(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115038810 B
(45)授权公告日 2024.07.19

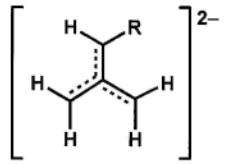
(21)申请号 202180011319.2
(22)申请日 2021.01.28
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115038810 A
(43)申请公布日 2022.09.09
(30)优先权数据
2020-014851 2020.01.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/002933 2021.01.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/153639 JA 2021.08.05
(73)专利权人 田中贵金属工业株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 原田了辅 津川智广 大武成行 岩井辉久 李承俊
(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112
专利代理师 常海涛 金小芳
(51)Int.Cl.
C23C 16/18(2006.01)
C07F 15/00(2006.01)
H01L 21/285(2006.01)
(56)对比文件
JP 2011522124 A,2011.07.28
WO 2019088722 A1,2019.05.09
审查员 张改璐
权利要求书2页 说明书14页 附图5页

(54)发明名称

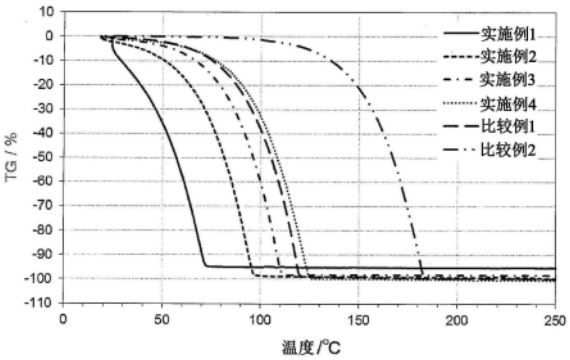
由有机钌化合物构成的化学蒸镀用原料及使用该化学蒸镀用原料的化学蒸镀法

(57)摘要

本发明涉及用于通过化学蒸镀法制造钌薄膜或钌化合物薄膜的有机钌化合物原料。该有机钌化合物是三亚甲基甲烷系配体(L_1)和3个羰基配体与2价钌配位而得的由下述化学式1的式子表示的有机钌化合物。在化学式1中,三亚甲基甲烷系配体L_1由下述化学式2的式子表示,[化学式1]$RuL_1(CO)_3$[化学式2]$\mathbf{L_1}$ =



在上式中,配体L_1的取代基R为氢、或者预定的碳原子数的烷基、环状烷基、烯基、炔基、氨基中的任一者。



CN 115038810 B

1.一种化学蒸镀用原料,其用于通过化学蒸镀法制造钌薄膜或钌化合物薄膜,

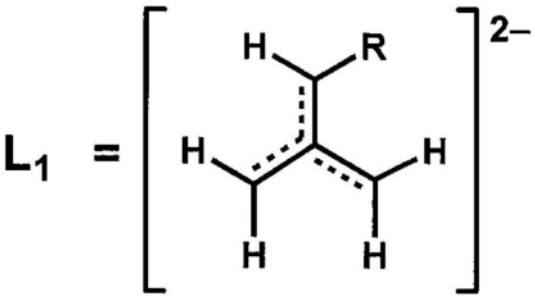
其由三亚甲基甲烷系配体L_1和3个羰基配体与2价的钌配位而得的由下述化学式1的式子表示的有机钌化合物构成,

[化学式1]

$RuL_1(CO)_3$

在上述化学式1中,三亚甲基甲烷系配体L_1由下述化学式2的式子表示,

[化学式2]



在上述化学式1的式子中,配体L_1的取代基R为下述基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的烷基、碳原子数为3以上9以下的环状烷基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链的烯基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链的炔基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链的氨基、碳原子数为6以上9以下的芳基。

2.根据权利要求1所述的化学蒸镀用原料,其中

配体L_1的取代基R为下述基团中的任一者:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基或新戊基。

3.一种化学蒸镀法,其为将由有机钌化合物构成的原料气化而成为原料气体,将所述原料气体与反应气体一起导入到基板表面并进行加热的钌薄膜或钌化合物薄膜的化学蒸镀法,

其中,使用权利要求1或权利要求2所述的化学蒸镀用原料作为所述原料,并使用还原性气体作为所述反应气体。

4.根据权利要求3所述的化学蒸镀法,其中

还原性气体为氢、氨、肼、甲酸、醇中的任一者的气体。

5.一种化学蒸镀法,其为将由有机钌化合物构成的原料气化而成为原料气体,将所述原料气体与反应气体一起导入到基板表面并进行加热的钌薄膜或钌化合物薄膜的化学蒸镀法,

其中,使用权利要求1或权利要求2所述的化学蒸镀用原料作为所述原料,并使用氧化性气体或含氧反应剂的气体作为所述反应气体。

6.根据权利要求5所述的化学蒸镀法,其中

氧化性气体为氧、臭氧中的任一者的气体,含氧反应剂的气体为水、醇中的任一者的气体。

7.根据权利要求3所述的化学蒸镀法,其中

成膜温度为150℃以上350℃以下。

8.根据权利要求5所述的化学蒸镀法,其中

成膜温度为150℃以上350℃以下。

由有机钌化合物构成的化学蒸镀用原料及使用该化学蒸镀用原料的化学蒸镀法

技术领域

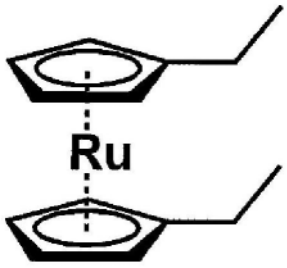
[0001] 本发明涉及由用于通过化学蒸镀法(化学气相蒸镀法(CVD法)、原子层沉积法(ALD法))制造钌薄膜或钌化合物薄膜的有机钌化合物构成的化学蒸镀用原料。具体而言,涉及分解温度低且具有适度的热稳定性的化学蒸镀用原料。

背景技术

[0002] 使用由钌或钌化合物构成的薄膜作为DRAM、FERAM等半导体器件的布线/电极材料。作为这些薄膜的制造法,应用了CVD法(化学气相蒸镀法)、ALD法(原子层沉积法)之类的化学蒸镀法。作为这样的化学蒸镀法中所使用的原料(前驱体),一直以来已知的有许多有机钌化合物。

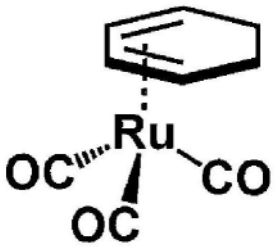
[0003] 作为化学蒸镀用原料的有机钌化合物,例如专利文献1中公开了配位有作为环状二烯基的环戊二烯基或其衍生物的由化学式1表示的二(乙基环戊二烯基)钌(II)。已知的是,该有机钌化合物从很早以前就作为化学蒸镀用的原料化合物。

[0004] [化学式1]

[0005] 

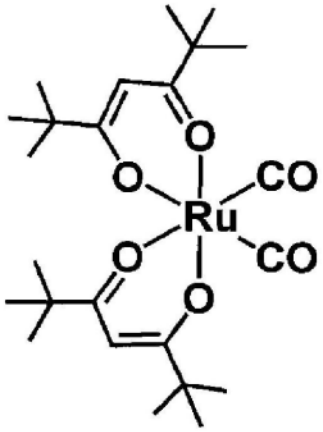
[0006] 另外,以环己二烯基和羰基为配体的化学式2的(1,3-环己二烯)三羰基钌也可以用作作为化学蒸镀用原料的有机钌化合物(专利文献3、非专利文献1)。

[0007] [化学式2]

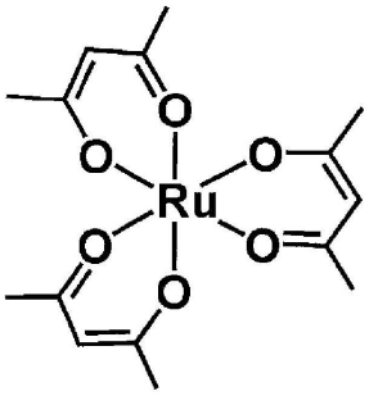
[0008] 

[0009] 此外,作为与钌配位的配体,应用了β-二酮配体的有机钌化合物也是有用的。例如,在专利文献2中,已知有:配位有四甲基庚二酮和羰基的由化学式3表示的二羰基-双(四甲基庚二酮)钌、配位有作为β-二酮配体的3个乙酰丙酮的由化学式4表示的三(乙酰丙酮)钌。另外,专利文献4公开了由化学式5表示的二羰基-双(5-甲基-2,4-己二酮)钌。

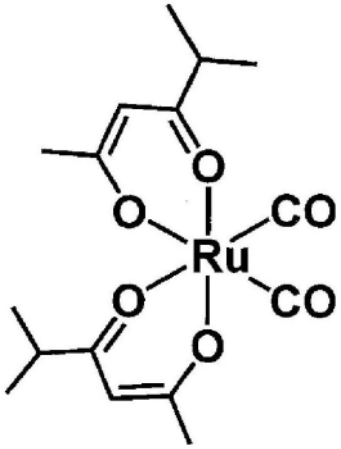
[0010] [化学式3]

[0011] 

[0012] [化学式4]

[0013] 

[0014] [化学式5]

[0015] 

