I762168

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I762168 B**

(45)公告日： 中華民國 111 (2022) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：110103163 (22)申請日： 中華民國 110 (2021) 年 01 月 28 日

(51)Int. Cl.： ***C07F15/00 (2006.01)*** ***C23C16/18 (2006.01)***

C23C16/455 (2006.01)

(30)優先權：2020/01/31 日本 2020-014865

(71)申請人：日商田中貴金屬工業股份有限公司 (日本) TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K. (JP)
日本

(72)發明人：原田了輔 HARADA, RYOSUKE (JP) ；津川智広 TSUGAWA, TOMOHIRO (JP) ；大武成行 OOTAKE, SHIGEYUKI (JP) ；李承俊 LEE, SEUNG-JOON (KR) ；小次洋平 KOTSUGI, YOHEI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW	200819459A	TW	200951241A1
JP	2010-534769A	WO	2019/088722A1

審查人員：潘煒琳

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：11 共 66 頁

(54)名稱

包含有機釕化合物之化學蒸鍍用原料及使用該化學蒸鍍用原料之化學蒸鍍法

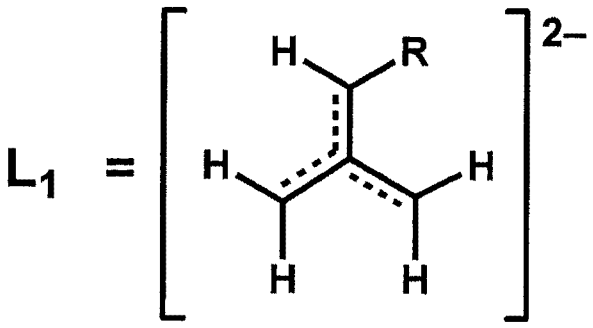
(57)摘要

本發明係關於化學蒸鍍法用之有機釕化合物原料。有機釕化合物，係以三亞甲基甲烷系配位子(L_1)，及 2 個羰基配位子與配位子 X 配位於 2 價釕而得之下述化 1 式表示。化 1 中，三亞甲基甲烷系配位子(L_1)係以下述化 2 式表示。又，配位子 X 為異腈配位子、吡啶配位子、胺配位子、咪唑配位子、嗒嗪配位子、嘧啶配位子、吡嗪配位子的任一者。

【化 1】

$$RuL_1(CO)_2X$$

【化２】



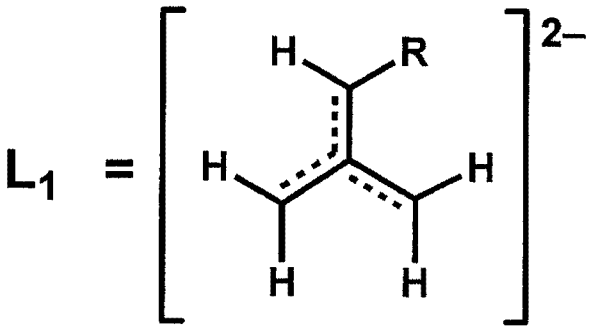
(上述式中，配位子 L_1 之取代基 R，為氫，或特定碳數之烷基、環狀烷基、烯基、炔基、胺基的任一者)。

An organoruthenium compound raw material for chemical deposition method, and a resultant organoruthenium compound is shown by the following Chemical Formula 1 in which a trimethylenemethane ligand (L_1), two carbonyl ligands and a ligand X are coordinated to a divalent ruthenium. In Chemical Formula 1, the trimethylenemethane-based ligand (L_1) is shown in Chemical Formula 2 below. Further, the ligand X is any one of an isocyanide ligand, a pyridine ligand, an amine ligand, an imidazole ligand, a pyridazine ligand, a pyrimidine ligand, and a pyrazine ligand. While having basic characteristics as a raw material for chemical vapor deposition, the organoruthenium compound has an appropriate thermal stability, and is capable of forming a film with hydrogen gas.

[Chemical Formula 1]

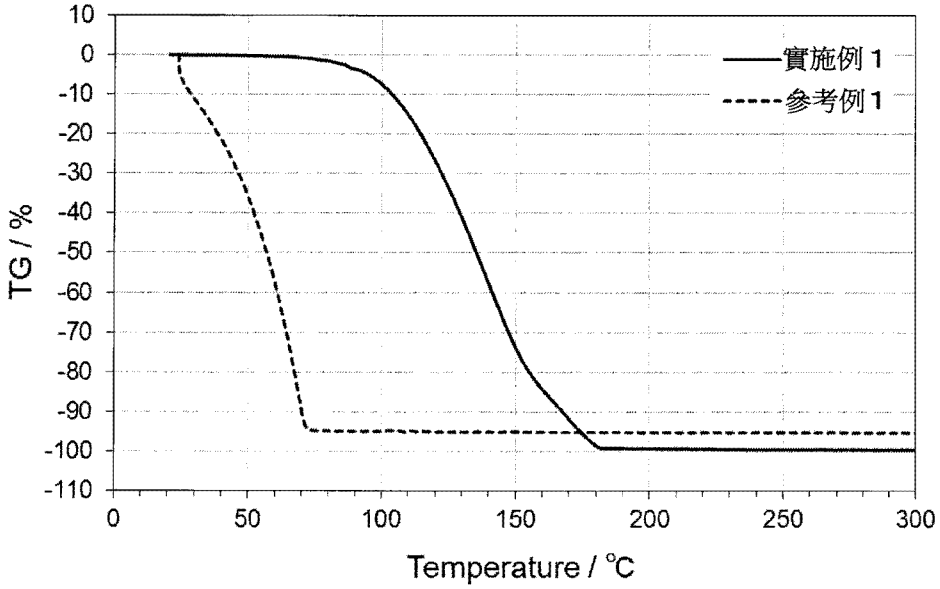


[Chemical Formula 2]



(In the above formulae, the substituent R of the ligand L_1 is either hydrogen or an alkyl group, a cyclic alkyl group, an alkenyl group, an alkynyl group, or an amino group, each of which has a predetermined carbon number.

