(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月31日(31.01.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/021836 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 16/18 (2006.01) *H01L 21/28* (2006.01)
C07C 211/40 (2006.01) *H01L 21/285* (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/026261

(22) 国際出願日： 2018年7月12日(12.07.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

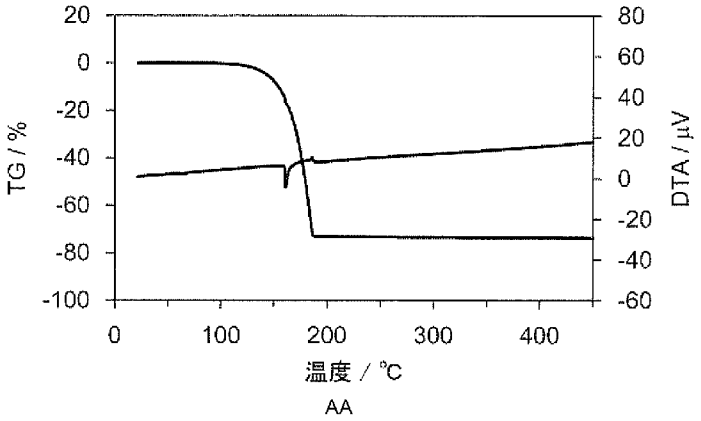
(30) 優先権データ：
特願 2017-143327 2017年7月25日(25.07.2017) JP

(71) 出願人: 田中貴金属工業株式会社 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1006422 東京都千代田区丸の内２丁目７番３号 Tokyo (JP).

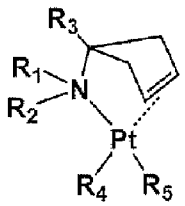
(72) 発明者: 原田 了輔 (HARADA Ryosuke); 〒3004247 茨城県つくば市和台２２番地 田中貴金属工業株式会社 筑波テクニカルセンター内 Ibaraki (JP). 大武 成行 (OOTAKE Shigeyuki); 〒3004247 茨城県つくば市和台２２番地 田中貴金属工業株式会社 筑波テクニカルセンター内 Ibaraki (JP). 重冨 利幸 (SHIGETOMI Toshiyuki); 〒3004247 茨城県つくば市和台２２番地 田中貴金属工業株式会社 筑波テクニカルセンター内 Ibaraki (JP). 鈴木 和治 (SUZUKI Kazuharu); 〒3004247 茨城県つくば

(54) **Title:** VAPOR DEPOSITION RAW MATERIAL COMPRISING ORGANOPLATINUM COMPOUND, AND VAPOR DEPOSITION METHOD USING SAID VAPOR DEPOSITION RAW MATERIAL

(54) 発明の名称： 有機白金化合物からなる気相蒸着用原料及び該気相蒸着用原料を用いた気相蒸着法



AA



AA Temperature

(57) **Abstract:** The present invention relates to a vapor deposition raw material for manufacturing a platinum thin film or a platinum-compound thin film by a vapor deposition method. This vapor deposition raw material comprises an organoplatinum compound represented by the following formula, in which a cyclopentene-amine ligand and an alkyl ligand are coordinated with divalent platinum. The organoplatinum compound applied in the present invention is provided with suitable thermal stability, and can flexibly respond even to severe film formation conditions such as expansion of a film formation area or increasing of throughput. (In the formula, each of R_1, R_2, and R_3 is any one of a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, an alkynyl group, an amino group, an imino

WO 2019/021836 A1

［続葉有］

市和台２２番地 田中貴金属工業株式会社 筑波テクニカルセンター内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人:特許業務法人田中・岡崎アンドアソシエイツ(TANAKA AND OKAZAKI); 〒1130033 東京都文京区本郷３丁目３０番１０号 本郷Ｋ＆Ｋビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

group, a cyano group, and an isocyano group, and are all C4 or lower, and R_4 and R_5 are each a C1-3 alkyl group.)

(57) 要約:本発明は、気相蒸着法により白金薄膜又は白金化合物薄膜を製造するための気相蒸着用原料に関する。この気相蒸着用原料は、次式で示される、２価の白金に、シクロペンテニルアミン配位子とアルキル配位子が配位した有機白金化合物からなるものである。本発明で適用する有機白金化合物は、適度な熱安定性を備え、成膜エリアの広範囲化やハイスループット化等といった厳しい成膜条件にも柔軟に対応できる。 (式中、R_1、R_2、R_3は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、イソシアノ基のいずれか１種であり、且つ、いずれも炭素数４以下である。R_4及びR_5は、それぞれ、炭素数１以上３以下のアルキル基である。)

明　細　書

発明の名称 ：

有機白金化合物からなる気相蒸着用原料及び該気相蒸着用原料を用いた気相蒸着法

技術分野

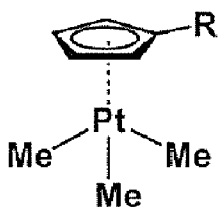
[0001] 本発明は、ＣＶＤ（化学気相蒸着）法、ＡＬＤ（原子層堆積）法等の気相蒸着法により白金薄膜又は白金化合物薄膜を製造するための、有機白金化合物からなる気相蒸着用原料に関する。詳しくは、低温での成膜を可能としつつも適度な熱安定性を有し、効率的な白金薄膜等を形成できる気相蒸着用原料に関する。

背景技術

[0002] 各種半導体素子、半導体デバイスの電極・配線材料として、従来から、白金薄膜又は白金化合物薄膜（以下、白金薄膜等と称する）が適用されている。そして、白金薄膜等の製造にあっては、ＣＶＤ法、ＡＬＤ法等の気相蒸着法が利用されている。