[0016] 现有技术文献

[0017] 专利文献

[0018] 专利文献1:日本特开2000-281694号公报

[0019] 专利文献2:美国专利第6303809号公报

[0020] 专利文献3:美国专利第5962716号公报

[0021] 专利文献4:日本特开2012-006858号公报

[0022] 非专利文献

[0023] 非专利文献1:Materials Research Society Symposium B-Materials, Processes,Intergration and Reliability in Advanced Interconnects for Micro-

and Nanoelectronics,2007,990.0990-B08-01

发明内容

[0024] 发明所要解决的课题

[0025] 作为化学蒸镀用的有机钌化合物所需的特性,迄今为止,钌薄膜形成的可行性/效率性和作为原料的可操作性之类的薄膜形成中的基本特性是主体。化学蒸镀法是以下方法:将原料化合物气化而成为原料气体,将其输送到基板上并在基板上分解,从而形成薄膜。在该过程中需要原料化合物迅速气化,因此认为具有容易气化而成为原料气体的蒸气压高的气化特性的化合物是合适的。

[0026] 但是,随着各种半导体器件中的电极/布线的高密度化和高精细化,作为化学蒸镀用原料的有机钌化合物所要求的特性也变得多样化。

[0027] 作为该要求特性,可以列举出一个例子:可在成膜工序中使用的反应气体的应用范围的扩充。有机钌化合物因加热而发生分解,因此也可能会单独析出钌。但是,为了在适当的成膜温度下使化合物分解并确保成膜速度,通常与原料一起导入反应气体。并且,作为该反应气体,使用氧的情况较多。但是,在下一代的半导体器件中,需要防止薄膜和作为其基底的基板的氧化。为了防止在利用化学蒸镀法进行成膜时薄膜和基板发生氧化,优选使用氢气等还原性气体作为反应气体。即,需要即使在氢等还原性气体下也具有高反应性的有机钌化合物。

[0028] 虽然上述传统的有机钌化合物满足基本的要求特性,但是难以满足关于反应气体的应用范围的扩充和热稳定性的要求。例如,化学式1的有机钌化合物的蒸气压高,并且在常温下呈液体状态,因此可操作性优异,在现有的成膜条件下是具有实用性的有机钌化合物。但是,该有机钌化合物必须使用氧作为反应气体,从而无法满足防止基板氧化的要求。

[0029] 上述化学式2的有机钌化合物是高蒸气压的化合物,因此在传统的成膜条件下是合适的化合物。并且,该有机钌化合物也可以使用氢气作为反应气体。但是,在该有机钌化合物的情况下,与氢气的反应性不充分,存在热稳定性的问题。热稳定性低的化合物在除基板表面以外发生化合物的分解,难以稳定地供给原料,从而成品率低并且可操作性也劣化。因此,需要具有适度高的热稳定性的有机钌化合物。

[0030] 对于上述的化学式3、化学式4以及化学式5的有机钌化合物,反应气体的选择项比较广泛,据认为也可以暂且使用氢气。但是,这些有机钌化合物在作为配体的β-二酮配体的结构中含有氧原子,该氧原子与作为金属原子的钌直接配位。含有氧原子与钌原子直接配位的β-二酮配体的有机钌化合物与氢气的反应性不充分,从而配体中的氧原子可能会混入到钌薄膜中。在使用氧作为反应气体的情况下,氧也可能会混入到钌薄膜中。对于氧混入到钌薄膜中的情况,专利文献2中也有提及,可以明确的是钌薄膜中含有3%左右的氧。混入到钌薄膜中的氧可能会影响比电阻的增加等电极材料特性。此外,这些有机钌化合物实际上与氢气的反应性不充分,因此不适合在氢气下有效的成膜。因此,即使使用化学式3、化学式4以及化学式5的有机钌化合物进行成膜,使用氧气的情况也较多。

[0031] 如上所述,由现有的有机钌化合物构成的化学蒸镀用原料不一定能够满足多样化的要求特性。因此,本发明提供了一种有机钌化合物,该有机钌化合物在重视气化特性和可操作性等作为化学蒸镀用原料的基本特性的同时、对氢气等还原性气体也具有良好的反应

性、并且具有适当的热稳定性。

[0032] 用于解决课题的手段

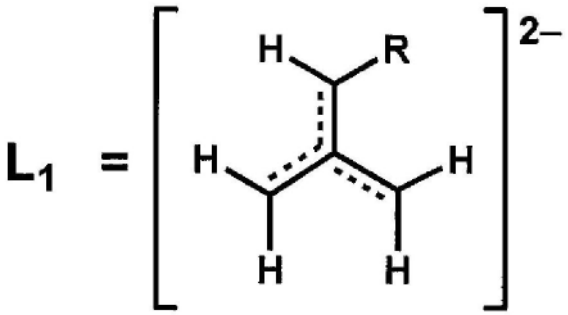
[0033] 解决上述课题的本发明是一种化学蒸镀用原料，其用于通过化学蒸镀法制造钌薄膜或钌化合物薄膜，其由三亚甲基甲烷系配体(L_1)和3个羰基配体与2价的钌配位而得的由下述化学式6表示的有机钌化合物构成。

[0034] [化学式6]

[0035] $RuL_1(CO)_3$

[0036] 在上述化学式6中，三亚甲基甲烷系配体L_1由下述的化学式7的式子表示。

[0037] [化学式7]

[0038] 

[0039] (在上述化学式7的式子中，配体L_1的取代基R为以下基团中的任一者：氢、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的烷基、碳原子数为3以上9以下的环状烷基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链的烯基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链炔基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链的氨基、碳原子数为6以上9以下的芳基)。

[0040] 构成本发明涉及的化学蒸镀用原料的有机钌化合物具有以下特征：应用三亚甲基甲烷系配体(L_1)作为配体。在本发明中，三亚甲基甲烷系配体是指由三亚甲基甲烷(η^4-亚甲基-1,3-丙二基)构成的配体、和由在三亚甲基甲烷中导入了取代基而成的三亚甲基甲烷衍生物构成的配体。相对于传统的化学蒸镀用的有机钌化合物的配体，三亚甲基甲烷系配体具有以下优点。

[0041] 作为三亚甲基甲烷系配体的基础的三亚甲基甲烷是由碳和氢构成的碳骨架较少的三齿配体。因此，该配体不包含可能成为钌薄膜中的杂质的元素。特别是，与β-二酮配体不同的是，三亚甲基甲烷系配体不包含可以与钌直接配位的氧原子。并且，如后所述，由于与氢气的反应性良好，因此难以发生氧向钌薄膜中的混入和基底基板的氧化。根据本发明，可以抑制氧向覆膜中的混入和基板的氧化，从而可以使高品质的钌薄膜成膜。

[0042] 另外，三亚甲基甲烷系配体是与2价的钌配位的配体。与此相对，上述化学式2的己二烯等配体是与0价的钌配位的配体。这里，在与由0价的钌构成的配合物相比时，由2价的钌构成的配合物与配体的结合力倾向于变高。因此，本发明涉及的有机钌化合物是热稳定性适度高的化合物。

[0043] 并且，与传统技术相比，含有高原子价(2价)的钌的有机钌化合物与氢气的反应性提高。因此，本发明涉及的有机钌化合物可以应用氢等还原性气体作为反应气体。

[0044] 本发明涉及的有机钌化合物通过获得上述那样的配合物的结构的优点和氢等还原性气氛下的高反应性，解决了基板和钌薄膜的品质问题。并且，通过确保适度的热稳定性，可以无损失有效地成膜。

[0045] 此外,本发明涉及的有机钌化合物的高蒸气压这种在化学蒸镀用原料中作为前提所要求的特性也是良好的。有机钌化合物的蒸气压倾向于与配体的分子量相对应。三亚甲基甲烷系配体是碳骨架较少的低分子量的配体。并且,由于和三亚甲基甲烷系配体一起与钌配位的羰基配体也是低分子量的,因此是蒸气压高且容易气化的化合物。

[0046] 对具有如上所述的诸多优点的作为本发明涉及的化学蒸镀用原料的有机钌化合物进行详细地说明。以下,对关于与中心金属即钌(2价)配位的配体(三亚甲基甲烷系配体(L_1)和羰基配体)的说明和本发明涉及的有机钌化合物的具体例等进行说明。

[0047] (A)三亚甲基甲烷系配体(L_1)

[0048] 本发明所应用的有机钌化合物的特征在于,应用三亚甲基甲烷系配体(L_1)作为配体。

[0049] 在本发明中,应用三亚甲基甲烷作为三亚甲基甲烷系配体(L_1)是因为:如前所述,三亚甲基甲烷具备多个作为化学蒸镀用原料的构成要素的优选特性。本发明的化学蒸镀用原料的热稳定性和反应性良好,并且具有蒸气压高且容易气化而成为原料气体的气化特性。

[0050] 在本发明中,作为三亚甲基甲烷系配体,除了三亚甲基甲烷以外,还可以应用三亚甲基甲烷衍生物。在三亚甲基甲烷中导入取代基是因为:通过对配合物结构赋予非对称性,可以实现熔点的降低、分解温度以及气化特性的调节。通过降低熔点,可以成为常温下呈液体状态的化学蒸镀用原料。并且,可以通过调节分解温度而得到适当的热稳定性,并且可以通过调节气化特性来进行有效地成膜。即,通过应用三亚甲基甲烷衍生物,可以得到作为化学蒸镀材料的更优选的可操作性、和用于稳定且有效地成膜的热稳定性。