指定代表圖：


10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
TG / %
0
50
100
150
200
250
300
Temperature / ℃
實施例 1
參考例 1

【圖 6】

公告本

I762168

【發明摘要】

【中文發明名稱】

包含有機釕化合物之化學蒸鍍用原料及使用該化學蒸鍍用原料之化學蒸鍍法

【英文發明名稱】

CHEMICAL VAPOR DEPOSITION RAW MATERIAL INCLUDING ORGANORUTHENIUM COMPOUND AND CHEMICAL DEPOSITION METHOD USING THE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION RAW MATERIAL

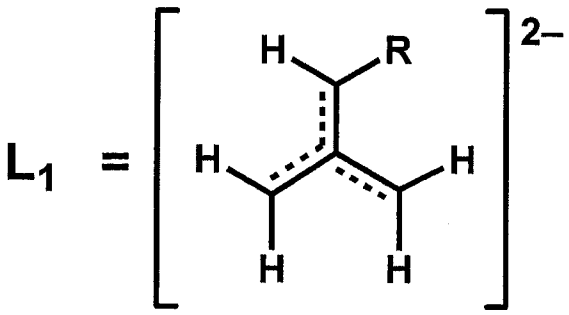
【中文】

本發明係關於化學蒸鍍法用之有機釕化合物原料。有機釕化合物，係以三亞甲基甲烷系配位子(L_1)，及2個羰基配位子與配位子X配位於2價釕而得之下述化1式表示。化1中，三亞甲基甲烷系配位子(L_1)係以下述化2式表示。又，配位子X為異腈配位子、吡啶配位子、胺配位子、咪唑配位子、嗒嗪配位子、嘧啶配位子、吡嗪配位子的任一者。

【化１】

$$RuL_1(CO)_2X$$

【化２】



(上述式中，配位子L_1之取代基R，為氫，或特定碳數之烷基、環狀烷基、烯基、炔基、胺基的任一者)。

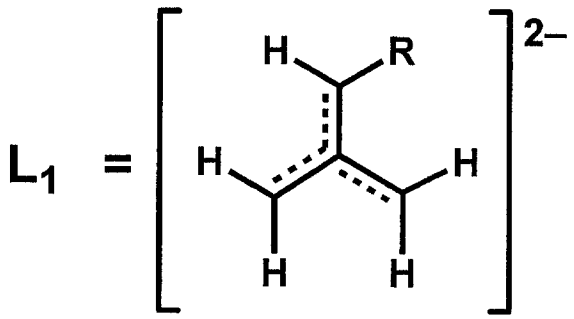
【英文】

An organoruthenium compound raw material for chemical deposition method, and a resultant organoruthenium compound is shown by the following Chemical Formula 1 in which a trimethylenemethane ligand (L_1), two carbonyl ligands and a ligand X are coordinated to a divalent ruthenium. In Chemical Formula 1, the trimethylenemethane-based ligand (L_1) is shown in Chemical Formula 2 below. Further, the ligand X is any one of an isocyanide ligand, a pyridine ligand, an amine ligand, an imidazole ligand, a pyridazine ligand, a pyrimidine ligand, and a pyrazine ligand. While having basic characteristics as a raw material for chemical vapor deposition, the organoruthenium compound has an appropriate thermal stability, and is capable of forming a film with hydrogen gas.

[Chemical Formula 1]

$$RuL_1(CO)_2X$$

[Chemical Formula 2]



(In the above formulae, the substituent R of the ligand L_1 is either hydrogen or an alkyl group, a cyclic alkyl group, an alkenyl group, an alkynyl group, or an amino group, each of which has a predetermined carbon number.

【指定代表圖】第(6)圖。
【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

包含有機釕化合物之化學蒸鍍用原料及使用該化學蒸鍍用原料之化學蒸鍍法

【英文發明名稱】

CHEMICAL VAPOR DEPOSITION RAW MATERIAL INCLUDING ORGANORUTHENIUM COMPOUND AND CHEMICAL DEPOSITION METHOD USING THE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION RAW MATERIAL

【技術領域】

【0001】本發明係關於用以藉由化學蒸鍍法(化學氣相蒸鍍法(CVD法)、原子層蒸鍍法(ALD法))來製造釕薄膜或釕化合物薄膜之含有有機釕化合物之化學蒸鍍用原料。詳而言之係關於分解溫度低，具有適度的熱安定性之化學蒸鍍用原料。

【先前技術】

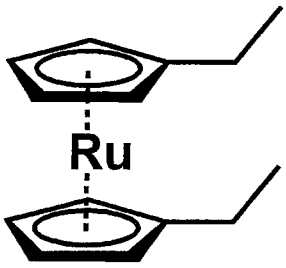
【0002】作為DRAM、FERAM等半導體裝置之配線/電極材料，係使用含有釕或釕化合物之薄膜。作為此等薄膜之製造法，係應用如CVD法(化學氣相蒸鍍法)、ALD法(原子層沉積法)之化學蒸鍍法。作為如此的化學蒸鍍法所使用之原料(前驅物)，自以往已知有多種之有機釕化合