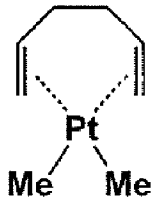
[0003] 気相蒸着法により白金薄膜等を製造する原料としては、従来から多くの有機白金化合物からなるものが知られている。この有機白金化合物としては、例えば、下記の（シクロペンタジエニル）トリメチル白金（ＩＶ））錯体（特許文献１）、（１，５－ヘキサジエン）ジメチル白金（ＩＩ）（特許文献２）等が提案されている。

[0004] [化1]



[0005]

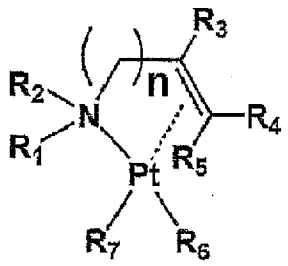
[化2]



[0006] ここで気相蒸着用原料の要求性能としては、一般に、蒸気圧が高く気化特性が良好であることに加えて、低温で成膜可能でありながら適度な熱安定性を有することが挙げられる。上記した２種の有機白金化合物は、この要求性能をバランス良く具備するものではない。即ち、特許文献１の（シクロペンタジエニル）トリメチル白金（ＩＶ）は、良好な気化特性を有するものの、分解温度が高く熱安定性が高過ぎるため低温成膜に不向きの原料である。一方、特許文献２の（１，５－ヘキサジエン）ジメチル白金（ＩＩ）は、分解温度の低減により低温成膜に対応可能であるが、保管時や成膜前の気化段階等において、稀に化合物が分解することがあった。

[0007] そこで、本願出願人は、上記の従来技術に対して、低温での成膜を可能としつつも好適な熱安定性を有し、気化段階等では熱分解し難い気相蒸着用の白金原料として、白金にアルケン－アミン配位子とアルキル配位子が配位する下記の有機白金化合物からなる原料を提案している（特許文献３）。

[0008] [化3]



（式中、ｎは１以上５以下である。R_1～R_5は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、イソシアノ基のいずれか１種であり、且つ、いずれも炭素数４以下である。R_6及びR_7は、それぞれ、炭素数１以上３以下のアルキル基である。）

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平１１－２９２８８９号公報

特許文献2：国際公開第２０１２／１４４４５５号パンフレット

特許文献3：特開２０１６－２１１０４８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上記した本願出願人による有機白金化合物からなる原料は、低温成膜が可能でありながら熱安定性も改良されており、保管時や気化段階等での有機白金化合物の分解も抑制されている。よって、この有機白金化合物からなる原料は、これまでの白金薄膜等に対する要求特性や成膜環境・成膜条件に対して有効に対応することが可能であった。

[0011] しかしながら、半導体デバイス等の製造効率向上のため、成膜条件・成膜環境がよりシビアになりつつある近年においては、上記した有機白金化合物からなる原料でも対応が困難となっている。具体的には、薄膜製造装置における成膜エリアの広範囲化やハイスループット化が要求されており、そのような条件のもとでは、上記従来の原料には、有機白金化合物の不意な分解や、膜厚不足等による成膜不良が発生するおそれがある。

[0012] 本発明は、以上のような背景のもとになされたものであり、気相蒸着用原料の要求特性、即ち、気化特性と熱安定性とのバランスに関して、従来以上に良好な特性を発揮し、低温成膜に対応し得る有機白金化合物を見出すことを目的とする。そして、本発明は、かかる有機白金化合物を適用する最適な気相蒸着用原料を提供する。

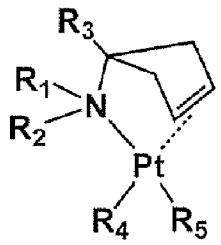
課題を解決するための手段

[0013] 上記課題に関して、成膜エリアの広範囲化やハイスループット化等によって、有機白金化合物の分解や成膜不良が発生するとすれば、それらの成膜条件に対しては、適用される有機白金化合物の熱安定性に不足があることが考

えられる。そこで、本発明者等は、従来の有機白金化合物の構成を考慮しつつ、熱安定性を適切に改善し、低温成膜性及び気化特性とのバランスを良好な有機白金化合物を見出すべく鋭意検討を行った。そして好適な有機白金化合物として、２価の白金に、シクロペンテン－アミン配位子と２つのアルキル配位子が配位する化合物を見出し、本発明に想到した。

[0014] 即ち、本発明は、気相蒸着法により白金薄膜又は白金化合物薄膜を製造するための気相蒸着用原料において、次式で示される、２価の白金に、シクロペンテン－アミン配位子とアルキル配位子が配位した有機白金化合物からなる気相蒸着用原料である。

[0015] [化4]



（式中、R_1、R_2、R_3は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、イソシアノ基のいずれか１種であり、且つ、いずれも炭素数４以下である。R_4及びR_5は、それぞれ、炭素数１以上３以下のアルキル基である。）

[0016] 以下、本発明に係る気相蒸着用原料を構成する有機白金化合物について詳細に説明する。上記のとおり、本発明で適用する有機白金化合物は、白金に対する配位子としてシクロペンテン－アミン配位子とアルキル配位子を適用するものである。この有機白金化合物は、上述した従来の有機白金化合物（特許文献３）のアルケン－アミン配位子における鎖状アルケン配位子を、環状アルケン配位子（シクロペンテン配位子）とすることで熱安定性の最適化を図るものである。

[0017] 本発明で適用されるシクロペンテン－アミン配位子は、特許文献３記載の有機白金化合物で適用されたアルケン－アミン配位子と同じく、１つのアミ

ンと１つの二重結合を有する配位子である。即ち、本発明も、配位子中の２重結合（Ｃ＝Ｃ結合）の数を適正にすることを前提とし、これにより熱安定性と気化特性等とのバランスを好適化している。配位子中の二重結合が減ることで、化合物の熱安定性は向上するが、本発明では特許文献３と同じく、アミンを１つ結合させて二重結合の数が１つの配位子を適用することとした。これは、二重結合のない配位子、例えば、ジアミン配位子を適用すると、化合物の熱安定性が過度に高くなると共に、気化特性が悪化する傾向があることを考慮したからである。