[0051] 在本发明中,当应用三亚甲基甲烷衍生物作为三亚甲基甲烷系配体时,其取代基R为以下基团中的任一者:碳原子数为1以上8以下的直链或支链的烷基、碳原子数为3以上9以下的环状烷基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链的烯基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链的炔基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链的氨基、碳原子数为6以上9以下的芳基。

[0052] 将取代基R限定为以碳和氢为主体的上述烃基是为了从化合物的构成元素中排除对于钌薄膜而言不优选的氧等元素。

[0053] 另外,限制取代基R的烃基的碳原子数是为了在考虑有机钌化合物的热稳定性的同时实现气化特性的优化。

[0054] 为了确保本发明所需要的热稳定性,优选将分解温度提高到某种程度。通常,在化学蒸镀中所应用的金属配合物中,在配体中导入了烃基的情况下,分解温度倾向于随着烃基的碳原子数的增加而上升。因此,为了确保热稳定性,需要一定以上的碳原子数,但是如果考虑到过高的分解温度对基板的影响等,也是不优选的。另外,决定分解温度的因素不仅限于碳原子数。配合物的分解温度也可能会受到支链的有无、双键/三键的有无、立体结构等的影响。考虑到这些,为了调节热稳定性,限制了取代基的碳原子数。

[0055] 此外,通过在三亚甲基甲烷中导入适当的碳原子数的烃基,可以调节有机钌化合物的气化特性。但是,当化合物的分子量因取代基的碳原子数的增加而变大时,蒸气压通常会降低。为了使蒸气压等气化特性在合适的范围内,也需要限制作为取代基的烃基的碳原子数。

[0056] 根据如上所述的理由,本发明综合考虑了热稳定性(分解温度)和气化特性等各种特性,并如上所述设定了取代基R(烷基、烯基、炔基、氨基、芳基)的碳原子数。并且,作为取代基R的更优选的烃基为:碳原子数为2以上4以下的直链或支链的烷基、碳原子数为5以上8以下的环状烷基、碳原子数为3以上5以下的直链或支链的烯基、碳原子数为3以上5以下的直链或支链的炔基、碳原子数为3以上5以下的直链或支链的氨基、碳原子数为6以上8以下的芳基。

[0057] 作为取代基R的具体例,有:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基(2-methylpropyl:2-甲基丙基)、仲丁基(1-methylpropyl:1-甲基丙基)、叔丁基(1,1-dimethylethyl:1,1-二甲基乙基)、正戊基、异戊基(3-methylbutyl:3-甲基丁基)、新戊基(2,2-dimethylpropyl:2,2-二甲基丙基)、仲戊基(1-methylbutyl:1-甲基丁基)、叔戊基(1,1-dimethylpropyl:1,1-二甲基丙基)、正己基、异己基(4-methylpentyl:4-甲基戊基)、新己基(2,2-dimethylbutyl:2,2-二甲基丁基)、仲己基(1-methylpentyl:1-甲基戊基)、叔己基(1,1-dimethylpentyl:1,1-二甲基戊基)、环己基、环己基甲基、环己基乙基、苯基、苄基。更优选为:乙基、正丙基、正丁基、异丁基(2-methylpropyl:2-甲基丙基),正戊基、异戊基(3-methylbutyl:3-甲基丁基),新戊基(2,2-dimethylpropyl:2,2-二甲基丙基)。在这些具体例中,特别优选的取代基R为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基或新戊基中的任一者。

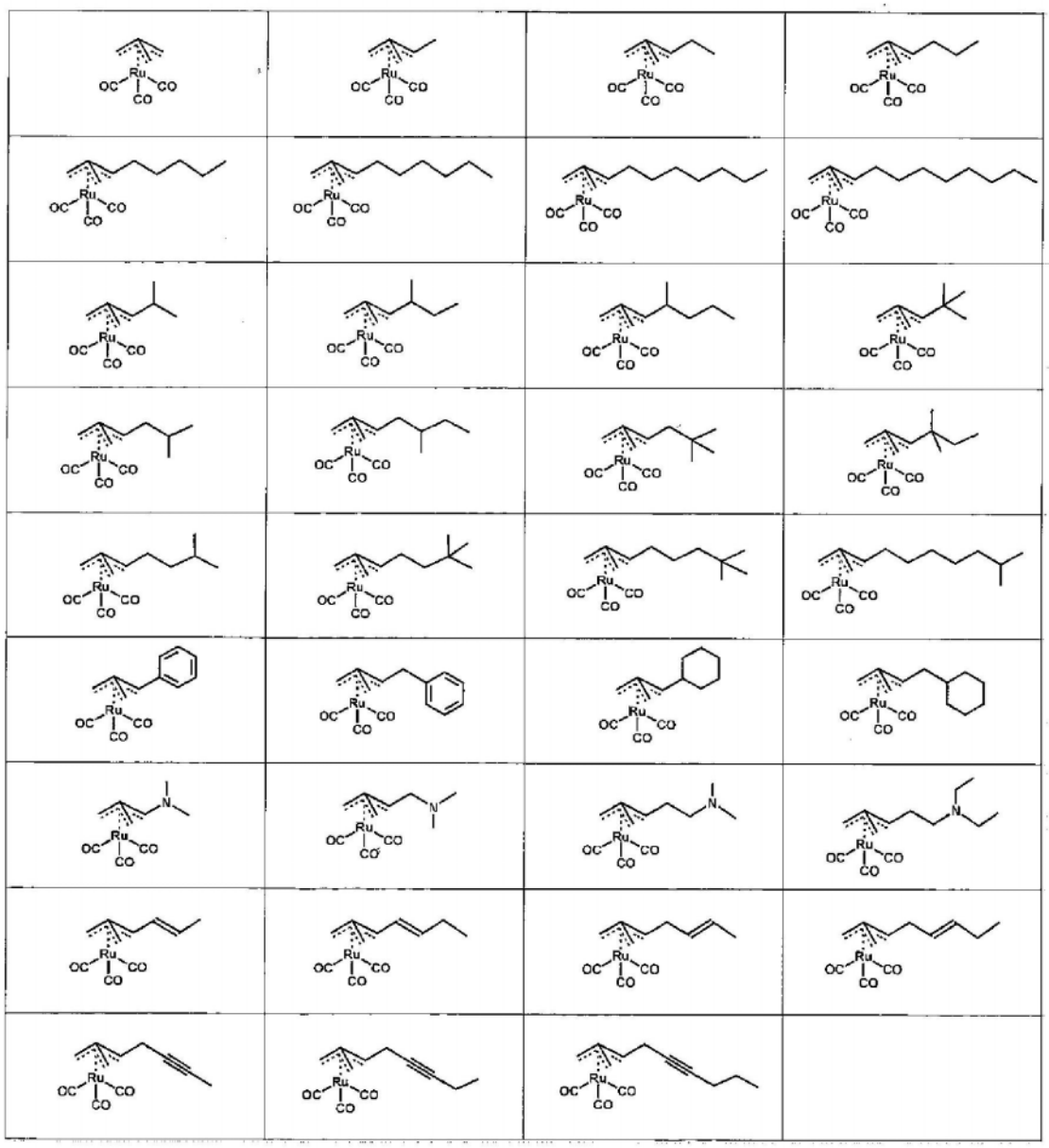
[0058] (B)羰基配体

[0059] 然后,在本发明所应用的有机钌化合物中,应用3个羰基配体作为与三亚甲基甲烷系配体(L1)一起与钌配位的配体。羰基配体与钌的结合力也良好,可以提高配合物整体的热稳定性。另外,羰基配体也是低分子量的配体,可以使化合物的气化特性良好。

[0060] (C)本发明的有机钌化合物的具体例

[0061] 构成本发明涉及的化学蒸镀用原料的有机钌化合物的优选的具体例可以列举出由下述化学式8的式子表示的化合物,但是本发明不限于这些化合物。

[0062] [化学式8]

[0063] 

[0064] 接下来,对应用了本发明涉及的化学蒸镀用原料的钌薄膜或钌化合物薄膜的化学蒸镀法进行说明。在本发明涉及的化学蒸镀法中,通过加热由之前说明的有机钌化合物构成的原料并使其气化以产生原料气体,将该原料气体输送到基板表面上并使有机钌化合物热分解以形成钌薄膜。

[0065] 关于该化学蒸镀法中的原料的形态,由于本发明所应用的有机钌化合物的蒸气压高,因此能够容易气化成原料气体。另外,通过溶解在适当的溶剂中并加热该溶液,也可以得到原料气体。作为此时的原料的加热温度,优选设为0℃以上150℃以下。

[0066] 将气化后的原料与适当的载气合流并输送到基板上。本发明的有机钌化合物以惰性气体(氩气、氮气等)作为载气,即使不使用反应气体也能够使钌成膜。但是,为了使钌薄膜有效地成膜,优选应用反应气体。因此,优选将上述原料气体与反应气体一起输送到基板上。需要说明的是,反应气体可以兼作载气,因此应用由上述惰性气体等构成的载气不是必需的。

