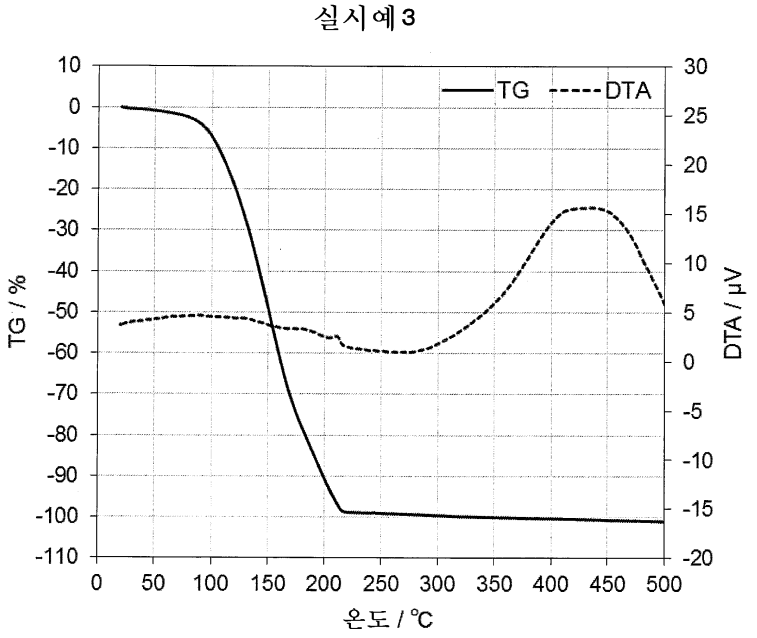
도면6


TG / %
온도 / ℃
실시예 1
참고예 1

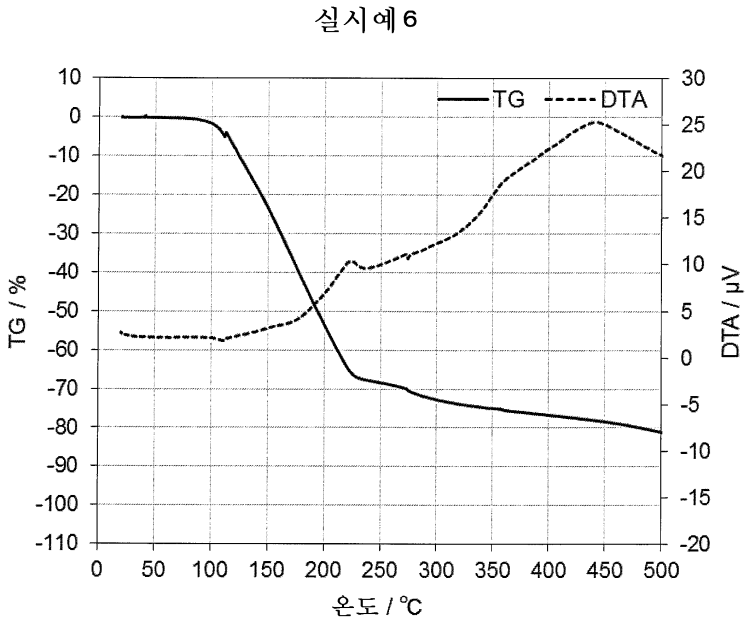
도면7


실시예1
TG
DTA
TG / %
DTA / μV
온도 / ℃
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
30
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500

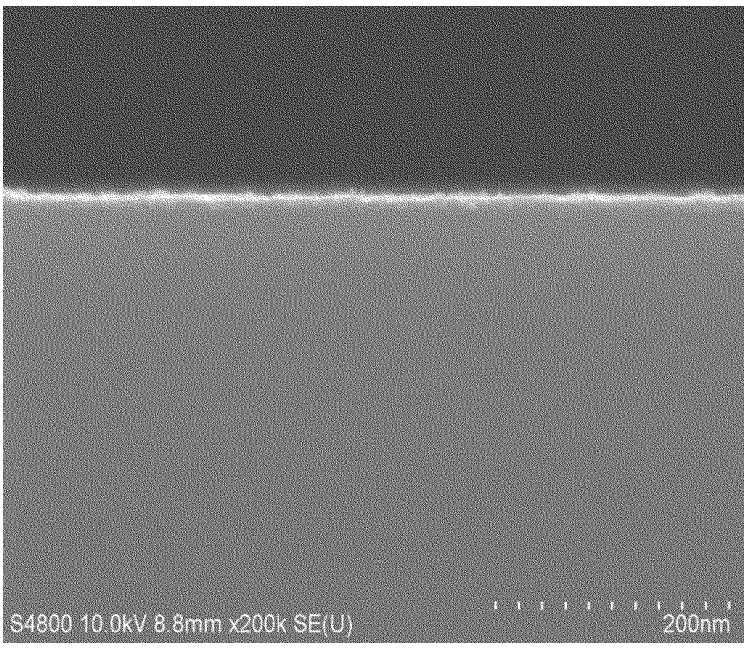
도면8


실시예3
TG
DTA
TG / %
DTA / μV
온도 / ℃
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
30
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500

도면9


실시예6
TG
DTA
TG / %
DTA / μV
온도 / ℃
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
30
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500

도면10


S4800 10.0kV 8.8mm x200k SE(U)
200nm

도면11