物。

【0003】作為化學蒸鍍用原料之有機釕化合物，例如於專利文獻1中揭示了環狀二烯基的環戊二烯基或其衍生物所配位之化1所示的雙(乙基環戊二烯基)釕(II)。該有機釕化合物，自較早起即已知係作為化學蒸鍍用之原料化合物。

【0004】

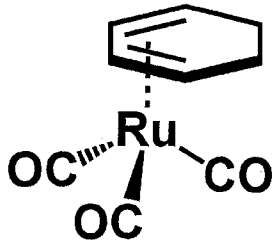
【化1】



【0005】又，以環己二烯基與羰基為配位子之化2之(1,3-環己二烯)三羰基釕亦有用為作為化學蒸鍍用原料之有機釕化合物(專利文獻3、非專利文獻1)。

【0006】

【化2】

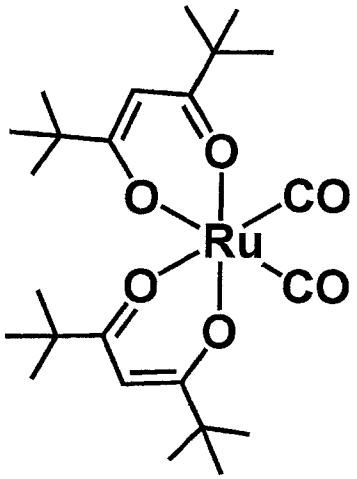


【0007】進一步地，應用β-二酮配位子作為配位於釕

之配位子之有機釕化合物亦為有用。例如，專利文獻2中，亦已知有四甲基庚二酸與羰基所配位之化3所示的二羰基-雙(四甲基庚二酸)釕或3個乙醯丙酮作為β-二酮配位子進行配位之化4所示的參(乙醯丙酮)釕。又，專利文獻4中揭示化5所示的二羰基-雙(5-甲基-2,4-己二酮)釕。

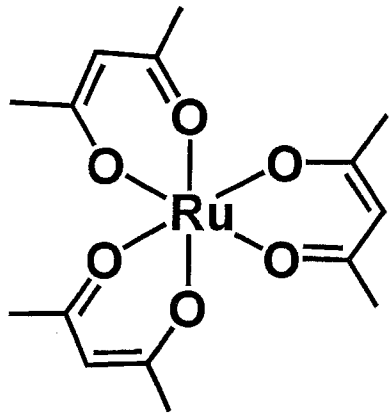
【0008】

【化3】



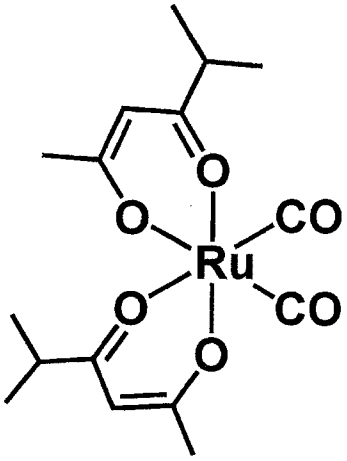
【0009】

【化4】



【0010】

【化５】



[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0011】

[專利文獻1]日本特開2000-281694號公報

[專利文獻2]美國專利第6303809號公報

[專利文獻3]美國專利第5962716號公報

[專利文獻4]日本特開2012-006858號公報

[非專利文獻]

【0012】

[非專利文獻1]Materials Research Society Symposium B-materials, Processes, Intergration and Reliability in Advanced Interconnects formicro- and Nanoelectronics, 2007, 990. 0990-B08-01

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0013】對於化學蒸鍍用之有機釕化合物所要求的特性，至今為止係以如釕薄膜可否形成、效率性或作為原料之操作性之於薄膜形成中基本的特性為主體。化學蒸鍍法，係為使原料化合物氣化而成為原料氣體，將其對基板輸送，於基板上分解而形成薄膜的方法。該製程中，原料化合物之迅速的氣化為必要，因此容易氣化，具有成為原料氣體之蒸氣壓高的氣化特性之化合物被視為適宜。

【0014】但是，伴隨各種半導體裝置中之電極/配線之高密度化或高精細化，對作為化學蒸鍍用原料之有機釕化合物所要求的特性亦變得多樣。

【0015】作為該要求特性所列舉者之一，為可於成膜步驟中使用之反應氣體的應用範圍之擴充。有機釕化合物，由於因加熱而會分解，故本身單獨亦可使釕析出。惟為了於適切的成膜溫度將化合物分解而確保成膜速度，一般而言係導入反應氣體與原料一起。而作為該反應氣體，多使用氧。但是，於次世代之半導體裝置中，係要求薄膜及其基底之基板的抗氧化。為了防止於以化學蒸鍍法成膜時薄膜或基板氧化，較佳使用氫等之還原性氣體作為反應氣體。換言之，基於氫等之還原性氣體，具有高反應性之有機釕化合物亦受到需求。

【0016】上述以往之有機釕化合物，雖滿足基本的要求特性，但對關於反應氣體之應用範圍的擴充或熱安定性之要求的對應係困難的。例如化1之有機釕化合物，蒸氣壓高，此外於常溫為液體狀態故操作性亦優，基於至今為

止的成膜條件，為具備有用性之有機釕化合物。但是，該有機釕化合物必需使用氧作為反應氣體，無法回應基板之抗氧化要求。

【0017】上述化2之有機釕化合物，為高蒸氣壓之化合物，因此基於以往之成膜條件係適合的化合物。而且該有機釕化合物亦可使用氫氣作為反應氣體。但是，該有機釕化合物的情況，與氫氣之反應性不充分，亦有熱安定性之問題。熱安定性低的化合物，於基板表面以外會產生化合物之分解，難以將原料安定地供給，良率不佳，操作性亦不良。因此，適度高的熱安定性之有機釕化合物係受到需求。

