

(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2009-504913

(P2009-504913A)

(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 16/44 (2006. 01)</b>	C 2 3 C 16/44 A	4 H 0 0 6
<b>H 0 1 L 21/285 (2006. 01)</b>	H 0 1 L 21/285 C	4 H 0 5 0
<b>H 0 1 L 21/28 (2006. 01)</b>	H 0 1 L 21/28 3 O 1 R	4 K 0 3 0
<b>C O 7 C 49/92 (2006. 01)</b>	C O 7 C 49/92	4 M 1 0 4
<b>C O 7 C 251/12 (2006. 01)</b>	C O 7 C 251/12	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-526108 (P2008-526108)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成18年8月7日 (2006. 8. 7)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成20年4月2日 (2008. 4. 2)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/030712		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02007/019437		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成19年2月15日 (2007. 2. 15)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
(31) 優先権主張番号	60/706, 493		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成17年8月8日 (2005. 8. 8)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100127926
			弁理士 結田 純次
		(74) 代理人	100140132
			弁理士 竹林 則幸
		(74) 代理人	100091731
			弁理士 高木 千嘉
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 表面活性化剤および選択されたルテニウム錯体を用いるルテニウム含有フィルムの原子層蒸着

## (57) 【要約】

本発明は表面活性化剤を用いる原子層蒸着 (ALD) 法において表面上にルテニウム含有フィルムを形成させる方法およびこれらの方法においてルテニウム前駆体として使用できるルテニウム錯体に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材の表面上に酸化物を含まないルテニウム含有フィルムを蒸着させる方法であって、  
 a．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ルテニウム前駆体にさらして表面上に蒸着させたルテニウム錯体を形成させる工程と、  
 c．蒸着させたルテニウム錯体を還元剤と反応させて、表面上にルテニウム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】

還元剤が水素、ジシラン、9 - ボラビシクロ [ 3 . 3 . 1 ] ノナン、ボラン、ジヒドロベンゾフラン、ピラゾリン、ジエチルシラン、ジメチルシラン、エチルシラン、メチルシラン、フェニルシランおよびシランよりなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

表面活性化剤が陽子源である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

陽子源が水、ギ酸、カルボン酸、イミン類、ピペリジン類および窒素含有芳香族複素環よりなる群から選択される請求項 3 に記載の方法。

20

## 【請求項 5】

窒素含有芳香族複素環がピラゾール類、イミダゾール類およびトリアゾール類よりなる群から選択される請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

基材が銅、二酸化ケイ素、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。

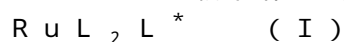
## 【請求項 7】

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 6 に記載の方法。

30

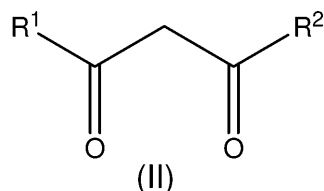
## 【請求項 8】

ルテニウム前駆体が式 ( I ) :



[ 式中、ルテニウムは + 3 酸化状態であり、  
 各 L は H L から誘導された二座一アニオン配位子であり、  
 H L は構造 ( I I )

## 【化 1】



40

( 式中、  
 $R^1$  および  $R^2$  は独立してメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基およびイソブチル基から選択され、  
 $L^*$  は  $HL^*$  から誘導された二座一アニオン配位子であり、 $HL^*$  は - ジケチミン、N - アセトアミドイルアセトアミジン、ジアセトアミドおよび N - アセチミドイルアセトアミジンよりなる群から選択される )

50

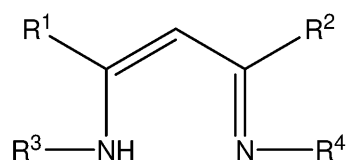
によって表される]

によって表される化合物である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

H L \* が構造 ( I I I )

【化 2】



(III)

10

[ 式中、

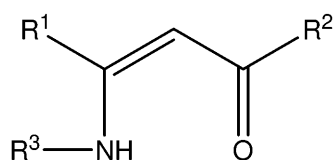
R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は独立して H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルキルおよびジメチルアミノから選択され、  
R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は独立して H および C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルキルから選択される]

によって表される - ジケチミンである請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

H L \* が構造 ( I V )

【化 3】



構造 (IV)

30

[ 式中、

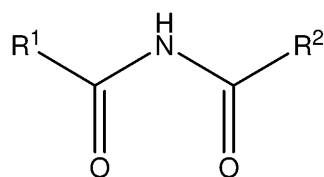
R<sup>3</sup> は独立して H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルキルおよびジメチルアミノから選択され、  
R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は独立して H および C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルキルから選択される]