[0018] そして、本発明は、配位子の構成として、環状のアルケン配位子であるシクロペンテンとアミンとからなる配位子（シクロペンテン－アミン配位子）を適用している。本発明者等によれば、鎖状アルケン配位子を環状アルケン配位子とすることで、白金化合物全体の熱安定性を適度に向上させることができる。そして、この場合において低温成膜性や気化特性の悪化は生じない。その結果、本発明に係る有機白金化合物は、低温成膜性と気化特性と熱安定性においてトータルで最適な特性を発揮し得る。これにより、広範囲で白金膜等を成膜する場合等において、有機白金化合物の不測の分解を生じさせることなく安定的な薄膜製造が可能となる。

[0019] 更に、本発明の有機白金化合物では、シクロペンテン－アミン配位子と共にアルキル配位子（R_4、R_5）が白金に配位している。アルキル配位子は構成が簡易な炭化水素基であり、白金化合物の分子量の調整のために有益な配位子である。そして、アルキル配位子は、白金化合物が分解した後、低沸点の炭化水素として放出されるので残留不純物になりにくい。以上のようなメリットから、アルキル配位子は、シクロペンテン－アミン配位子と共に必須の配位子となっている。

[0020] ここで、本発明で適用される有機白金化合物においては、シクロペンテン－アミン配位子及びその誘導体として、所定範囲の置換基（R_1、R_2、R_3）を有することができる。

[0021] シクロペンテン－アミン配位子の窒素部分への置換基R_1及びR_2は、それ

ぞれ、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、イソシアノ基のいずれか１種であり、且つ、いずれも炭素数４以下のものである。置換基R_1及びR_2は、それぞれ、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基のいずれか１種が好ましく、水素、メチル基又はエチル基が特に好ましい。炭素数３以上のアルキル基を適用する場合、構造異性体である直鎖（ｎ－）、分岐鎖（ｉｓｏ－、ｓｅｃ－、ｔｅｒｔ－）のいずれとしてもよいが、好ましくは直鎖のアルキル基である。

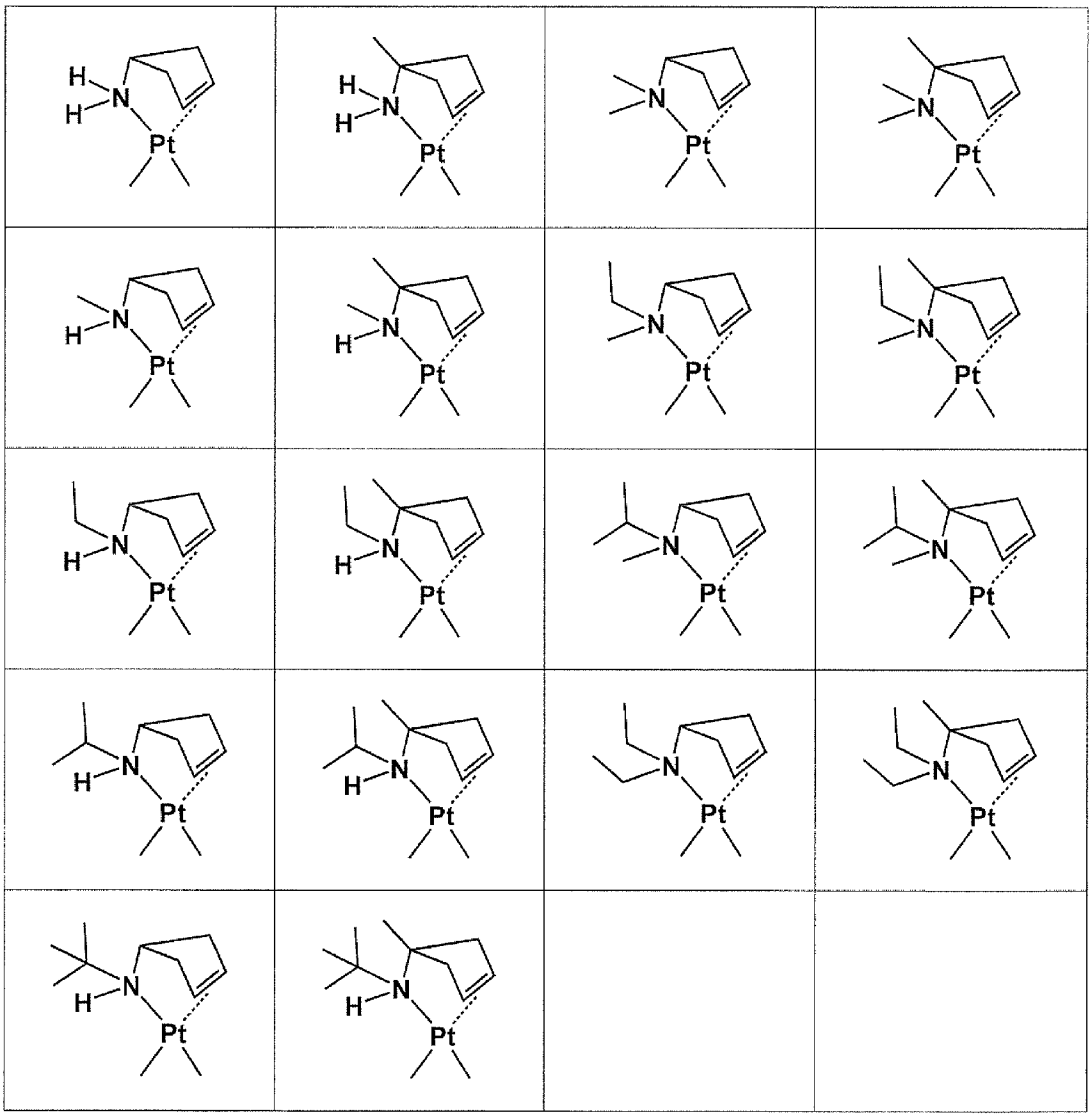
[0022] シクロペンテン－アミン配位子のシクロペンテンへの置換基R_3についても、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、又はイソシアノ基のいずれかであり、且つ、炭素数４以下のものとなる。置換基R_3は、水素原子、メチル基又はエチル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。炭素数３以上のアルキル基を適用する場合、構造異性体である直鎖（ｎ－）、分岐鎖（ｉｓｏ－、ｓｅｃ－、ｔｅｒｔ－）のいずれとしてもよいが、好ましくは直鎖のアルキル基である。