[0067] 将原料气体与反应气体一起输送到反应器,并在基板表面被加热,从而形成钌薄

膜。在使用本发明涉及的化学蒸镀用原料的成膜中,可以使用氢等还原性气体作为反应气体。作为还原性气体,除了氢以外,还可以应用氨、肼、甲酸、醇(甲醇、乙醇、异丙醇)等气体。

[0068] 另外,在使用本发明的有机钌化合物的钌薄膜等的成膜中,也可以将氧化性气体或含氧反应剂的气体作为反应气体。如上所述,氧等氧化性气体可以产生基板的氧化和向薄膜中混入氧的情况,但是在不需要担心这些的情况下,通过将氧化性气体等作为反应气体,可以有效地成膜。另外,即使以氧等作为反应气体,本发明的有机钌化合物也倾向于比较难以产生氧化物。因此,氧等氧化性气体也可以用作反应气体。作为氧化性气体,可以使用氧、臭氧等。另外,含氧反应剂是指含有作为构成元素的氧原子、且在有机钌化合物的分解反应中具有活性的化合物。作为利用含氧反应剂的反应气体,可以列举出气体状的水、醇等。

[0069] 成膜时的成膜温度优选设为150℃以上350℃以下。当小于150℃时,有机钌化合物的分解反应难以进行,从而无法有效地成膜。另一方面,当成膜温度超过350℃而成为高温时,难以均匀地成膜,并且存在可能损坏基板等问题。需要说明的是,该成膜温度通常根据基板的加热温度来调节。

[0070] 发明的效果

[0071] 在构成本发明涉及的化学蒸镀用原料的有机钌化合物中,通过选定与钌配位的配体,从而与氢气等的反应性良好。另外,本发明的有机钌化合物具有合适的热稳定性。根据本发明,能够在氢气等还原性气氛下形成高品质的钌薄膜,从而能够在高维度上抑制基板的氧化和向薄膜中混入氧。

[0072] 需要说明的是,从蒸气压等观点来看,本发明的有机钌化合物的配体也具有合适的构成。因此,一直以来化学蒸镀用原料所要求的气化特性也良好。综上所述,本发明涉及的化学蒸镀用原料对于近年来高度微细化的半导体器件的电极形成是有用的。

附图说明

[0073] [图1]为示出实施例1的有机钌化合物的DSC测定结果的图。

[0074] [图2]为示出实施例2的有机钌化合物的DSC测定结果的图。

[0075] [图3]为示出实施例3的有机钌化合物的DSC测定结果的图。

[0076] [图4]为示出实施例4的有机钌化合物的DSC测定结果的图。

[0077] [图5]为示出比较例1的有机钌化合物的DSC测定结果的图。

[0078] [图6]为示出实施例1～实施例4以及比较例1、比较例2的各有机钌化合物的TG曲线的图。

[0079] [图7]为示出在第1实施方式(反应气体:氢)中成膜的实施例1的钌薄膜的膜厚方向剖面的SEM图像。

[0080] [图8]为示出在第1实施方式(反应气体:氢)中成膜的实施例3的钌薄膜的膜厚方向剖面的SEM图像。

[0081] [图9]为示出在第2实施方式(反应气体:氧)中成膜的实施例1的钌薄膜的膜厚方向剖面的SEM图像。

[0082] [图10]为示出在第2实施方式(反应气体:氧)中成膜的实施例3的钌薄膜的膜厚方向剖面的SEM图像。

具体实施方式

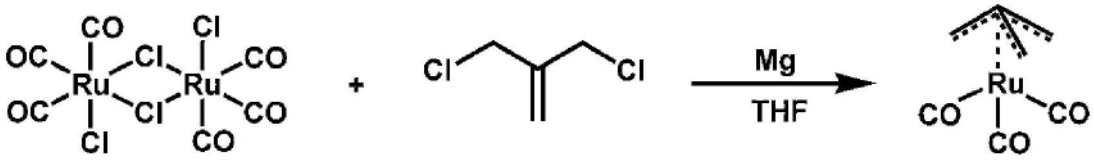
[0083] 第1实施方式:以下,对本发明的实施方式进行说明。在本实施方式中,确认了是否能够合成本发明涉及的有机钌化合物。这里,作为三亚甲基甲烷系配体(L_1),除了三亚甲基甲烷(实施例1)以外,还合成了与取代基R为乙基(实施例2)、丙基(实施例3)、异丁基(实施例4)、辛基(实施例5)的三亚甲基甲烷系配体配位而得的有机钌化合物。然后,对这些有机钌化合物进行物性评价,进一步进行了钌薄膜的成膜试验。

[0084] [有机钌化合物的合成]

[0085] 实施例1:(η^4-亚甲基-1,3-丙二基)三羰基钌的合成

[0086] 将50.0g(97.5mmol)的三羰基-二氯代钌二聚物悬浮在1400ml的四氢呋喃中,并加入300ml的3-氯-2-(氯甲基)-1-丙烯为27.0g(214.5mmol)的四氢呋喃溶液。缓慢加入12.0g(479mmol)的镁屑(magnesium turnings),然后在室温搅拌8小时。向反应混合物中加入10mL的甲醇淬灭(quenching),并减压蒸馏除去溶剂。将所得的残渣用500mL的戊烷萃取1次、接着用250mL的戊烷萃取2次,减压蒸馏除去溶剂。通过对所得的油蒸馏提纯,从而得到了17.0g(71.1mmol)的作为目标产物的无色液体(产率36%)。合成反应如下。

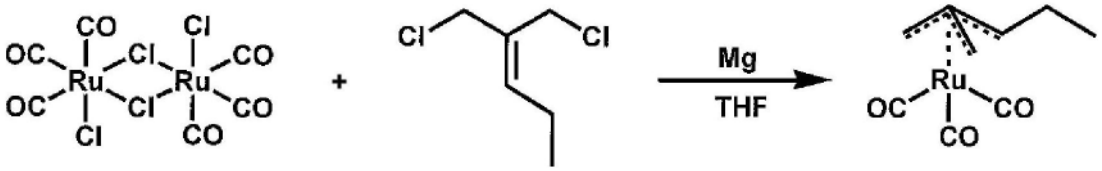
[0087] [化学式9]

[0088] 

[0089] 实施例2:(η^4-2-亚丙基-1-基,3-丙二基)三羰基钌的合成

[0090] 将12.2g(24.0mmol)的三羰基-二氯代钌二聚物悬浮在420ml的四氢呋喃中,并加入100ml的1-氯-2-(氯甲基)-2-戊烯为82.0g(53.6mmol)的四氢呋喃溶液。缓慢加入4.4g(192mmol)的镁屑,然后在室温搅拌3小时。向反应混合物中加入12mL的甲醇淬灭,并减压蒸馏除去溶剂。将所得的残渣用30mL的戊烷萃取3次,并减压蒸馏除去溶剂。通过对所得的油蒸馏提纯,从而得到了4.84g(18.1mmol)的作为目标产物的无色液体(产率38%)。本实施例的合成反应如下。

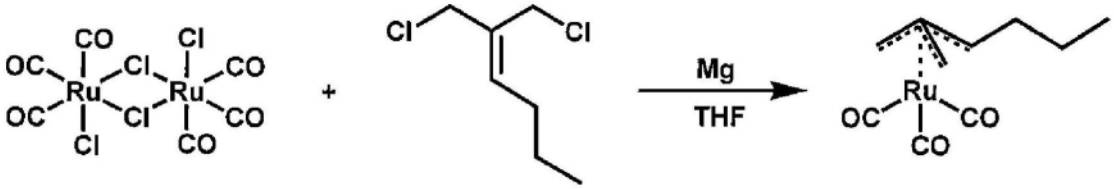
[0091] [化学式10]

[0092] 

[0093] 实施例3:(η^4-2-亚丁基-1,3-丙二基)三羰基钌的合成

[0094] 将6.12g(12.0mmol)的三羰基-二氯代钌二聚物悬浮在200ml的四氢呋喃中,并加入50ml的1-氯-2-(氯甲基)-2-己烯为4.81g(28.8mmol)的四氢呋喃溶液。缓慢加入22.7g(96.0mmol)的镁屑,然后在室温搅拌3小时。向反应混合物中加入6mL的甲醇淬灭,并减压蒸馏除去溶剂。将所得的残渣用30mL的戊烷萃取3次,并减压蒸馏除去溶剂。通过对所得的油蒸馏提纯,从而得到了27.9g(9.92mmol)的作为目标产物的无色液体(产率41%)。本实施例的合成反应如下。

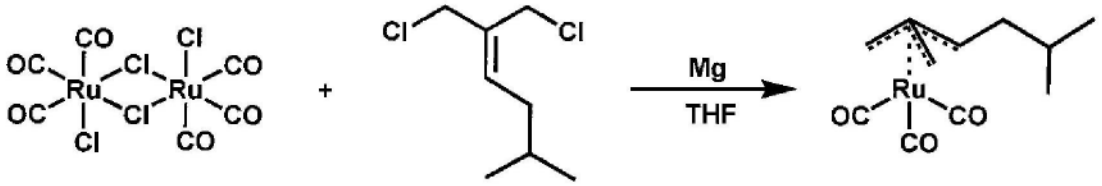
[0095] [化学式11]

[0096] 