によって表される N - アセトアミドイルアセトアミジンである請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

H L \* が構造 ( V )

【化 4】



構造 (V)

40

[ 式中、

R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は独立して H および C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> アルキルから選択される]

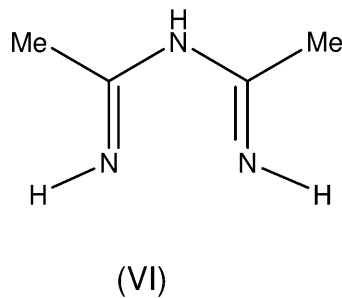
によって表されるジアセトアミドである請求項 8 に記載の方法。

50

## 【請求項 12】

H L \* が構造 (VI)

## 【化 5】



10

によって表される N - アセチミドイルアセトアミジンである請求項 8 に記載の方法。

## 【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 (ALD) 法において表面上にルテニウム含有フィルムを形成させる方法およびこれらの方法においてルテニウム前駆体として使用できるルテニウム錯体に関する。

20

## 【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。

## 【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。配位子の損失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。金属前駆体は反応チャンバに移送されるのに十分に安定であり、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。

30

## 【0004】

関連した ALD 法において、基材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官能基を含む。例えば、薄い順応性  $Al_2O_3$  フィルムを調製するために用いられる典型的な方法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吸着された  $Al-O$  錯体および遊離されたメタンを生成させる。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。

40

## 【0005】

対象の基材上に金属フィルムを蒸着させる既知の他の ALD 法において、 $Al_2O_3$  の場合に見られ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性基が存在しない場合がある。例えば、窒化タンタル基材上への金属バリア層の蒸着において、前駆体の熱分解を通して自己限定吸着は達成される。従って、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

50

表面に化学吸着することを可能にする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。しばしば、これらの方法は、熱分解中に分解された金属配位子からの破片により汚染されたフィルムをもたらす。

#### 【0006】

ルテニウムフィルムを蒸着させるALD法において、反応チャンバ内の基材は、ルテニウム前駆体および二者択一的に導入される還元剤または酸化剤に逐次さらされる。基材は、基材の表面上に化学吸着されているルテニウム前駆体である第1の反応物にさらされる。過剰の反応物は、反応チャンバをパージすることにより除去される。この方法には、基材上の化学吸着された錯体を通常は還元剤である第2の反応物にさらすことが後に続く。この還元剤は金属錯体と反応してルテニウムフィルムを生成させる。第2の試薬は金属前駆体から有機配位子を除去し、金属イオンをその元素状態に還元する。反応チャンバを再びパージして過剰の還元剤を除去する。所望のフィルム厚さを達成するために必要に応じて、このサイクルを繰り返すことが可能である（特許文献1および特許文献2）。

10

#### 【0007】

特許文献3には、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム、トリス（2，4 - オクタンジオネート）ルテニウム、トリス（2，2，6，6 - テトラメチル - 3，5 - ヘプタンジオネート）ルテニウムおよびビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ルテニウムなどのルテニウム前駆体からのルテニウムの原子層蒸着が開示されている。この方法において、前駆体は基材表面上に僅かに1つの単一層として蒸着させ、その後、蒸着させた前駆体は酸素を含んでなる第2の反応物ガスと反応してRu金属層を与える。蒸着のシーケンスおよび反応工程を繰り返して、より厚い金属層を提供することが可能である。金属薄膜の成長温度は、約200～500、好ましくは300～360である。この方法の1つの欠点は、電子デバイスの製造において用いられる幾つかのバリア層と酸素が適合性ではないことである。もう1つの欠点は、蒸着させたRu金属フィルムが前駆体配位子の酸化から誘導された許容できないほど高いレベルの汚染物を含む場合があることである。

20

#### 【0008】

特許文献4には、拡散バリアフィルムと金属フィルムとの間に酸素原子の単一層を作ることにより、拡散バリアフィルムと金属フィルムとの間の粘着力を改善する方法が開示されている。適する金属には、Cu、Al、Ni、CoおよびRuが挙げられる。一実施形態において、拡散バリアフィルムを酸素含有反応物にさらし、その後、CVD、ALD、PVDまたはスパッタリングによって金属フィルムを蒸着させることにより単一層が作られる。

30

#### 【0009】

酸化物を含まないルテニウム含有フィルムを形成させる方法であって、比較的低い温度で実行することが可能であり、高純度の高品質で均一なフィルムを提供することができる方法が必要とされている。こうした方法により、銅電着のためのシード層として機能する能力およびエッチングによってパターン化される能力などのRuの望ましい特性をエレクトロニクス産業が利用することが可能になるであろう。