[0023] また、もう一方の配位子であるアルキル配位子R_4及びR_5は、それぞれ、炭素数１以上３以下のアルキル基、すなわち、メチル基、エチル基、プロピル基（ｎ－、ｉｓｏ－）のいずれか１種である。R_4とR_5とは、同じアルキル基であっても良いが、異なるアルキル基でも良い。アルキル基の炭素数増大により白金化合物全体の安定性が減少する傾向にあるため、これらのアルキル配位子の炭素数は３以下とする。R_4、R_5として好ましいのは双方をメチル基とする場合である。メチル基は、錯体分解後に低沸点のメタンになるため、形成される金属薄膜中に不純物を残さずに放出できるからである。

[0024] 尚、以上で説明したシクロペンテン－アミン配位子と２つのアルキル配位子が配位する中心金属である白金は、２価の白金である。有機白金化合物（白金錯体）の多くは２価又は４価の正電荷を持つ白金を中心金属とするものが安定である。本発明者等によれば、合成・精製・保存の各段階における化合物の取り扱性を考慮したとき、適度な安定性を発揮し得るのは２価白金の化合物である。

[0025] 以上説明した本発明に係る気相蒸着用原料について、これを構成する有機白金化合物の構成の具体例を以下に例示列挙する。但し、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0026] [化5]



[0027] 以上説明した本発明の気相蒸着用原料は、適宜の白金塩（白金化合物）を出発原料とし、それにシクロペンテンーアミン化合物を反応させることで製造可能である。白金塩としては、２価白金の有機白金化合物であって、目的となるアルキル配位子（R_4、R_5）が配位したもの好ましく、例えば、（１，５－ヘキサジエン）ジメチル白金（上記化２、特許文献２）等の有機白金化合物が適用できる。

[0028] そして、本発明に係る気相蒸着用原料は、ＣＶＤ法、ＡＬＤ法等の気相蒸着法による白金薄膜等の製造に有用である。この薄膜形成方法は、有機白金化合物からなる原料を気化して反応ガスとし、前記反応ガスを基板表面に導入し、前記有機白金化合物を分解して白金を析出させるものであり、原料として、上記した本発明に係る有機白金化合物を用いるものである。

[0029] 白金形成時の反応雰囲気としては、還元性雰囲気が好ましい。本発明の原料は、特に還元性雰囲気において、良好な低温成膜性を示す傾向がある。また、還元性雰囲気とすると、白金薄膜と共に他の金属薄膜を形成する場合、当該他の金属薄膜の酸化を抑制できるというメリットもある。例えば、白金薄膜はＦＥＴ（電界効果トランジスタ）の立体電極（Ｎｉ－Ｐｔシリサイド電極）への適用が知られている。白金薄膜の成膜条件を還元性雰囲気とすることで、Ｎｉ薄膜の酸化を抑制できる。尚、還元性雰囲気としては、水素又はアンモニアを反応ガスとして導入するのが好ましく、水素が特に好ましい。

[0030] 白金薄膜等の成膜温度、即ち、基板上における有機白金化合物の加熱温度は、１００℃以上３５０℃以下とするのが好ましい。１００℃未満では、成膜反応が進行し難く必要な膜厚が得られ難いためである。また、３５０℃を超えると、基板への影響が懸念されるからである。また、低温成膜という本発明の趣旨を考慮すると、３５０℃を超える成膜温度は好適ではない。

発明の効果

[0031] 以上説明したように、本発明に係る気相蒸着用原料を構成する有機白金化合物は、蒸気圧が高く、低温で白金薄膜の製造が可能であるとともに、適度な熱安定性も兼ね備えている。尚、本発明に係る原料は、ＣＶＤ法やＡＬＤ法等の気相蒸着法に好適である。

図面の簡単な説明

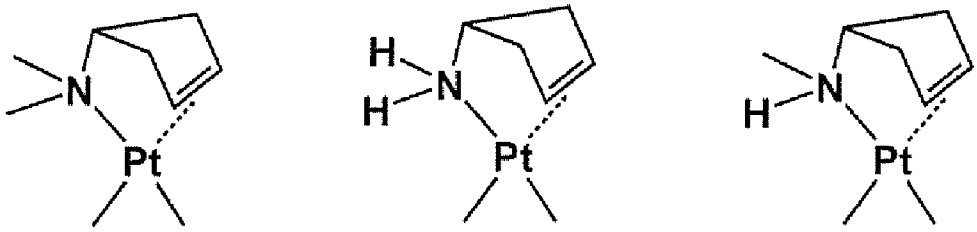
[0032] [図1]実施例１の有機白金化合物のＴＧ－ＤＴＡ曲線。

[図2]実施例１の有機白金化合物を原料として製造した白金薄膜の断面のＳＥＭ写真。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、本発明における最良の実施形態について説明する。本実施形態では、３種類の有機白金化合物（実施例１～実施例３）を合成した。合成した有機白金化合物について物性を評価し、気相蒸着用原料として成膜試験を行った。