【0018】就上述化3、化4及化5之有機釕化合物而言，反應氣體之選項係比較廣泛，氫氣亦算是能夠使用。惟，此等之有機釕化合物，於配位子的β-二酮配位子之結構中包含氧原子，該氧原子係直接配位於金屬原子之釕。氧原子直接配位於釕原子之有機釕化合物的情況，與反應氣體之氫的反應性不充分，其氧原子可能混入釕薄膜中。使用氧作為反應氣體時，氧亦可能混入釕薄膜中。關於氧混入釕薄膜中，專利文獻2中亦有提及，其揭示釕薄膜中包含3%左右的氧。混入於釕薄膜中之氧，有比電阻之增加等對電極材料特性造成影響的情況。進一步地，此等之有機釕化合物，實際上而言與氫氣之反應性並非充分，因此就基於氫氣之有效率性的成膜而言並不適合。因此，以化3、化4及化5之有機釕化合物之成膜，亦多使用氧氣。

【0019】如以上所述，至今為止的包含有機釕化合物之化學蒸鍍用原料，對於多樣化之要求特性不一定有辦法對應。因而本發明提供在重視氣化特性或操作性等之作為化學蒸鍍用原料的基本特性的同時，對氫氣等還原性氣體亦具有適合的反應性，並且具有適切之熱安定性的有機釕化合物。

[用以解決課題之手段]

【0020】解決上述課題之本發明，為於用以藉由化學蒸鍍法製造釕薄膜或釕化合物薄膜之化學蒸鍍用原料中，包含三亞甲基甲烷系配位子(L_1)及2個羰基配位子與配位子X配位於2價釕而得之下述化1式表示之有機釕化合物的化學蒸鍍用原料。

【0021】

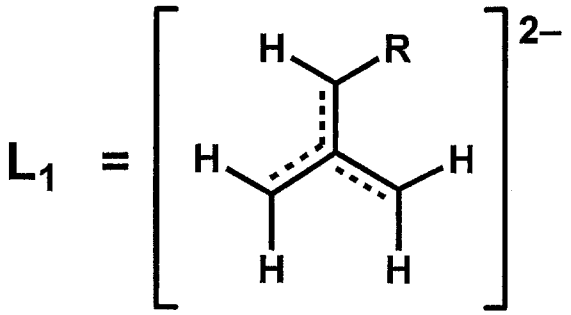
【化6】

$$RuL_1(CO)_2X$$

上述化1中，三亞甲基甲烷系配位子(L_1)係以下述化2式表示。又，配位子X，為下述化3~化5式表示之異腈(isocyanide)配位子(L_2)、吡啶配位子(L_3)、胺配位子(L_4)、咪唑配位子(L_5)、嗒嗪配位子(L_6)、嘧啶配位子(L_7)、吡嗪配位子(L_8)的任一者。

【0022】

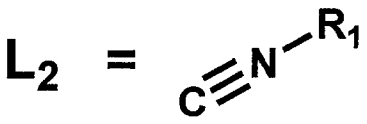
【化7】



(上述式中，配位子L_1之取代基R，為氫、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數3以上9以下之環狀烷基、碳數2以上8以下之直鏈或分支鏈之烯基、碳數2以上8以下之直鏈或分支鏈之炔基、碳數2以上8以下之直鏈或分支鏈之胺基、碳數6以上9以下之芳基的任一者)。

【0023】

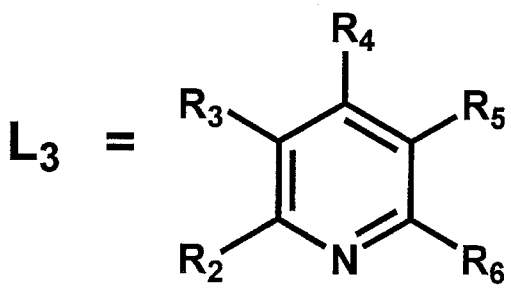
【化8】



(上述式中，配位子L_2之取代基R_1，為氫、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之烷基，或碳數3以上9以下之環狀烷基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之胺基、碳數6以上9以下之芳基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之硝基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之氟烷基的任一者)。

【0024】

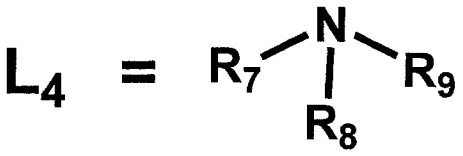
【化９】



(上述式中，配位子L_3之取代基R_2~R_6，係分別為氫、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基或氟烷基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、氟基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之硝基的任一者)。

【0025】

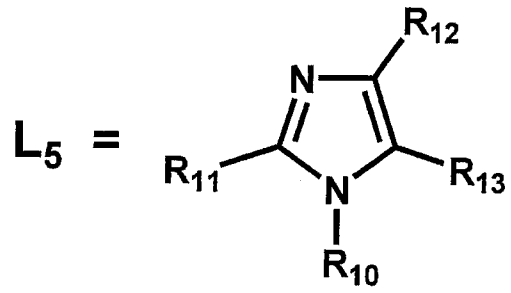
【化１０】



(上述式中，配位子L_4之取代基R_7~R_9，係分別為碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基)。