[0097] 实施例4:(η^4-2-(3-甲基亚丁基)-1,3-丙二基)三羰基钌的合成

[0098] 将6.12g(12.0mmol)的三羰基-二氯代钌二聚物悬浮在200ml的四氢呋喃中,并加入50ml的1-氯-2-(氯甲基)-5-甲基-2-己烯为5.21g(28.8mmol)的四氢呋喃溶液。缓慢加入2.2g(96.0mmol)的镁屑,然后在室温搅拌3小时。向反应混合物中加入6mL的甲醇淬灭,并减压蒸馏除去溶剂。将所得的残渣用30mL的戊烷萃取3次,并减压蒸馏除去溶剂。通过对所得的油蒸馏提纯,从而得到了2.12g(7.18mmol)的作为目标产物的无色液体(产率30%)。本实施例的合成反应如下。

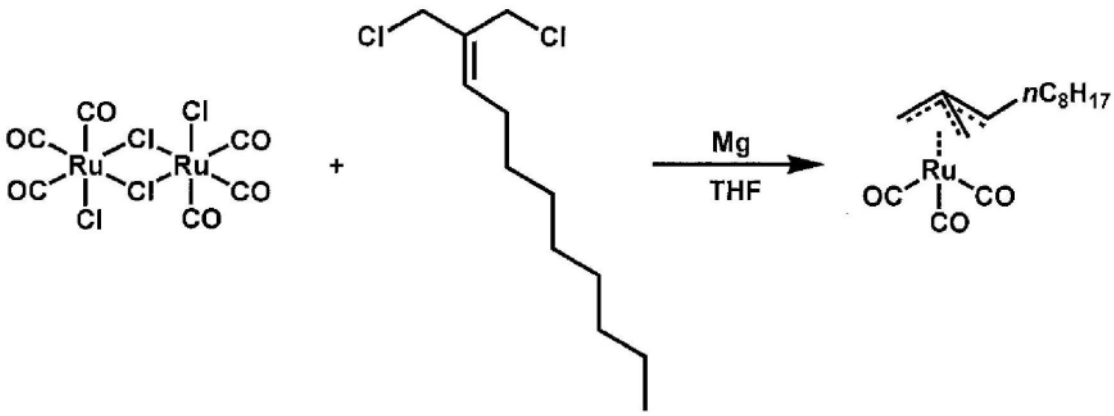
[0099] [化学式12]

[0100] 

[0101] 实施例5:(η^4-2-亚壬基-1,3-丙二基)三羰基钌的合成

[0102] 将6.12g(12.0mmol)的三羰基-二氯代钌二聚物悬浮在200ml的四氢呋喃中,并加入50ml的1-氯-2-(氯甲基)-2-十一碳烯为6.83g(28.8mmol)的四氢呋喃溶液。缓慢加入2.2g(96.0mmol)的镁屑,然后在室温搅拌3小时。向反应混合物中加入6mL的甲醇淬灭,并减压蒸馏除去溶剂。将所得的残渣用30mL的戊烷萃取3次,并减压蒸馏除去溶剂。通过对所得的油蒸馏提纯,从而得到了3.37g(9.60mmol)的目标产物(产率40%)。本实施例的合成反应如下。

[0103] [化学式13]

[0104] 

[0105] 如上所述,可以确认:在本实施方式中,能够合成具有氢和碳原子数为1~8的烃基作为取代基R的有机钌化合物。

[0106] [物性评价]

[0107] 在本实施方式中合成的有机钌化合物当中,对于实施例1~实施例5的化合物研究并评价了各种物性(熔点、分解温度、气化特性)。

[0108] (I)熔点的研究

[0109] 对各实施例的有机钌化合物进行差示扫描量热测定(DSC)以测定熔点和分解温度。DSC通过采用NETZSCH公司制造的DSC3500-ASC作为测定装置,样品重量设为1.0mg,载气设为氮气,以10℃/分钟的扫描速度在-60℃～400℃的测定温度范围内进行测定。为了进行比较,对作为传统技术的(1,3-环已二烯)三羰基钌(上述的化学式2:作为比较例1)也进行了DSC测定。实施例1～实施例4以及比较例1的各有机钌化合物的DSC的结果如图1～图5所示。

[0110] 根据DSC的结果,在实施例1(R＝氢)的有机钌化合物中,在21.5℃观察到了表示熔点的峰。另一方面,在实施例2(R＝甲基)、实施例3(R＝乙基)、实施例4(R＝异丁基)的有机钌化合物的DSC中,在以-60℃为下限的测定温度范围内未观察到表示熔点的信号。

[0111] 根据上述DSC的结果,可以确认:本实施方式涉及的有机钌化合物均能够在常温(25℃左右)呈液体状态进行处理。并且发现:与没有取代基的实施例1相比,在三亚甲基甲烷中导入了取代基(乙基、丙基、异丁基)的实施例2～实施例4的有机钌化合物的熔点大幅降低。可以认为这些实施例的有机钌化合物是在常温下可以更稳定地保持液体状态的化合物。可以确认:通过在三亚甲基甲烷中导入烃基,可以使成膜工序中的化学蒸镀用原料的可操作性良好。需要说明的是,比较例1的有机钌化合物的熔点为24.6℃,与实施例1的熔点几乎相同。

[0112] (II)热稳定性的研究

[0113] 然后,可以根据DSC的分析结果测定各有机钌化合物的分解温度。通过DSC测定的各有机钌化合物的分解温度如下所述。

[0114] [表1]

[0115]

	L1的取代基R	分解温度
实施例1	氢	282.2℃
实施例2	乙基	243.4℃
实施例3	丙基	285.8℃
实施例4	异丁基	285.2℃
比较例1	-	190.1℃

[0116] 如上所述,作为传统化合物的(1,3-环已二烯)三羰基钌(比较例1)的分解温度为190.1℃。另一方面,可以认为,与比较例1相比,与三亚甲基甲烷系配体(L_1)配位而得的实施例1～实施例4的有机钌化合物的分解温度较高且热稳定性优异。需要说明的是,当将取代基R为氢的实施例1与导入有作为取代基的烃基的实施例2～实施例4进行比较时,与实施例1相比,导入了乙基的实施例2的分解温度降低。并且,导入了丙基的实施例3、导入了异丁基的实施例4的分解温度升高。据认为:取代基的碳原子数虽然会改变分解温度,但是并没有表现出简单的倾向,分解温度也受到配合物中的支链的存在和立体结构等的影响。

[0117] (III)气化特性(蒸气压)的研究

[0118] 接下来,利用热重-差式量热分析(TG-DTA)对实施例1～实施例4的有机钌化合物进行气化特性的研究。TG-DTA通过使用BRUKER公司制造的TG-DTA2000SA,将重量为5mg的样品填充到铝制小容器(cell)中,在氮气气氛下,在升温速度为5℃/分钟、测定温度范围为室温～500℃的条件下,观察热量和重量变化。在利用TG-DTA进行的研究中,为了进行比较,对

比较例1的有机钌化合物((1,3-环己二烯)三羰基钌)和同样作为传统技术的二羰基-双(5-甲基-2,4-己二酮)钌(上述化学式5:作为比较例2)进行测定。

[0119] 实施例1～实施例4、比较例的有机钌化合物的TG曲线如图6所示。可以看出:相对于比较例2(二羰基-双(5-甲基-2,4-己二酮)钌),实施例1～实施例4的与三亚甲基甲烷系配体配位而得的有机钌化合物均具有较高的蒸气压并且迅速气化。另外,在与比较例1((1,3-环己二烯)三羰基钌)的比较中,实施例1～实施例3的有机钌化合物的蒸气压也较高。可以认为实施例4与比较例1具有相同的蒸气压。因此,从蒸气压的观点来看,可以认为本实施方式的有机钌化合物的气化特性良好。

[0120] 另外,当将实施例1～实施例4进行比较时,与未导入作为取代基的烃基的三亚甲基甲烷配位而得的实施例1的蒸气压最高,容易气化。即,可以看出,导入取代基,分子量增大,蒸气压倾向于降低。但是,在实施例1的TG-DTA测定时,由于在设定试样的同时开始气化,因此可以认为蒸气压有些过高。因此,从调节蒸气压的观点来看,认为在三亚甲基甲烷系配体中导入取代基可能是有效的。

[0121] 根据以上的物性评价的结果可以确认:本发明的与三亚甲基甲烷系配体配位而得的有机钌化合物呈液体且可操作性优异、具有合适的蒸气压和有用的气化特性,另一方面,分解温度为200℃以上,具有适度的热稳定性,从而适合作为化学蒸镀用原料。

[0122] [成膜试验]

[0123] 对本实施方式的实施例1(R=氢)、实施例3(R=丙基)的有机钌化合物进行成膜试验,并对钌薄膜能否成膜进行了研究。另外,为了进行比较,对作为传统的化学蒸镀用原料的二羰基-双(5-甲基-2,4-己二酮)钌(化学式5、专利文献4)也进行了成膜试验(比较例2)。