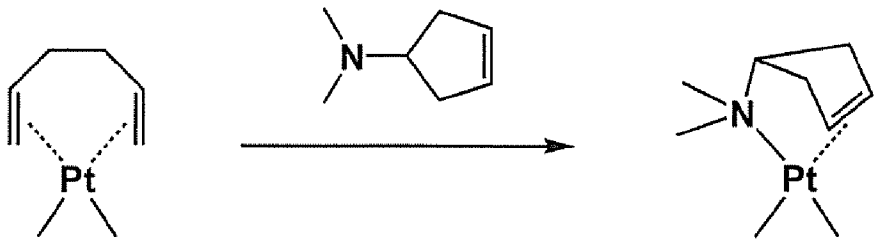
[0034] [化6]



実施例１ 実施例２ 実施例３

[0035] 実施例１：ヘキサン９０ｍｌを入れたフラスコに、Ｎ，Ｎ－ジメチル－３－シクロペンテン－１－アミン１．６２ｇ（１４．６ｍｍｏｌ）、（１，５－ヘキサジエン）ジメチル白金１．７８ｇ（５．８ｍｍｏｌ）の順でそれぞれ加えた後、室温で１６時間攪拌した。反応終了後、濃縮して白色固体を得た。得られた白色固体について昇華精製を行うことで目的物である、（Ｎ，Ｎ－ジメチル－３－シクロペンテン－１－アミン）ジメチル白金１．６８ｇ（５．０ｍｍｏｌ）を得た（収率８６％）。この実施例１の有機白金化合物の合成反応式は、次のとおりである。

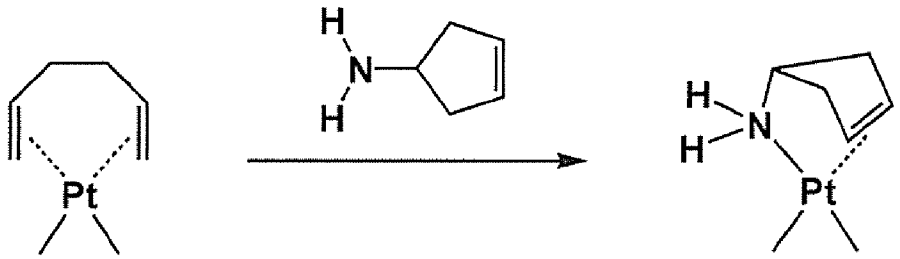
[0036] [化7]



[0037] 実施例２：ヘキサン５０ｍｌを入れたフラスコに、３－シクロペンテン－１

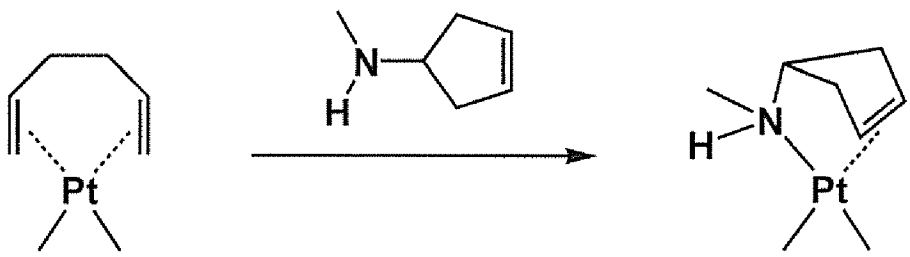
－アミン０．２７ｇ（３．３ｍｍｏｌ）、（１，５－ヘキサジエン）ジメチル白金０．６８ｇ（２．２ｍｍｏｌ）の順でそれぞれ加えた後、室温で３時間攪拌した。反応終了後、濃縮して白色固体を得た。得られた白色固体について昇華精製を行うことで目的物である（３－シクロペンテン－１－アミン）ジメチル白金０．６１ｇ（２．０ｍｍｏｌ）を得た（収率９１％）。この実施例２の有機白金化合物の合成反応式は、次のとおりである。

[0038] [化8]



[0039] 実施例３：ヘキサン３０ｍｌを入れたフラスコに、Ｎ－メチル－３－シクロペンテン－１－アミン０．２１ｇ（２．２ｍｍｏｌ）、（１，５－ヘキサジエン）ジメチル白金０．４５ｇ（１．５ｍｍｏｌ）の順でそれぞれ加えた後、室温で１５時間攪拌した。反応終了後、濃縮して白色固体を得た。得られた白色固体について昇華精製を行うことで目的物であるジメチル（Ｎ－メチル－３－シクロペンテン－１－アミン）白金０．４３ｇ（１．３ｍｍｏｌ）を得た（収率８７％）。この実施例３の有機白金化合物の合成反応式は、次のとおりである。

[0040] [化9]

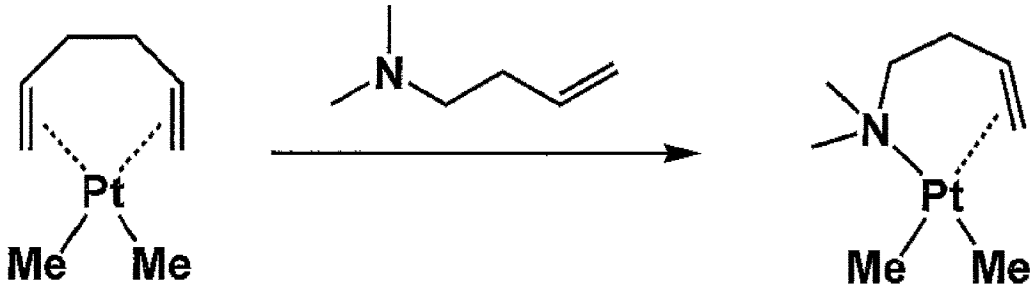


[0041] 比較例：上記各実施例に対する比較例として、従来技術（特許文献３）記載の有機白金化合物であるジメチル（Ｎ，Ｎ－ジメチル－３－ブテン－１－ア

ミン）白金を製造した。

[0042] ヘキサン５０ｍｌを入れたフラスコに、Ｎ，Ｎ－ジメチル－３－ブテン－１－アミン０．７５ｇ（７．５ｍｍｏｌ）、（１，４－ヘキサジエン）ジメチル白金１．５４ｇ（５．０ｍｍｏｌ）の順でそれぞれ加えた後、室温で２０時間攪拌させた。反応終了後、濃縮して白色固体を得た。得られた白色固体について昇華精製を行うことで目的物であるジメチル（Ｎ，Ｎ－ジメチル－３－ブテン－１－アミン）白金１．５５ｇ（４．８ｍｍｏｌ）を得た（収率９６％）。この比較例の有機白金化合物の合成反応式は、次のとおりである。