【0026】

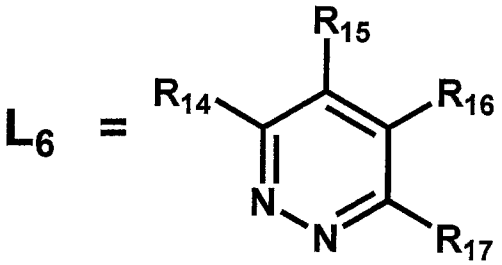
【化１１】



(上述式中，配位子L_5之取代基R_{10}，為氫、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數3以上8以下之環狀烷基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之氟烷基的任一者。取代基R_{11}~R_{13}，係分別為氫、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之胺基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之硝基、氟基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氟烷基的任一者)。

【0027】

【化１２】

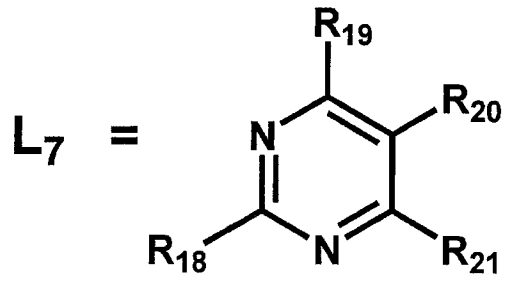


(上述式中，配位子L_6之取代基R_{14}~R_{17}，係分別為氫、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數1以上5

以下之直鏈或分支鏈之氟烷基、氟基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之硝基的任一者)。

【0028】

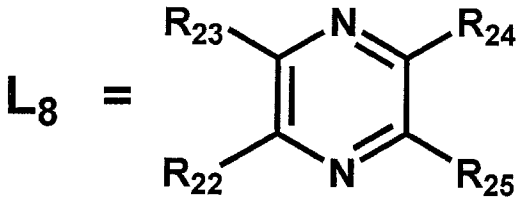
【化13】



(上述式中,配位子L_7之取代基R_{18}~R_{21},係分別為氫、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氟烷基、氟基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之硝基的任一者)。

【0029】

【化14】



(上述式中,配位子L_8之取代基R_{22}~R_{25},係分別為

氫、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氟烷基、氟基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之硝基的任一者)。

【0030】構成本發明之化學蒸鍍用原料的有機釕化合物，藉由(1)應用三亞甲基甲烷系配位子(L_1)作為配位子，及(2)應用2個羰基配位子與配位子X(L_2、L_3、L_4、L_5、L_6、L_7、L_8)之組合的2個特徵，解決上述課題。以下，詳細說明此等特徵。

【0031】

(1)三亞甲基甲烷系配位子之應用

本發明中，三亞甲基甲烷系配位子，係指包含三亞甲基甲烷(η^4-亞甲基-1,3-丙烷二基)之配位子，及包含對三亞甲基甲烷導入取代基而得的三亞甲基甲烷衍生物之配位子(化7)。相對於以往的化學蒸鍍用之有機釕化合物之配位子而言，三亞甲基甲烷系配位子具有如以下之優點。

【0032】作為三亞甲基甲烷系配位子之基礎的三亞甲基甲烷，為包含碳與氫之碳骨架少的三牙配位子。因此，該配位子，不含對釕薄膜而言可成為雜質之元素。特別是三亞甲基甲烷系配位子，與β-二酮配位子不同地，不含可直接配位於釕之氧原子。此外，如後所述，由於與氫氣之反應性良好，故不易產生氧對釕薄膜之混入或基底基板之氧化。依照本發明，可抑制氧對被膜之混入或基板之氧

化，使高品質之釕薄膜成膜。

【0033】又，三亞甲基甲烷系配位子，為配位於2價釕之配位子。相對於此，上述化2之己二烯等之配位子，為配位於0價釕之配位子。此處，藉由2價釕所構成的錯合物，與以0價釕所構成的錯合物進行對比時，與配位子之結合力有變高的傾向。因此，本發明之有機釕化合物，為熱安定性適度地高的化合物。

【0034】此外，包含高原子價(2價)之釕的有機釕化合物，與氫氣之反應性較先前技術更為提高。因而，本發明之有機釕化合物，可應用氫等之還原性氣體作為反應氣體。

【0035】本發明之有機釕化合物，藉由獲得如以上之錯合物的結構性優點及氫等還原性環境中的高反應性，而解決基板及釕薄膜之品質的問題。而藉由確保適度的熱安定性，可進行無損失之有效率的成膜。

【0036】進一步地，本發明之有機釕化合物，前提性地對化學蒸鍍用原料所要求之特性即高蒸氣壓亦為良好。有機釕化合物之蒸氣壓，有對應於配位子之分子量的傾向。三亞甲基甲烷系配位子，為碳骨架少的低分子量之配位子。因此，配合後述羰基配位子亦為低分子量一事，可得到蒸氣壓高，容易氣化之有機釕化合物。

【0037】如以上所述，藉由應用三亞甲基甲烷系配位子，可獲得對氫氣之反應性，並且作為化學蒸鍍用原料之構成要素發揮較佳的各特性。

【0038】本發明中，作為三亞甲基甲烷系配位子，除了三亞甲基甲烷以外可應用三亞甲基甲烷衍生物。對三亞甲基甲烷導入取代基，係因為藉由對錯合物結構賦予非對稱性，有可適度地調整熔點之降低或分解溫度及氣化特性的可能性之故。藉由熔點降低，可成為於常溫為液體狀態之化學蒸鍍用原料。此外，係有可適度地調整分解溫度而得到適切的熱安定性，可藉由氣化特性之調整，進行有效率的成膜的情況。亦即，藉由應用三亞甲基甲烷衍生物，係有發揮作為化學蒸鍍材料之更佳之操作性，與用以進行安定且有效率的成膜之熱安定性的情況。