40

#### 【0010】

【特許文献1】米国特許第6，617，248号明細書

【特許文献2】国際公開第2004/035858号パンフレット

【特許文献3】米国特許第6，824，816号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2004/0092096号明細書

【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

【発明の開示】

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

本発明の一態様は、基材の表面上に酸化物を含まないルテニウム含有フィルムを蒸着させる方法であって、

- a．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ルテニウム前駆体にさらして表面上にルテニウム錯体の蒸着物を形成させる工程と、
  - c．蒸着させたルテニウム錯体を還元剤と反応させて、基材表面上に酸化物を含まないルテニウム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。

10

## 【0012】

本発明の別の態様は、基材の表面上に酸化物を含まないルテニウム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．基材上の表面活性化錯体の蒸着物をルテニウム前駆体および還元剤にさらして、表面上に酸化物を含まないルテニウム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。

20

## 【0013】

本発明の別の態様は、基材上にルテニウム含有フィルムを蒸着させるための方法においてルテニウム前駆体として有用であるルテニウム錯体を含む。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0014】

出願人らは、酸化物を含まないルテニウム含有フィルムの蒸着のための新規ALD法を発見した。本発明の一態様は、3種の試薬：表面活性化剤、ルテニウム前駆体および還元剤に基材表面を逐次さらすことを含んでなる方法である。

## 【0015】

表面活性化剤、ルテニウム前駆体上の配位子および還元剤は、還元反応の生成物が反応チャンバから容易に取り出されるように選択される。自己限定吸着工程は、前駆体の熱分解でなく、予め吸着された錯体と金属前駆体との間の特定の反応に依存する。従って、化合物は熱的に安定であることが可能であり、分解せずに反応チャンバに輸送することが可能である。反応チャンバ内の唯一の反応は、吸着された表面活性化剤により表面で行われる。本方法は、熱分解経路によってALD法のために適さないであろう化合物の使用を可能にする。

30

## 【0016】

本発明の一実施形態による方法の第1の工程は、第2の工程で入ってくるルテニウム前駆体と反応する表面活性化剤を基材表面上に蒸着させて、自己限定蒸着反応において表面上に不揮発性表面結合金属前駆体錯体を形成させることである。表面結合錯体は還元剤と反応して所望のフィルムを生成させる。本方法は、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。一実施形態において、表面活性化剤の単一利用のみが蒸着の始めに必要とされる。別の実施形態において、表面活性化剤は、各サイクルでルテニウム前駆体の前にチャンバに導入される。

40

## 【0017】

本発明の別の実施形態は、ルテニウム前駆体と第3の試薬との間に気相反応が存在しないことを条件として、蒸着させた表面活性化剤をルテニウム前駆体と第3の試薬との混合物にさらす2工程プロセスである。2工程プロセスは、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。

## 【0018】

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

50

内でこれらのプロセスは行われる。基材を加熱する手段も有用である。

【0019】

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、ドーパ酸化物(例えば、FSG、HSQ、MSQ、HOSP)、有機物(例えば、SiLK、BCB、FLARE、PAE)、高フッ素化材料(例えば、パリレン-F、a-CFおよびPTFE)および多孔質材料(例えばアエ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。

10

【0020】

本発明の一実施形態における第1の工程は、基材上に表面活性化剤を蒸着させることである。表面活性化剤は基材に化学吸着する陽子供与体である。表面活性化基は、ルテニウム前駆体に陽子を供与して、もはや揮発性でなく、結果として表面に化学吸着するカチオン性錯体を作ることができる酸であることが可能である。表面活性化剤の共役塩基は、新たに形成されたカチオン性ルテニウム錯体に対する対イオンである。

【0021】

あるいは、表面活性化基を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金属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、表面へのルテニウム前駆体の吸着は殆どまたは全く存在しない。

20

【0022】

表面活性化剤の蒸着は、典型的な熱分解の温度より低く、従って、配位子による最終蒸着金属フィルムの汚染を避ける20 ~ 400 の温度で行うことが可能である。

【0023】

表面活性化剤は、ALD法の次工程、すなわちRu前駆体の蒸着のために適する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、ルテニウムイオンに配位された配位子に応じて異なる。ルテニウム前駆体は塩基性配位子を含んでなり、表面活性化剤は、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べきである。