[0043] [化10]



[0044] 物性評価：実施例１で製造した有機白金化合物（（Ｎ，Ｎ－ジメチル－３－シクロペンテン－１－アミン）ジメチル白金）について、ＴＧ－ＤＴＡによる物性評価を行った。分析は、ＢＲＵＫＥＲ社製ＴＧ－ＤＴＡ２０００ＳＡにて、窒素雰囲気下、有機白金化合物試料（５ｍｇ）を昇温速度５℃／ｍｉｎにて、測定温度範囲の室温～４５０℃加熱した際の試料の熱量及び重量変化を観察した。結果を図１に示す。

[0045] 図１について、ＤＴＡの結果より、実施例１の有機白金化合物は、吸熱ピークより融点が約１５９℃、発熱ピークより分解温度が約１８６℃である。気相蒸着法における原料加熱温度は、一般に１００℃付近の温度が設定されることが多いが、実施例１の有機白金化合物は、かかる原料加熱温度において十分な熱安定性を有することが分かる。また、より高い蒸気圧を得るためには、加熱温度を１０℃～３０℃程度上昇させることが想定されるが、実施

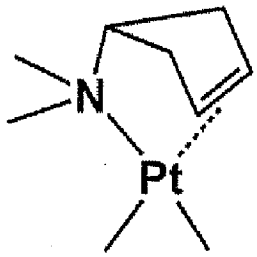
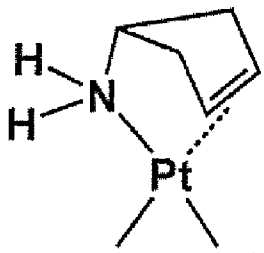
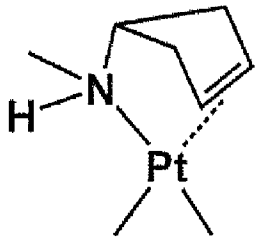
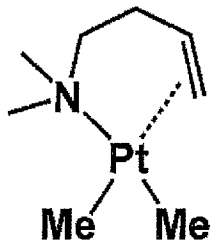
例１の有機白金化合物は、そのような加熱条件にも対応できるといえる。

[0046] また、ＴＧの結果を検討すると、実施例１の有機白金化合物は、分解温度に達した時点で気化がほぼ完了していることがわかる。この白金化合物は、比較的低温で速やかに気化しており気化特性も良好であることが分かる。また、化合物分解により生じる残渣量も比較的多い。この残渣は金属白金と推定される。このＴＧ－ＤＴＡの結果は、実施例１の白金化合物は、比較的低温で気化可能であり、気化と共に分解も速やかに生じることを示し、低温成膜に好適であることも示している。

[0047] そして、実施例２、実施例３、比較例の有機白金化合物についても同様の分析を行った。各実施例のＴＧ－ＤＴＡの結果を表１に示す。

[0048]

[表1]

	有機白金化合物	融点	分解温度
実施例1		159℃	186℃
実施例2		128℃	169℃
実施例3		99℃	184℃
比較例		75℃	150℃

[0049] 実施例２、３の有機白金化合物については、実施例１の化合物よりも融点の低下は見られたものの、分解温度は同等あるいは若干低い程度であった。よって、各実施例の有機白金化合物は、いずれも好適な気化特性と熱安定性を有することが示された。比較例の有機白金化合物は、融点及び分解温度が各実施例と比較して低いことがわかる。よって、各実施例の白金化合物は、

従来技術に対して熱安定性が高いことが確認された。

[0050] 加熱試験による熱安定性評価：

上記のＴＧ－ＤＴＡは、化合物固有の物性（分解温度）を静的に且つ正確に測定する点で優れた分析法である。もっとも、実際の薄膜製造の際の原料加熱操作においては、分解温度未満の加熱であっても長時間加熱により有機化合物に局所的な分解が生じることがある。また、そのような局所的な分解が起点となり、連鎖的な分解が生じることがある。そこで、薄膜製造における原料加熱操作を想定した動的な熱安定性評価を行うこととした。この評価試験は、実施例１と比較例の有機白金化合物を一定時間加熱して化合物分解の有無を判定した。具体的方法としては、実施例１と比較例の有機白金化合物をそれぞれ０．２ｇ採取して試験管に入れ、大気中、１００℃で１時間加熱した。そして、この１時間の加熱後、白金化合物の外観変化の有無を確認した。

[0051] この加熱試験において、実施例１の有機白金化合物には、加熱前後で外観上の変化は見られず白色の固体状態を維持していた。一方、比較例の有機白金化合物には、１時間の加熱後で黒色の固体に変化していた。これは、有機白金化合物の分解（一部分解）を示すものと考えられる。今回の加熱試験における加熱温度（１００℃）は、双方の有機白金化合物にとって分解温度未満の温度である。実施例１では、化合物の分解は全く見られなかったが、比較例では分解が生じていた。これは、比較例の有機白金化合物は、分解温度未満の温度であっても、長時間の加熱によって分解する可能性があること、即ち、熱安定性に乏しいことを示している。