【0039】本發明中，應用三亞甲基甲烷衍生物作為三亞甲基甲烷系配位子時，其取代基R，為碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數3以上9以下之環狀烷基、碳數2以上8以下之直鏈或分支鏈之烯基、碳數2以上8以下之直鏈或分支鏈之炔基、碳數2以上8以下之直鏈或分支鏈之胺基、碳數6以上9以下之芳基的任一者。更佳為碳數2以上4以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數5以上8以下之環狀烷基、碳數3以上5以下之直鏈或分支鏈之烯基、碳數3以上5以下之直鏈或分支鏈之炔基、碳數3以上5以下之直鏈或分支鏈之胺基、碳數6以上8以下之芳基的任一者。

【0040】就取代基R而言，限定為以碳與氫為主體之上述烴基，係為了將對於釕薄膜而言不佳的氧等元素由化合物之構成元素排除。又，限制取代基R之烴基的碳數，係為了在考慮有機釕化合物之熱安定性的同時實現氣化特

性之最佳化。

【0041】三亞甲基甲烷系配位子之取代基R，具體而言，係甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基(2-methylpropyl)、sec-丁基(1-methylpropyl)、tert-丁基(1,1-dimethylethyl)、n-戊基、異戊基(3-methylbutyl)、新戊基(2,2-dimethylpropyl)、sec-戊基(1-methylbutyl)、tert-戊基(1,1-dimethylpropyl)、n-己基、異己基(4-methylpentyl)、新己基(2,2-dimethylbutyl)、sec-己基(1-methylpentyl)、tert-己基(1,1-dimethylpentyl)、環己基、環己基甲基、苯基。更佳為乙基、n-丙基、n-丁基、異丁基(2-methylpropyl)、n-戊基、異戊基(3-methylbutyl)、新戊基(2,2-dimethylpropyl)。此等具體例子中，特佳的取代基R，為甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-戊基、異戊基或新戊基的任一者。

【0042】

(2)2個羰基配位子與配位子X之組合的應用

以上述先前技術中之化2之化合物((1,3-環己二烯)三羰基釕)為例，化學蒸鍍用之有機釕化合物中，羰基配位子為公知之配位子。羰基配位子其與釕之結合力亦為良好，可提高錯合物全體之熱安定性。又，羰基配位子亦為低分子量之配位子，係有可使化合物之氣化特性成為良好的優點。惟，如化2之化合物般，先前技術中一般而言為配位有3個羰基配位子之化合物。

【0043】本發明中，將習知化合物之3個羰基配位子

當中，一個羰基配位子取代為其他之配位子X。應用該2個羰基配位子與配位子X之組合，係為了對錯合物結構賦予非對稱性。其係因藉由使錯合物結構成為非對稱，而意圖實現熱分解性之改正或與反應氣體(氫氣等)之反應性的提高之故。

【0044】該配位子X，係應用異腈配位子(L_2)、吡啶配位子(L_3)、胺配位子(L_4)、咪唑配位子(L_5)、嗒嗪配位子(L_6)、嘧啶配位子(L_7)，及吡嗪配位子(L_8)的任一者。藉由考慮上述效果，並且應用適切之分子量之配位子，來進行蒸氣壓等氣化特性之調整。作為配位子X所應用之各配位子之具體的內容，係如以下所述。

【0045】

(2-1)異腈配位子(L_2)

異腈配位子(L_2)，為上述化8式表示之配位子。配位子L_2之取代基R_1，為氫、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數3以上9以下之環狀烷基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之胺基、碳數6以上9以下之芳基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之硝基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之氟烷基。配位子X為異腈配位子時，配位子L_2之取代基R_1，較佳為甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、環己基、三氟甲基，或五氟乙基的任一者。

【0046】

(2-2)吡啶配位子(L_3)

吡啶配位子(L_3)，為上述化9式表示之配位子。配位子L_3之取代基R_2~R_6，係分別為氫、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基或氟烷基、氟基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之硝基的任一者。配位子X為吡啶配位子時，較佳為以下任一者的情況：R_2~R_6全部為氫，或R_2、R_4與R_6均為甲基且R_3與R_5為氫，或R_2、R_3、R_5與R_6均為氫且R_4為甲基、乙基、異丙基、tert-丁基、三氟甲基、甲氧基、氰基、硝基的任一者。

【0047】

(2-3)胺配位子(L_4)

胺配位子(L_4)，為上述化10式表示之配位子。配位子L_4之取代基R_7~R_9，係分別為碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基。配位子X為胺配位子時，較佳為以下任一者的情況：R_7~R_9全部為甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基的任一者，或R_7、R_8均為甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基或tert-丁基的任一者且R_9為氫。

【0048】

(2-4)咪唑配位子(L_5)

咪唑配位子(L_5)，為上述化11式表示之配位子。配位子L_5之取代基R_{10}，為氫、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數3以上8以下之環狀烷基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之氟烷基的任一者。取代基R_{11}~R_{13}，係

分別為氫、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之胺基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之硝基、氟基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氟烷基的任一者。配位子X為咪唑配位子時，較佳為以下任一者的情況：R_{10}~R_{13}全部為氫，或R_{10}為甲基、乙基、異丙基、tert-丁基、三氟甲基的任一者且R_{11}~R_{13}為氫、甲基或乙基的任一者，或R_{10}為甲基、乙基、異丙基或tert-丁基、三氟甲基的任一者且R_{11}~R_{13}均為氫、甲基或乙基的任一者。