30

【0024】

適する表面活性化剤には、イミン類、ペペリジン類、窒素含有芳香族複素環(例えば、ピラゾール類、イミダゾール類およびトリアゾール類)、水、ならびにギ酸および酢酸などのカルボン酸が挙げられる。適する窒素含有芳香族複素環には、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-トリアゾールが挙げられる。幾つかの実施形態において、酸素を含まない表面活性化剤が望ましい。

【0025】

好ましくは、ルテニウム前駆体を導入する前に過剰の(未蒸着)表面活性化剤を反応チャンバから排気する。

40

【0026】

その後、ルテニウム前駆体を吸着させた表面活性化錯体に接触させて、吸着させた錯体とRu前駆体とを反応させる。表面活性化基が消費されたときに反応は必然的に停止する。反応チャンバの排気またはフラッシングによって過剰の前駆体および副生物を除去することが可能である。

【0027】

その後、還元剤を反応チャンバに入れる。典型的には、Ru前駆体と表面活性化基との反応からのあらゆる未蒸着ルテニウム前駆体および副生物が反応チャンバから排気された

50

後に還元剤を導入する。あるいは、還元剤とルテニウム前駆体との間に気相反応が存在しない限り、還元剤をルテニウム前駆体に加えて導入することが可能である。還元剤は蒸着させたRu前駆体と反応して、酸化物を含まないRuフィルムを基材表面上に形成させる。

#### 【0028】

本発明の一実施形態において、還元剤は表面活性化剤を再生もさせる。

#### 【0029】

本発明の別の実施形態において、還元剤は表面活性化剤とも反応して揮発性副生物を生成させ、これらの副生物は排気またはパージによって反応チャンバから除去することができる。

10

#### 【0030】

適する還元剤には、水素、シラン、9-BBN(9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン)、ボラン、ジヒドロベンゾフラン、ピラゾリン、ジエチルシラン、ジメチルシラン、エチルシラン、メチルシランおよびフェニルシランが挙げられる。望ましい還元剤は揮発性であり、加熱しても分解しない。還元剤が基材表面に蒸着させたルテニウム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薬剤であることも望ましい。

#### 【0031】

Ru前駆体の蒸着および還元剤との後続の反応は、前駆体の揮発性、所望のフィルムおよび用途に応じて広範囲の温度、典型的には室温から約450にわたって行うことが可能である。より揮発性の錯体を用いる方法をより低い温度で行うことが可能である。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でより均一なフィルムを製造することによって当該技術分野で記載された方法を改善する。

20

#### 【0032】

ALD法において有用であるために、ルテニウム前駆体は、著しい熱分解なしに昇華または揮発するのに望ましくは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もあり、蒸着させた表面活性化剤または還元剤との反応後に金属を含まない形態を取った前駆体から脱着することができる。金属イオンの還元後、または金属イオンの反応後、残りのあらゆる配位子は、形成されるルテニウム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。第3の工程後の排気は必要ない場合がある。例えば、水素を還元剤とする場合、表面活性化剤の導入の前にチャンバをパージすることは一般に必要ない。

30

#### 【0033】

本明細書の方法を3つの個々の工程を含むことに限定することは意図していない。例えば、表面活性化剤の導入、その後のキャリアガスとしての水素と合わせてRu前駆体の導入を伴う2工程プロセスを用いることが考慮されている。同様に、幾つかの実施形態において、追加の工程を含めることが可能である。

#### 【0034】

本発明の方法において用いるために適するルテニウム前駆体は、化合物(I)：



化合物(I)

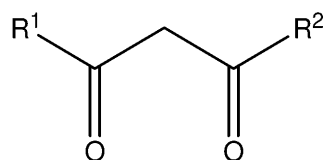
[式中、ルテニウムは+3酸化状態であり、各Lは対応するHLから誘導された二座アニオン配位子であり、HLは構造(II)

40

#### 【0035】



## 【化 1】



構造 (II)

10

## 【 0 0 3 6 】

( 式中、 $R^1$  および  $R^2$  は独立してメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基およびイソブチル基よりなる群から選択され、 $L^*$  は  $\beta$ -ジケチミン、 $N$ -アセチミドイルアセトアミジン、ジアセトアミドおよび  $N$ -アセチミドイルアセトアミジンよりなる群から誘導された二座ーアニオン配位子である ) によって表される ]  
によって表される化合物である。

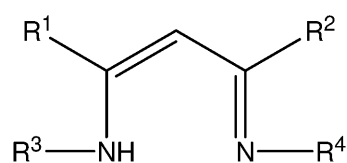
## 【 0 0 3 7 】

適する  $L^*$  配位子は構造 ( I I I ) によって表される  $\beta$ -ジケチミンから誘導することが可能である。

## 【 0 0 3 8 】

20

## 【化 2】



構造 (III)