[0124] 以本实施方式涉及的有机钌化合物为原料,通过CVD装置(热壁式CVD成膜装置)形成了钌薄膜。成膜条件如下所述。

[0125] 基板材质:Si

[0126] 载气(氮气):10sccm、200sccm

[0127] 反应气体(氢气):10sccm、200sccm

[0128] 成膜压力:30torr、50torr

[0129] 成膜时间:15分钟、30分钟

[0130] 成膜温度:190℃、200℃、210℃、230℃、250℃

[0131] 使钌薄膜在上述条件下成膜,并测定膜厚和电阻值。对于钌薄膜的膜厚,根据使用Hitachi High-Tech Science Corporation制造的EA1200VX而得的XRF(X射线反射荧光法)的结果,测定多处的膜厚,并计算其平均值。另外,电阻值利用4探针法来测定。该测定结果如表2所示。图7、图8示出了使用扫描电子显微镜(SEM)观察实施例1、实施例3的钌薄膜的膜厚方向剖面而得的结果。

[0132] [表2]

[0133]

试样	基板材质	氮气(sccm)	氢气(sccm)	成膜压力(torr)	成膜时间(分钟)	成膜温度(℃)	Ru膜厚(nm)	比电阻(μΩ•cm)
实施例1	Si	10	10	30	15	190	4.22	13.4
						200	5.21	15.4
实施例3		200	200	50		190	2.46	34.6
						210	4.76	40.2
						230	7.65	43.1
比较例2		10	200		30	250	17.8	65.8

[0134] 如图7和图8所示,可以确认:通过实施例1和实施例3的有机钌化合物,可以形成表面平滑且均匀的钌薄膜。可以确认:通过实施例1和实施例3的有机钌化合物,可以在短时间内形成具有足够膜厚的钌薄膜。另外,当与比较例2的有机钌化合物的成膜条件进行比较时,可以看出各实施例的有机钌化合物能够在更低温度下成膜。本发明涉及的有机钌化合物与作为反应气体的氢的反应性高,能够有效地成膜。

[0135] 另外,就薄膜的品质而言,与比较例2相比,可以确认是比电阻非常低的高品质的钌薄膜。与含有β-二酮配体的比较例2的有机钌化合物不同的是,本发明的有机钌化合物不包含可以与钌直接配位的氧原子,并且与氢等的反应性良好。因此,氧混入到钌薄膜中的可能性小,可以使比电阻低的高品质的钌薄膜成膜。

[0136] 第2实施方式:在本实施方式中,以第1实施方式的实施例1(R=氢)、实施例3(R=丙基)、比较例2的有机钌化合物为原料,应用氧作为反应气体,进行钌薄膜的成膜试验。成膜使用了与第1实施方式相同的CVD装置(热壁式CVD成膜装置)。成膜条件如下所述。

[0137] 基板材质:Si

[0138] 载气(氮气):10sccm、50sccm

[0139] 反应气体(氧气):10sccm

[0140] 成膜压力:1torr、2torr、3torr

[0141] 成膜时间:15分钟、30分钟

[0142] 成膜温度:190℃、210℃、250℃

[0143] 使钌薄膜在上述条件下成膜,并测定了膜厚和电阻值。钌薄膜的膜厚和电阻值的测定方法与第1实施方式相同。该测定的结果如表3所示。另外,图9和图10示出了实施例1和实施例3的钌薄膜的SEM图像。

[0144] [表3]

[0145]

试样	基板材质	氮气(sccm)	氢气(sccm)	成膜压力(torr)	成膜时间(分钟)	成膜温度(℃)	Ru膜厚(nm)	比电阻(μΩ•cm)
实施例1	Si	10	10	1	15	190	25.3	20.2
实施例3		50		3		210	24.8	25.8
比较例2		10		2	30	250	21.6	46.4

[0146] 从表3以及图9、图10可以看出:实施例1和实施例3的有机钌化合物即使以氧作为反应气体,钌薄膜也可以成膜。在本实施方式中,也可以形成表面平滑且均匀的钌薄膜。另外,与比较例2的有机钌化合物相比,实施例1、3的有机钌化合物可以在低温下以较高的成膜速度使钌薄膜成膜。并且,当将成膜的钌薄膜的比电阻进行比较时,与比较例2的钌薄膜相比,实施例1和实施例3的钌薄膜的电阻率极低。据认为这是因为:根据实施例1、3的有机钌化合物,即使以氧作为反应气体,也可以抑制钌氧化物的生成。

[0147] 工业实用性

[0148] 构成本发明涉及的化学蒸镀用的原料的有机钌化合物的热稳定性高,即使应用氢等还原性气体作为反应气体,也能够使钌薄膜成膜。另外,即使以氧作为反应气体,也能够使钌薄膜良好地成膜。本发明涉及的化学蒸镀用原料具有合适的蒸气压并且可操作性良好。本发明适合用作DRAM等半导体器件的布线/电极材料。

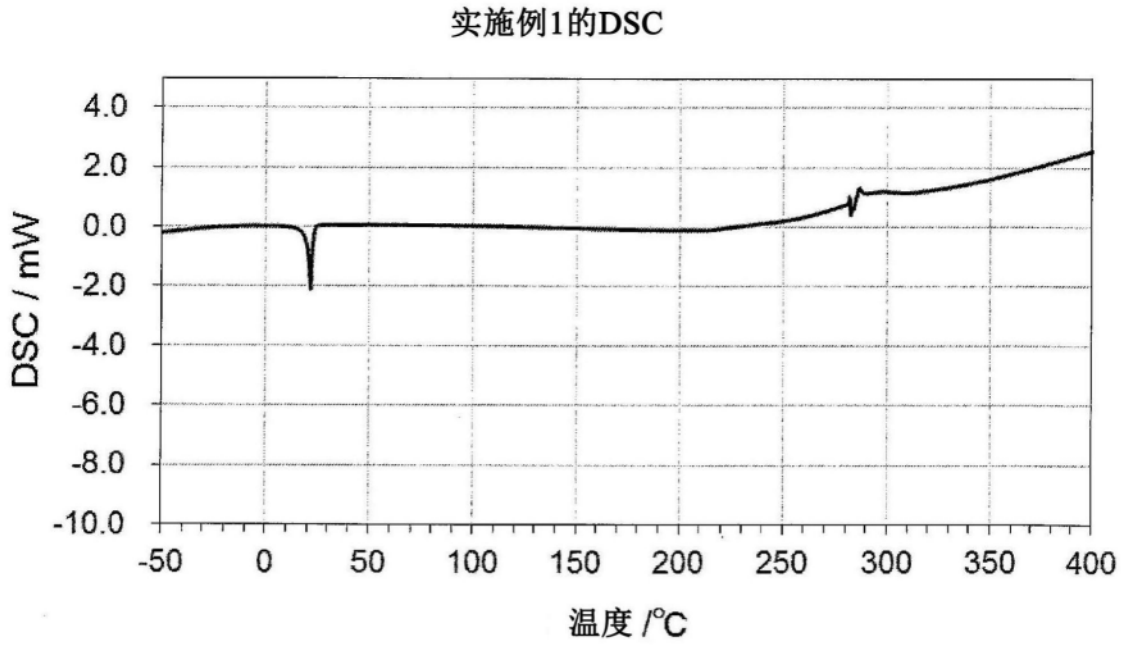

实施例1的DSC
4.0
2.0
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
DSC / mW
-50
0
50
100
150
200
250
300
350
400
温度 /℃

图1

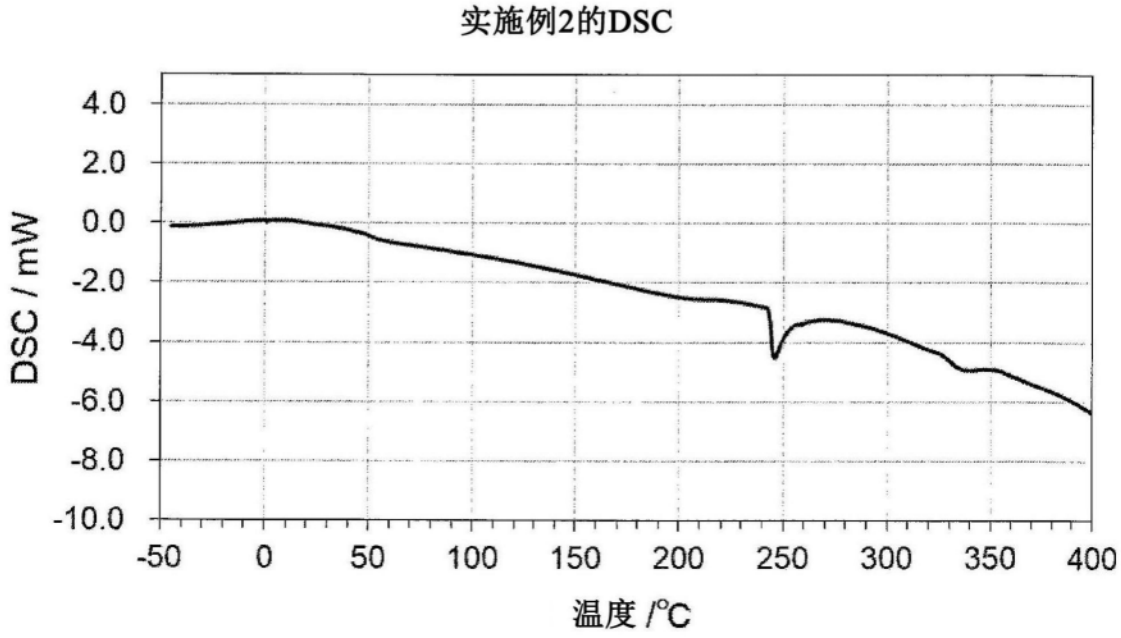

实施例2的DSC
4.0
2.0
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
DSC / mW
-50
0
50
100
150
200
250
300
350
400
温度 /℃