[0052] 本発明の課題である広範囲成膜や高スループット成膜等の成膜条件に対応するためには、蒸気圧の高い有機白金化合物原料が要求される。これは、所望の蒸気圧を示す温度まで加熱可能な、熱安定性の高い有機白金化合物の適用を意味する。上記加熱試験の結果から、実施例の有機白金化合物は、比較例と対比して熱安定性が高いことが確認された。つまり、実施例の有機白金化合物は、比較例よりも熱安定性と気化特性とのバランスが良好であるとい

える。そして、実施例の有機白金化合物は、広範囲成膜や高スループット成膜にも好適に対応できる。

[0053] 成膜試験：次に、実施例１で製造した有機白金化合物（（Ｎ，Ｎ－ジメチル－３－シクロペンテン－１－アミン）ジメチル白金）を原料化合物とし、ＣＶＤ法にて白金薄膜の成膜試験を行った。この成膜試験では、成膜装置としては、ホットウォールタイプの熱ＣＶＤ装置を用いた。反応ガスとして水素をマスフローコントローラーにより一定流量で流した。成膜条件は、次の通りである。

[0054] 基板：SiO_2、Ｓｉ

基板寸法：１５ｍｍ×１５ｍｍ

成膜温度１７５℃

試料温度：１００℃

成膜圧力：５ｔｏｒｒ

反応ガス（水素）流量：１００ｓｃｃｍ

成膜時間：１２０ｍｉｎ

[0055] この成膜試験の結果、いずれの基板（SiO_2、Ｓｉ）に対しても白金薄膜を成膜できることが確認された。膜厚及び比抵抗を測定したところ、SiO_2基板に対しては、Ｐｔ膜厚１８ｎｍであり、Ｓｉ基板に対しては、Ｐｔ膜厚１３ｎｍであり、いずれも十分な膜厚での白金薄膜が形成された。また、各薄膜の比抵抗を測定したところ、それぞれ、３６μΩ・ｃｍ、４０μΩ・ｃｍと良好な値であった。

[0056] 図２は、本実施形態で形成した白金薄膜断面のＳＥＭ写真である。本実施形態で形成した薄膜は、いずれも均一な膜厚であり、表面の平滑性も良好であった。この成膜試験の結果から、実施例の有機白金化合物は、気相蒸着用の原料化合物として、好適な気化特性と熱安定性を有し、低温成膜に有用であることが確認された。

産業上の利用可能性

[0057] 本発明に係る気相蒸着用原料は、蒸気圧が高く、低温で高精度の白金薄膜

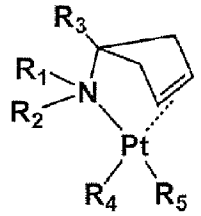
等を形成できるとともに、適度な熱安定性も有し、取扱い性に優れる。本発明は、各種半導体素子、半導体デバイスの電極・配線材料の形成に有用である。特に、立体構造への成膜にも有効であり、電界効果トランジスタの３次元構造を有する立体電極（立体型Ｎｉ－Ｐｔシリサイド電）等の形成も適用できる。

請求の範囲

[請求項1] 気相蒸着法により白金薄膜又は白金化合物薄膜を製造するための気相蒸着用原料において、

次式で示される、２価の白金に、シクロペンテン－アミン配位子とアルキル配位子が配位した有機白金化合物からなる気相蒸着用原料。

[化1]



（式中、R_1、R_2、R_3は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、イソシアノ基のいずれか１種であり、且つ、いずれも炭素数４以下である。R_4及びR_5は、それぞれ、炭素数１以上３以下のアルキル基である。）