30

## 【 0 0 3 9 】

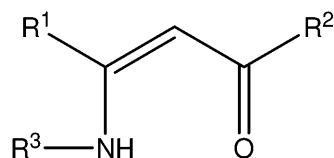
式中、 $R^3$  および  $R^4$  は独立して  $H$ 、 $C_1 \sim C_5$  アルキルおよびジメチルアミノから選択され、 $R^1$  および  $R^2$  は独立して  $H$  および  $C_1 \sim C_5$  アルキルから選択される。

## 【 0 0 4 0 】

適する  $L^*$  配位子は構造 ( I V ) によって表される  $N$ -アセトアミドイルアセトアミジンからも誘導することが可能である。

## 【 0 0 4 1 】

## 【化 3】



構造 (IV)

40

## 【 0 0 4 2 】

式中、 $R^3$  は独立して  $H$ 、 $C_1 \sim C_5$  アルキルおよびジメチルアミノから選択され、 $R^1$  および  $R^2$  は独立して  $H$  および  $C_1 \sim C_5$  アルキルから選択される。

## 【 0 0 4 3 】

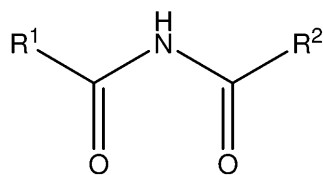
適する  $L^*$  配位子は構造 ( V ) によって表されるジアセトアミドからも誘導することが

50

可能である。

【 0 0 4 4 】

【 化 4 】



構造 (V)

10

【 0 0 4 5 】

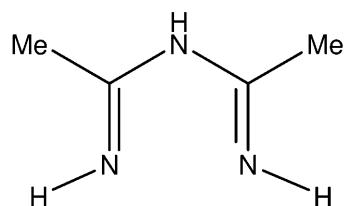
式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は独立して H および  $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  アルキルから選択される。

【 0 0 4 6 】

適する  $\text{L}^*$  配位子は構造 (VI) によって表される N - アセチミドイルアセトアミジンからも誘導することが可能である。

【 0 0 4 7 】

【 化 5 】



構造 (VI)

20

【 0 0 4 8 】

本発明の方法において有用な Ru 前駆体を調製するために用いられる配位子は、本明細書に参照により援用する米国特許第 6, 939, 578 号明細書あるいは Chem. Commun. 2001 年、1174 - 1175 頁または Inorganic Chemistry、2003 年、42、7239 - 7248 頁に記載されたように調製することが可能である。

30

【 0 0 4 9 】

本発明において用いられるルテニウム (III) 前駆体は、ルテニウム - アセトニトリルトリフルオロエタンスルホネート塩 ( $[\text{RuL}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{TFES}$ ) から調製されてきた。これらのルテニウム - アセトニトリルトリフルオロエタンスルホネート塩は、T. コバヤシ (T. Kobayashi) ら、Chemistry Letters、1988 年、1137 - 1140 頁によって報告された過塩素酸塩誘導体 ( $[\text{RuL}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$ ) のために記載された手順に類似している手順によって調製することが可能である。あるいは、所望の TFES 塩は、K. オオムラ (K. Oomura)、D. オオヤマ (D. Ooyama)、Y. サトウ (Y. Satoh)、N. ナガオ (N. Nagao)、H. ナガオ (H. Nagao)、F. S. ハウエル (F. S. Howell) および M. ムカイダ (M. Mukaida)、Inorganica Chimica Acta、1988 年、269、342 - 346 頁によって報告された類似しているトリフルオロメタンスルホネート塩 ( $[\text{Ru}(\text{アセチルアセトネート})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) のために記載された方式に似た方式で調製することが可能である。

40

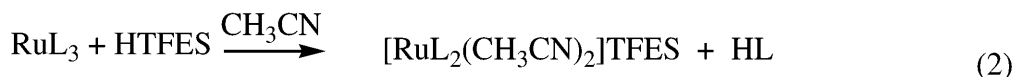
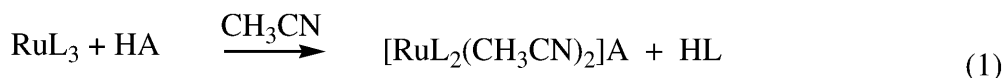
【 0 0 5 0 】

( $[\text{RuL}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$  錯体は、式 1 および 2 に示したように調製することが可能である。