图2

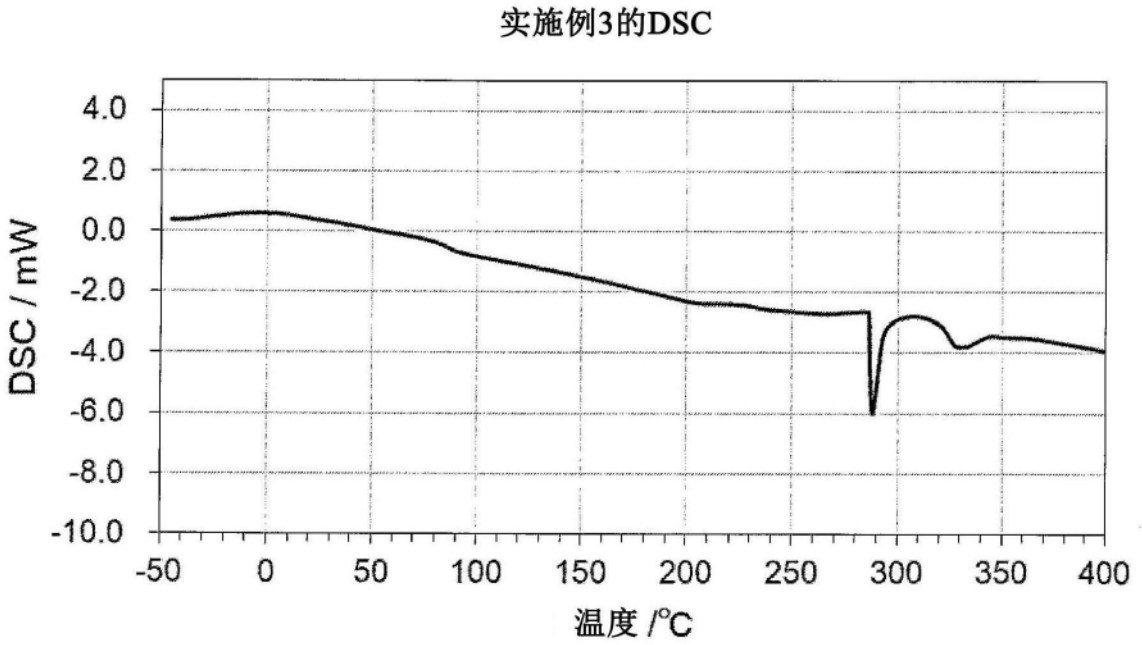

实施例3的DSC
4.0
2.0
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
DSC / mW
-50
0
50
100
150
200
250
300
350
400
温度 /°C

图3

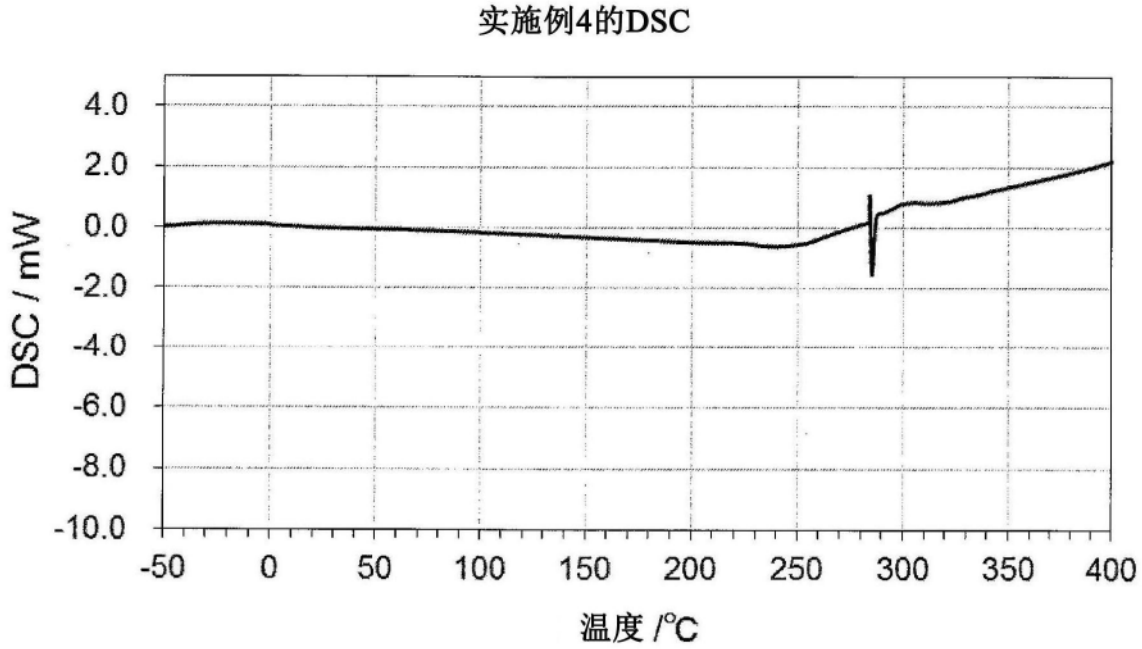

实施例4的DSC
4.0
2.0
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
DSC / mW
-50
0
50
100
150
200
250
300
350
400
温度 /°C

图4

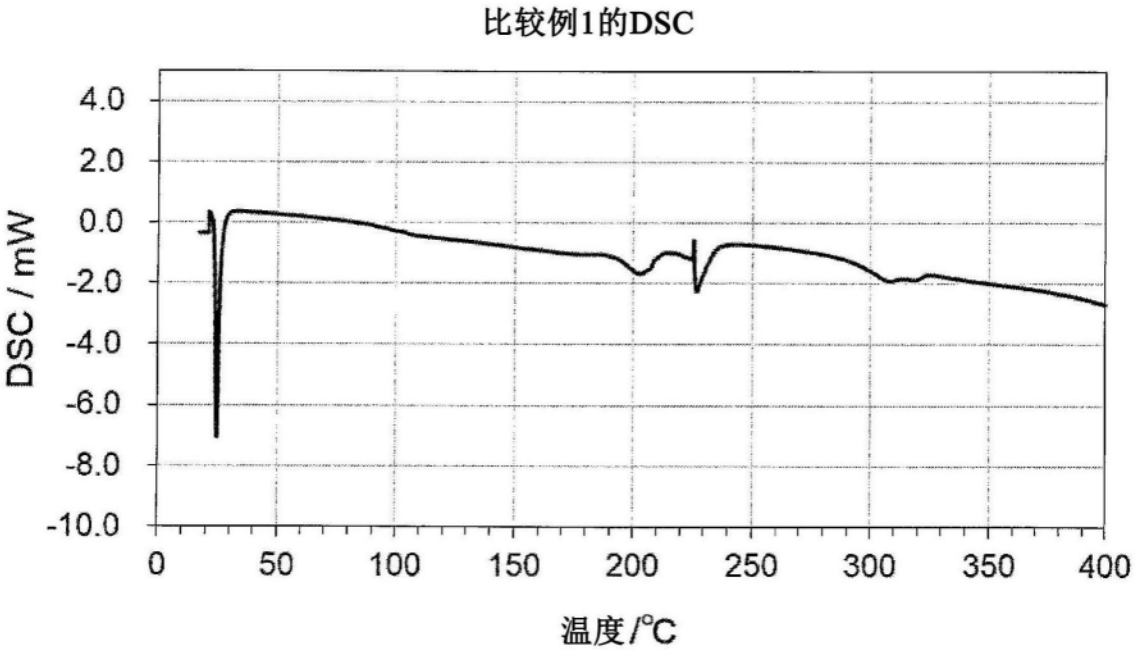

比较例1的DSC
DSC / mW
4.0
2.0
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
0
50
100
150
200
250
300
350
400
温度/℃