[請求項2] R_1、R_2は、それぞれ、水素、メチル基又はエチル基のいずれかである請求項１に記載の気相蒸着用原料。

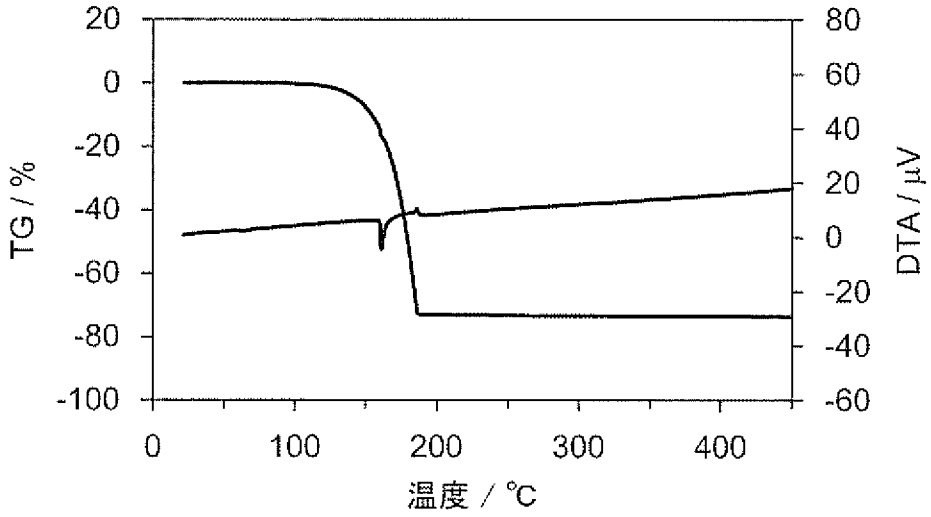
[請求項3] R_3は、水素である請求項１又は請求項２に記載の気相蒸着用原料。

[請求項4] R_4及びR_5は、いずれもメチル基である請求項１～請求項３のいずれかに記載の気相蒸着用原料。

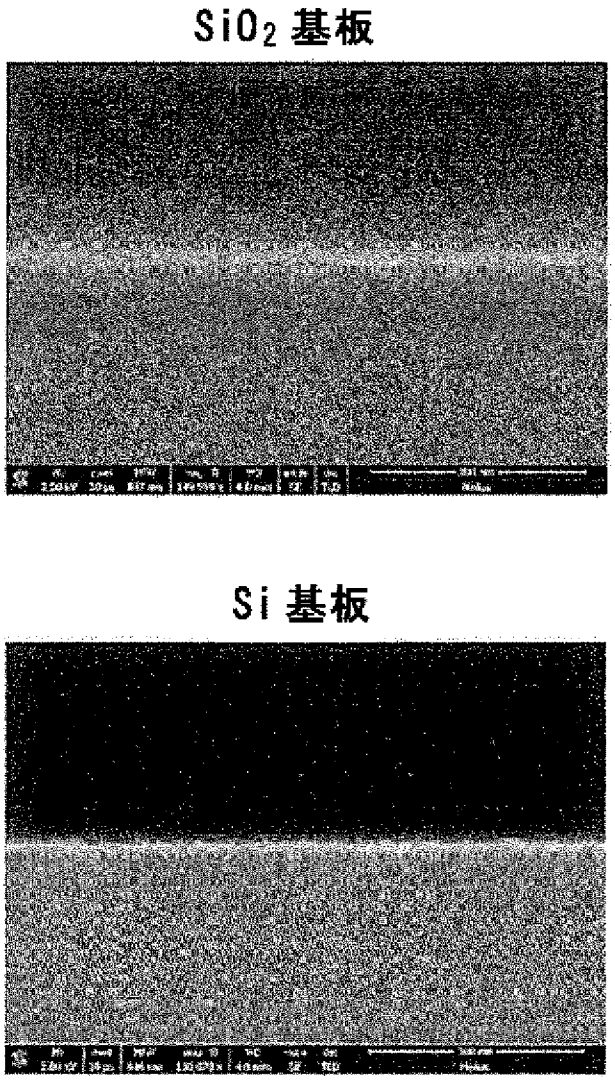
[請求項5] 有機白金化合物からなる原料を気化して原料ガスとし、前記原料ガスを基板表面に導入しつつ加熱する白金薄膜又は白金化合物薄膜の気相蒸着法において、

前記原料として請求項１～請求項４のいずれかに記載された気相蒸着用原料を用いる気相蒸着法。

[図1]


20
0
-20
-40
-60
-80
-100
TG / %
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
DTA / μV
0
100
200
300
400
温度 / ℃

[図2]


SiO2 基板
Si 基板

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/026261

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C23C16/18(2006.01)i, C07C211/40(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i
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)
Int.Cl. C23C16/00-16/56, C07F15/00, C07C211/40, H01L21/205, H01L21/28-21/288, H01L21/365

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/052672 A2 (L'AIR LIQUIDE-SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE) 14 May 2010, entire specification & US 2010/0119406 A1 & TW 201024312 A	1-5
A	WO 2013/054863 A1 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) 18 April 2013, entire specification & JP 2013-87065 A & US 2015/0030772 A1, entire specification & EP 2752420 A1 & CN 103874705 A & KR 10-2014-0070591 A & TW 201331405 A	1-5

☒ 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 application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 August 2018 (03.08.2018)	11 September 2018 (11.09.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/026261

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/144455 A1 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) 26 October 2012, entire specification & US 8911827 B2, entire specification & EP 2700646 A1 & CN 103492399 A & KR 10-2013-0138845 A & TW 201311922 A	1-5
A	JP 2016-211048 A (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) 15 December 2016, entire specification & US 2018/0066357 A1, entire specification & WO 2016/181915 A1 & EP 3296425 A1 & TW 201708182 A & KR 10-2017-0122822 A & CN 107532294 A	1-5
A	JP 11-292889 A (KOJUNDO CHEMICAL LAB. CO., LTD.) 26 October 1999, entire specification & US 5929267 A, entire specification	1-5
A	JP 2001-504159 A (ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC.) 27 March 2001, entire specification & US 6162712 A, entire specification & WO 1998/000432 A1 & EP 920435 A1 & KR 10-2000-0022525 A	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２６２６１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C16/18(2006.01)i, C07C211/40(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C16/00-16/56, C07F15/00, C07C211/40, H01L21/205, H01L21/28-21/288, H01L21/365

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2010/052672 A2 (L'AIR LIQUIDE-SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE) 2010.05.14, 明細書全文 & US 2010/0119406 A1 & TW 201024312 A	1-5
A	WO 2013/054863 A1 (田中貴金属工業株式会社) 2013.04.18, 明細書全文 & JP 2013-87065 A & US 2015/0030772 A1, 明細書全文 & EP 2752420 A1 & CN 103874705 A & KR 10-2014-0070591 A & TW 201331405 A	1-5

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０３．０８．２０１８	１１．０９．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　３４４３
末松　佳記
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2012/144455 A1 (田中貴金属工業株式会社) 2012.10.26, 明細書全文 & US 8911827 B2, 明細書全文 & EP 2700646 A1 & CN 103492399 A & KR 10-2013-0138845 A & TW 201311922 A	1-5
A	JP 2016-211048 A (田中貴金属工業株式会社) 2016.12.15, 明細書全文 & US 2018/0066357 A1, 明細書全文 & WO 2016/181915 A1 & EP 3296425 A1 & TW 201708182 A & KR 10-2017-0122822 A & CN 107532294 A	1-5
A	JP 11-292889 A (株式会社高純度化学研究所) 1999.10.26, 明細書全文 & US 5929267 A, 明細書全文	1-5
A	JP 2001-504159 A (アドバンスド　テクノロジー　マテリアルズ, インク．) 2001.03.27, 明細書全文 & US 6162712 A, 明細書全文 & WO 1998/000432 A1 & EP 920435 A1 & KR 10-2000-0022525 A	1-5