50

【 0 0 5 1 】

【 化 6 】



【 0 0 5 2 】

トリフルオロエタンスルホン酸（式 2）の使用は新規 Ru（III）錯体を与える。他の超酸も式 1 に示したように用いることが可能である。ここで、HA は、トリフルオロメタンスルホン酸または過塩素酸などの超酸である。硫酸および塩酸などのより弱い酸は、所望の生成物と出発材料との混合物をもたらす。強酸（約 - 8 以下の  $\text{pK}_a$ ）のみが有用である。無水酸の使用は、水の導入を避けるために好ましい。

10

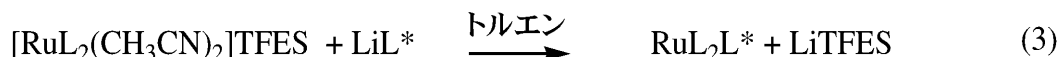
【 0 0 5 3 】

アセトニトリル錯体（ $[\text{RuL}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$  は、 $\text{RuL}_2\text{L}^*$  錯体のために有用な出発材料である。L\* が  $\beta$ -ジケチミネート、 $\beta$ -ケトイミジネートまたはジアセトアミジネートである錯体は、トルエンなどの溶媒の中での配位子のリチウム塩（ $\text{LiL}^*$ ）と無水  $[\text{RuL}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$  塩の反応によって調製される。TFES 塩の反応を式 3 で示している。これらの生成物は、しばしば油または低融点固体である。

20

【 0 0 5 4 】

【 化 7 】



【 0 0 5 5 】

$\text{L}^* = \text{N}$ -アセチミドイルアセトアミジンの Ru 錯体は、式 4 および 5 に示した反応によって調製される。ここで、HA は、過塩素酸、トリフルオロメタンスルホン酸、テトラフルオロエタンスルホン酸、1, 1, 2, 3, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-1-プロパンスルホン酸または 1-ブタンスルホン酸などの強酸である。

30

【 0 0 5 6 】

【 化 8 】



【 0 0 5 7 】

無水条件下でのアセトニトリル錯体と過剰のアモニアの反応は、 $\text{L}^* = \text{N}$ -アセチミドイルアセトアミジンの Ru 錯体を生成させる。

40

【 実施例 】

【 0 0 5 8 】

本発明を以下の実施例において更に規定する。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, USA））またはアクロス・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）））から入手できる。以下で記載した化合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。デラウェア州 19808 ウィルミ

50

ントンのマイクロアナリシス社 (Micro - Analysis, Inc. (Wilming  
gton, DE 19808)) によって元素分析を行った。

【0059】

#### 実施例 1

この実施例は、ビス(アセトニトリル)ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン  
ジオネート)ルテニウム(III)テトラフルオロエタンスルホネート、( $[RuL_2(CH_3CN)_2]TFES$ )の調製を実証している。

【0060】

窒素雰囲気下での真空雰囲気ドライボックス内で、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメ  
チル-3, 5-ヘプタンジオネート)ルテニウム(III)(2.00 g)を50 mLのア  
セトニトリルに溶解させた。テトラフルオロエタンスルホン酸(0.687 g)を2~3  
mLのアセトニトリルに溶解させ、アセトニトリル中の攪拌されたルテニウム錯体溶液に  
5~10分にわたり分割して添加した。深紫色が直ちに発現した。溶液を室温で1時間に  
わたり攪拌した。溶媒の体積を真空下で5~10 mLに減らした。暗青色溶液をドライボ  
ックスから取り出し、100 mLのジクロロメタンに溶解させ、100 mLのイオンクロ  
マトグラフィグレードの水で3回抽出した。その後、有機層を無水硫酸マグネシウム上で  
乾燥させ、濾過した。溶媒をロータリーエバポレータで除去した。黒っぽい固体をドライ  
ボックスに戻し、50 mLのアセトニトリルに溶解させ、50 mLのヘキサンで3回抽出  
して未反応出発  $Ru(III)$  化合物(トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5  
-ヘプタンジオネート)ルテニウム(III))を除去した。その後、アセトニトリル層を4  
の活性化シース上で一晩乾燥させた。溶媒を真空下で除去して収率88%で暗青色固体  
をもたらした。分析は  $[Ru(C_{11}H_{19}O_2)_2(CH_3CN)_2](C_2F_4HSO_3)$  の形成と一致した。観察された組成は、C 46.16%、H 6.23%および N 3  
.62%であった。Nujol mull 法における赤外線スペクトルは、2326  $cm^{-1}$  および 2279  $cm^{-1}$  ( $CH_3CN$  ストレッチ)、1532  $cm^{-1}$ 、1519  $cm^{-1}$  および 1501  $cm^{-1}$  (C=O ストレッチ) および 1226  $cm^{-1}$  (S-O ス  
トレッチ) でストレッチを示している。