【0049】

(2-5)嗒嗪配位子(L_6)

嗒嗪配位子(L_6)，為上述化12式表示之配位子。配位子L_6之取代基R_{14}~R_{17}，係分別為氫、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氟烷基、氟基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之硝基的任一者。配位子X為嗒嗪配位子時，較佳為以下任一者的情況：R_{14}~R_{17}全部為氫，或R_{14}為甲基、乙基、異丙基、tert-丁基、三氟甲基、氟基、甲氧基、氰基，或硝基的任一者且R_{15}~R_{17}為氫、甲基或乙基的任一者，或R_{15}為甲基、乙基、異丙基或tert-丁基的任一者且R_{14}、R_{16}與R_{17}均為氫、甲基或乙基的任一者，或R_{15}與R_{16}均為甲基且R_{14}與R_{17}均為氫。

【0050】

(2-6)嘧啶配位子(L_7)

嘧啶配位子(L_7)，為上述化13式表示之配位子。配位子L_7之取代基R_{18}~R_{21}，係分別為氫、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氟烷基、氟基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之硝基的任一者。配位子X為嘧啶配位子時，較佳為以下任一者的情況：R_{18}~R_{21}全部為氫，或R_{19}、R_{20}與R_{21}均為甲基且R_{18}為氫，或R_{18}為甲基、乙基、異丙基、tert-丁基、三氟基、氟基、甲氧基、氰基或硝基的任一者且R_{19}~R_{21}為氫、甲基或乙基的任一者，或R_{20}為甲基、乙基、異丙基、tert-丁基、三氟基、氟基、甲氧基、氰基或硝基的任一者且R_{18}、R_{19}與R_{21}均為氫、甲基或乙基的任一者。

【0051】

(2-7)吡嗪配位子(L_8)

吡嗪配位子(L_8)，為上述化14式表示之配位子。配位子L_8之取代基R_{22}~R_{25}，係分別為氫、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氟烷基、氟基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之硝基的任一者。配位子X為吡嗪配位子時，較佳為以下任一者的情況：R_{22}~R_{25}全部為氫，或R_{22}

為甲基、乙基、異丙基、tert-丁基、三氟甲基、氟基、甲氧基、氰基或硝基的任一者且R_{23}~R_{25}為氫、甲基或乙基的任一者，或R_{23}為甲基、乙基、異丙基、tert-丁基、三氟甲基、氟基、甲氧基、氰基或硝基的任一者且R_{22}、R_{24}與R_{25}均為氫、甲基或乙基的任一者。