图5

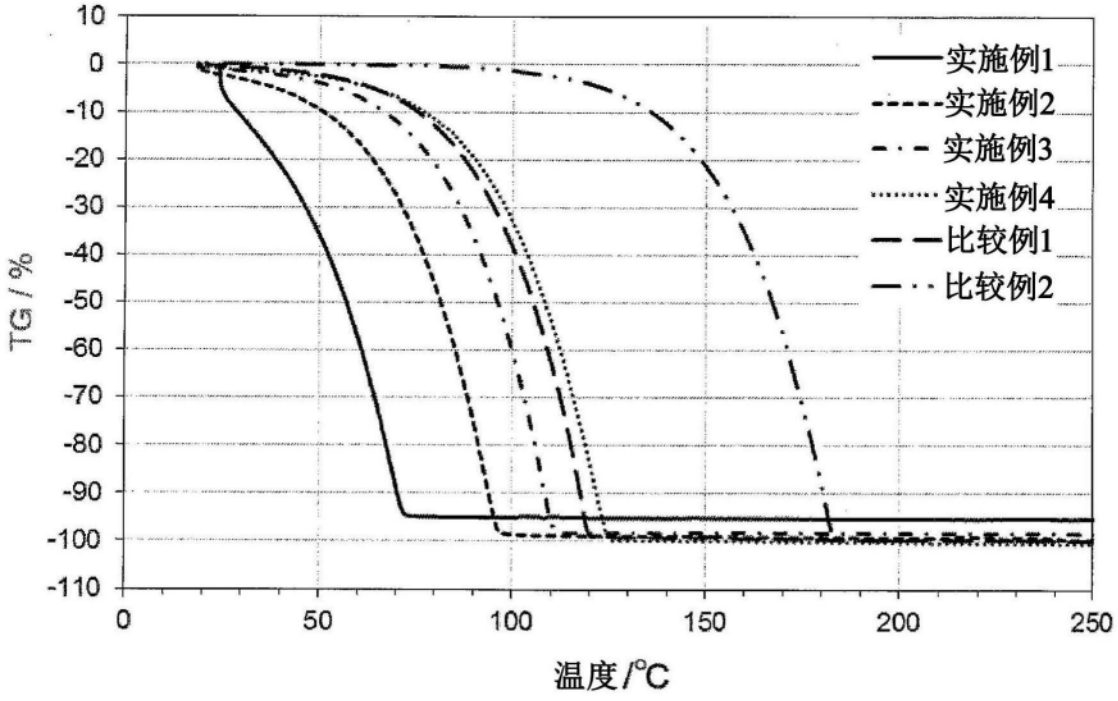

TG / %
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
0
50
100
150
200
250
温度/℃
实施例1
实施例2
实施例3
实施例4
比较例1
比较例2

图6

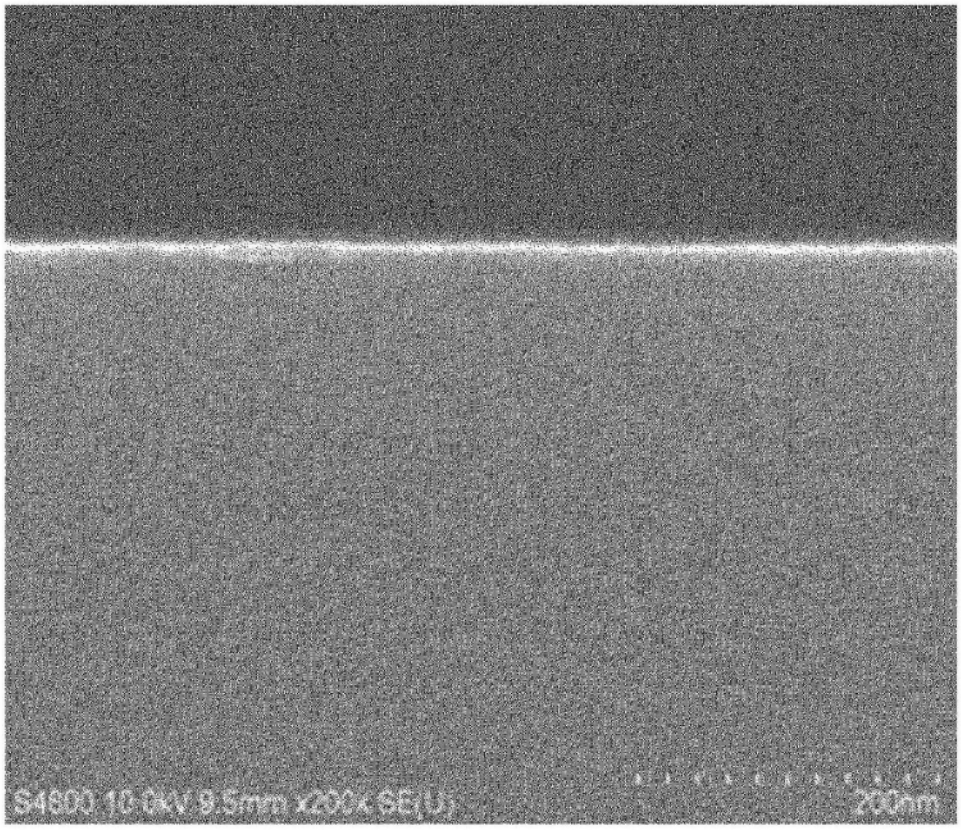

S4800 10.0kV 9.5mm x200k SE(U)
200nm

图7

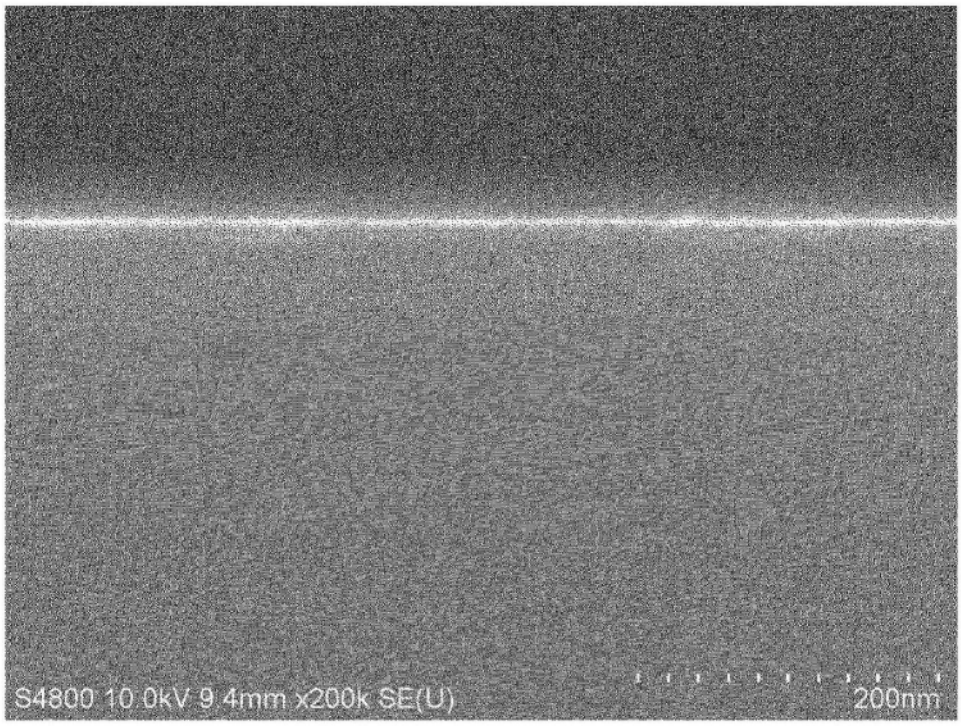

S4800 10.0kV 9.4mm x200k SE(U)
200nm

图8

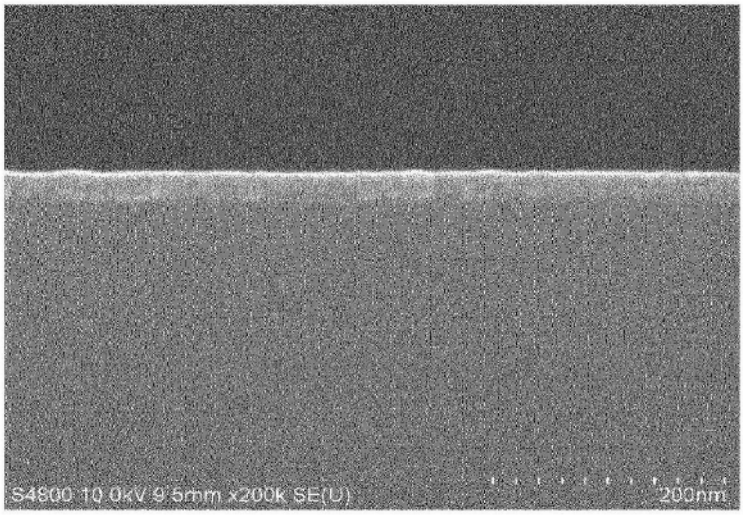

S4800 10.0kV 9.5mm x200k SE(U)
200nm

图9

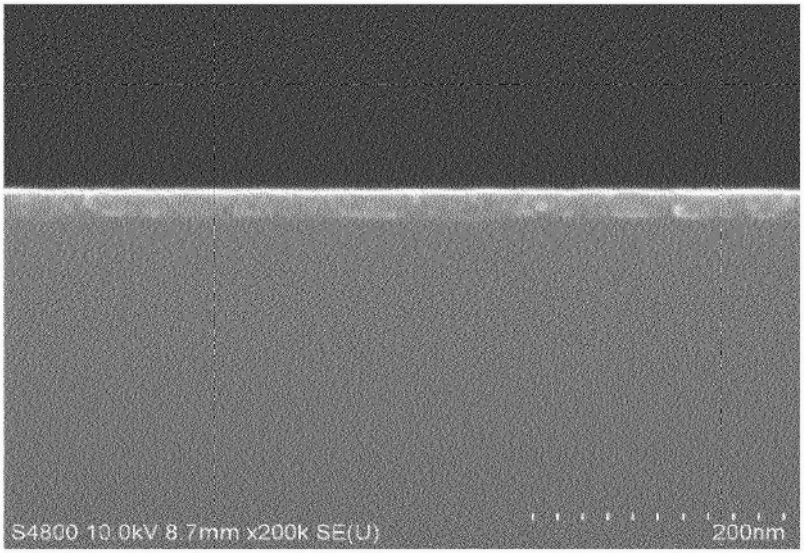

S4800 10.0kV 8.7mm x200k SE(U)
200nm

图10