【0061】

#### 実施例 2

この実施例は、(N-アセチミドイルアセトアミジネート)ビス(2, 2, 6, 6-テ  
トラメチルヘプタンジオネート)ルテニウム(III)、( $[RuL_2(C_4H_8N_3)]$ )  
の調製を実証している。

【0062】

ドライボックス内で、実施例 1 のように調製された  $[Ru(2, 2, 6, 6-テトラメ  
チルヘプタンジオネート)_2(CH_3CN)_2]TFES$  1.50 g を約 25 mL のアセ  
トニトリルに溶解させた。この溶液にメタノール中のアンモニア溶液(2.0 M 溶液 4 m  
L)を添加した。混合物を室温で4日にわたり攪拌した。この時間の間に、溶液の色は青  
味がかった紫色から赤味がかった紫色に変わった。溶媒を真空下で除去して乾いた赤味が  
かった紫色の固体  $[Ru(C_{11}H_{19}O_2)_2(C_4H_8N_3)]TFES$  をもたらした。Nujol mull 法における赤外線スペクトルは、3437  $cm^{-1}$ 、3264  
 $cm^{-1}$  および 3211  $cm^{-1}$  (N-H ストレッチ)、1654  $cm^{-1}$  (C=N スト  
レッチ)、1583  $cm^{-1}$ 、1530  $cm^{-1}$  および 1499  $cm^{-1}$  (C=O スト  
レッチ) および 1248  $cm^{-1}$  (S-O ストレッチ) でストレッチを示している。25 m  
L のアセトニトリル中のこの生成物 1.00 g にナトリウムメトキシド(0.076 g)  
を粉末として添加した。反応混合物を室温で0.5時間にわたり攪拌した。溶媒を真空下  
で除去して黒っぽい固体をもたらした。この材料をヘキサンで抽出し、「セライト(Ce  
lite)」(登録商標)545を通して濾過して、黄褐色の溶液をもたらした。溶媒の  
除去は、黄褐色の粉末をもたらした。50~100 ミリトルにおいて130~135 °C  
でこの材料を昇華すると、黄色の固体が得られた。分析は  $Ru(C_{11}H_{19}O_2)_2(C_4H_8N_3)$  の形成に一致した。観察された組成は、C 54.96%、H 7.93%およ

び  $N7.14\%$  であった。 $Nujol$  法における赤外線スペクトルは、 $1576\text{ cm}^{-1}$  ( $C=N$  ストレッチ)、 $1540\text{ cm}^{-1}$ 、 $1522\text{ cm}^{-1}$  および  $1490\text{ cm}^{-1}$  ( $C=O$  ストレッチ) でストレッチを示している。

#### 【0063】

#### 実施例 3

この実施例は、 $N,N'$ -ジエチルペンタンジケチメート)ビス(2,2,6,6-テトラメチルヘプタンジオネート)ルテニウム(III)、 $[RuL_2(C_9H_{17}N_2)]$  の調製を実証している。

#### 【0064】

すべての操作を窒素下で真空雰囲気ドライボックス内で行った。実施例 1 で記載されたように調製された  $[Ru(2,2,6,6\text{-テトラメチルヘプタンジオネート})_2(C_3H_3CN)_2]TFES(0.140\text{ g})$  を  $20\text{ mL}$  のスクリュートップバイアル内で約  $10\text{ mL}$  のアセトニトリルに溶解させた。「テフロン(Teflon)」(登録商標)被覆攪拌棒を添加した。エーテル中で遊離配位子と  $t$ -ブチルリチウムの反応によって調製された  $0.0295\text{ g}$  の  $Li(N,N'\text{-ジエチルペンタンジケチミネート})$  (米国特許出願公開第 2005/0227007 号明細書) を乾燥粉末として一度に添加した。数分以内に、溶液の色は青味がかかった紫色から赤色に変わった。混合物を室温で  $0.5$  時間にわたって攪拌した。溶媒を真空下で除去した。残留物をヘキサンで抽出した。濾過により赤色溶液をもたらした。溶媒を真空下で除去して赤色油をもたらした。

10

#### 【0065】

20

#### 実施例 4

この実施例は、(エチルアミノペンタネート)ビス(2,2,6,6-テトラメチルヘプタンジオネート)ルテニウム(III)、 $[Ru(C_{11}H_{19}O_2)_2(C_5H_8NO)]$  の調製を実証している。

#### 【0066】

すべての操作を窒素下で真空雰囲気ドライボックス内で行った。実施例 1 で記載されたように調製された  $[Ru(2,2,6,6\text{-テトラメチルヘプタンジオネート})_2(C_3H_3CN)_2]TFES(0.152\text{ g})$  を  $20\text{ mL}$  のスクリュートップバイアル内で約  $10\text{ mL}$  のアセトニトリルに溶解させた。「テフロン(Teflon)」(登録商標)被覆攪拌棒を添加した。エタノール中で遊離配位子とナトリウムメトキシドの反応によって調製され、その後溶媒を除去された  $0.0252\text{ g}$  の  $Na(3\text{-アミノ-5-ペンタノン})$  を乾燥粉末として一度に添加した。数分以内に、溶液の色は青味がかかった紫色から赤色に変わった。混合物を室温で  $0.5$  時間にわたって攪拌した。溶媒を真空下で除去した。残留物をヘキサンで抽出した。濾過により赤色溶液をもたらした。溶媒を真空下で除去して赤色油をもたらした。

30

#### 【0067】

#### 実施例 5

この実施例は、ビス(アセトニトリル)ビス(アセチルアセトネート)ルテニウム(III)テトラフルオロエタンスルホネート、 $([Ru(acac)_2(C_3H_3CN)_2]TFES)$  の調製を実証している。

40

#### 【0068】

窒素雰囲気下の真空雰囲気ドライボックス内で、トリス(アセチルアセトネート)ルテニウム(III) ( $2.00\text{ g}$ ) を  $50\text{ mL}$  のアセトニトリルに溶解させた。テトラフルオロエタンスルホン酸 ( $1.147\text{ g}$ ) を  $10\text{ mL}$  のアセトニトリルに溶解させ、ルテニウム錯体が入った攪拌されたアセトニトリル溶液に  $5\sim10$  分にわたって分割して添加した。深紫色が直ちに発現した。溶液を室温で  $1$  時間にわたり攪拌した。溶媒の体積を真空下で  $5\sim10\text{ mL}$  に減少させた。暗青色の溶液をドライボックスから除去し、 $100\text{ mL}$  のジクロロメタンに溶解させ、 $100\text{ mL}$  のイオンクロマトグラフィグレードの水で  $3$  回抽出した。その後、有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過した。溶媒をロータリーエバポレータで除去した。黒っぽい固体をドライボックスに戻し、 $50\text{ mL}$  のアセ

50

トニトリルに溶解させ、4 の活性化シープ上で一晚乾燥させた。溶媒を真空下で除去して、暗青色固体をもたらした。分析は、 $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{C}_2\text{F}_4\text{HSO}_3)$  の形成に一致した。観察された組成は、C 34.48%、H 3.22% および N 4.65% であった。Nujol 法における赤外線スペクトルは、 $2323\text{ cm}^{-1}$  および  $2295\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$  ストレッチ)、 $1525\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  ストレッチ)、および  $1224\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{S}-\text{O}$  ストレッチ) でストレッチを示している。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2006/030712

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23C16/455

ADD. C23C16/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C23C

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, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/035858 A2 (RENSSELAER POLYTECH INST [US]; SENKEVICH JOHN J [US]; LU TOH-MING [US]) 29 April 2004 (2004-04-29) paragraphs [0007] - [0009], [0022], [0024], [0027]	1-7
X	US 2004/105934 A1 (CHANG MEI [US] ET AL) 3 June 2004 (2004-06-03) paragraphs [0057], [0059], [0061]; figure 5	1-3, 6, 7
A	US 2002/102818 A1 (SANDHU GURTEJ S [US] ET AL) 1 August 2002 (2002-08-01) paragraphs [0004], [0005], [0027], [0030], [0034]	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 October 2006

Date of mailing of the international search report

08/11/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schuhmacher, Jörg

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/030712

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 2004035858	A2	29-04-2004	AU	2003282836 A1	04-05-2004
US 2004105934	A1	03-06-2004	US	2005220998 A1	06-10-2005
US 2002102818	A1	01-08-2002	US	2006183322 A1	17-08-2006
			US	7094690 B1	22-08-2006



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 7 C 257/14	(2006.01)	C 0 7 C 257/14		
C 0 7 F 15/00	(2006.01)	C 0 7 F 15/00	A	

(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・スキルズブルバード 1 5 0 8

Fターム(参考) 4H006 AA03 AB78

4H050 AA03 AB78 WB13 WB14 WB21

4K030 AA06 AA09 AA10 AA11 AA13 AA17 AA24 BA01 CA02 CA04

CA05 CA07 FA10 HA01 LA15

4M104 BB04 DD22 DD45 DD86 HH05