【0052】

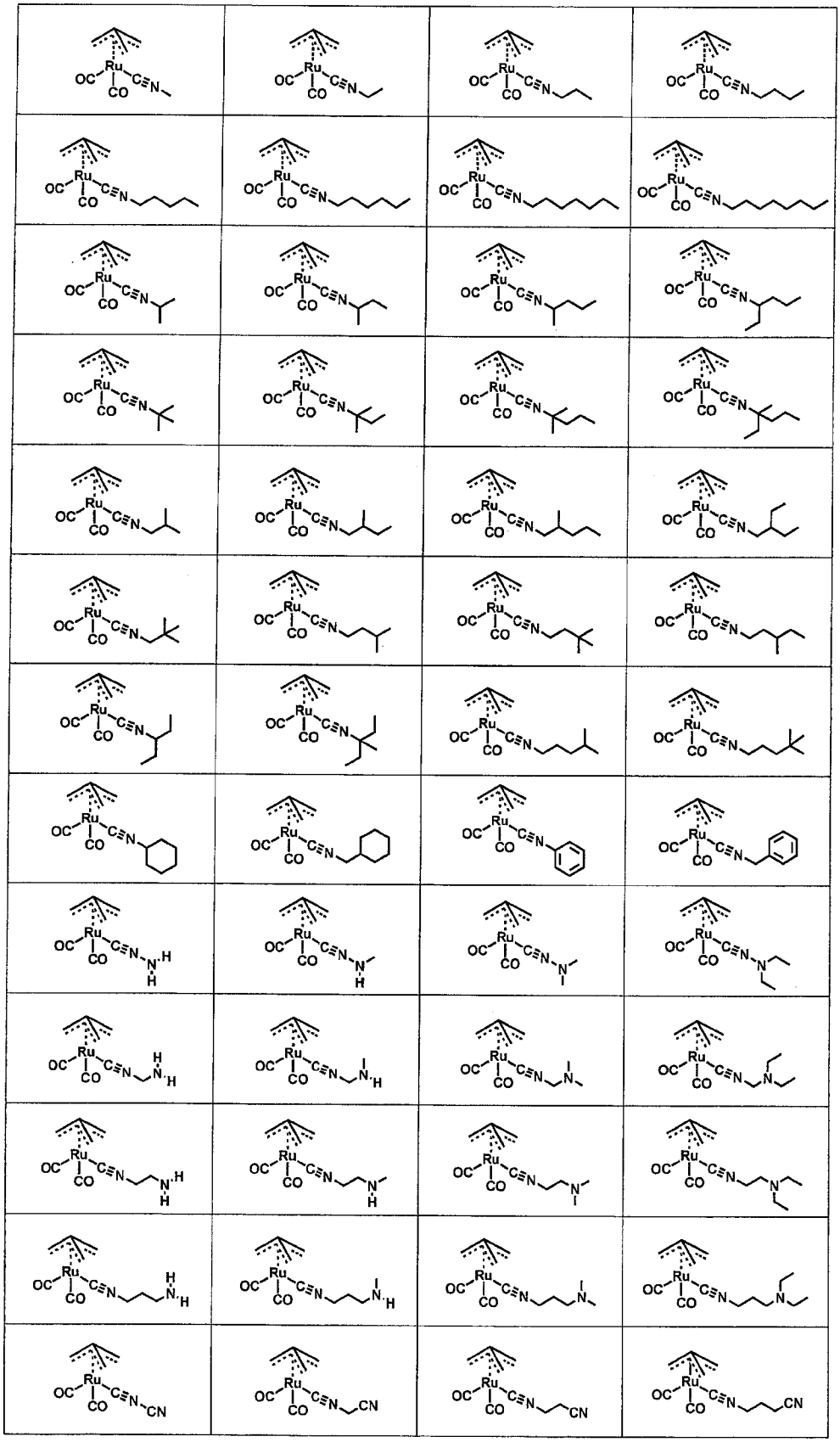
(3)本發明之有機釕化合物之具體例子

以上所說明的三亞甲基甲烷系配位子(L_1)與配位子X(異腈配位子(L_2)、吡啶配位子(L_3)、胺配位子(L_4)、咪唑配位子(L_5)、嗒嗪配位子(L_6)、嘧啶配位子(L_7)、吡嗪配位子(L_8))所配位的本發明之有機釕化合物之具體例子係如以下所示。再者，以下之具體例中，僅記載三亞甲基甲烷系配位子(L_1)之R為氫的情況，但亦包含為具有上述取代基R之三亞甲基甲烷衍生物的情況，且不限定於此等。

【0053】

【化１５】

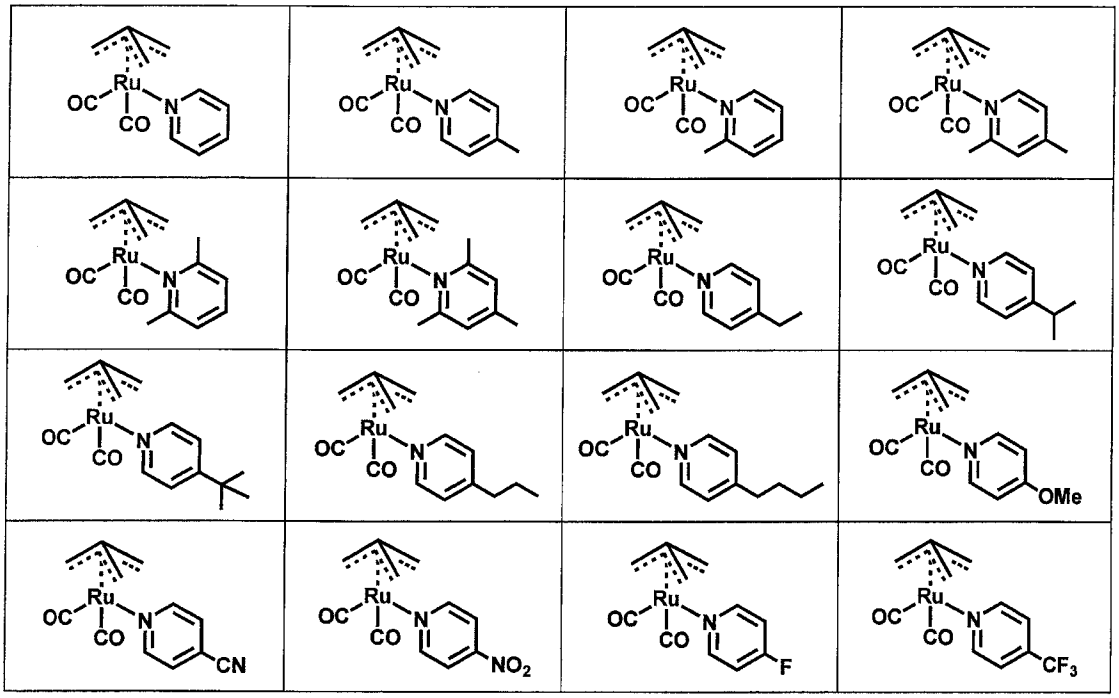
・三亞甲基甲烷與異腈配位子所配位的化合物



【0054】

【化16】

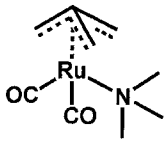
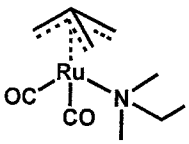
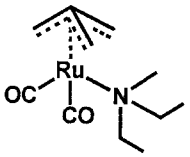
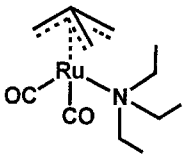
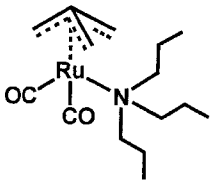
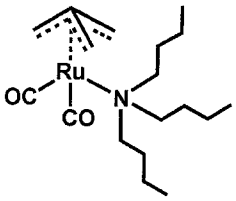
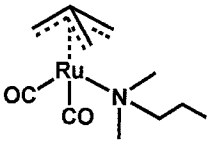
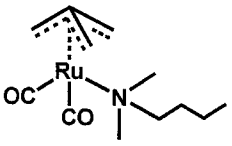
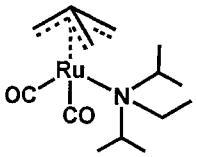
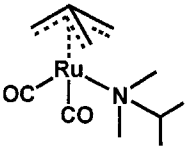
・三亞甲基甲烷與羰基配位子與吡啶配位子所配位的化合物



【0055】

【化１７】

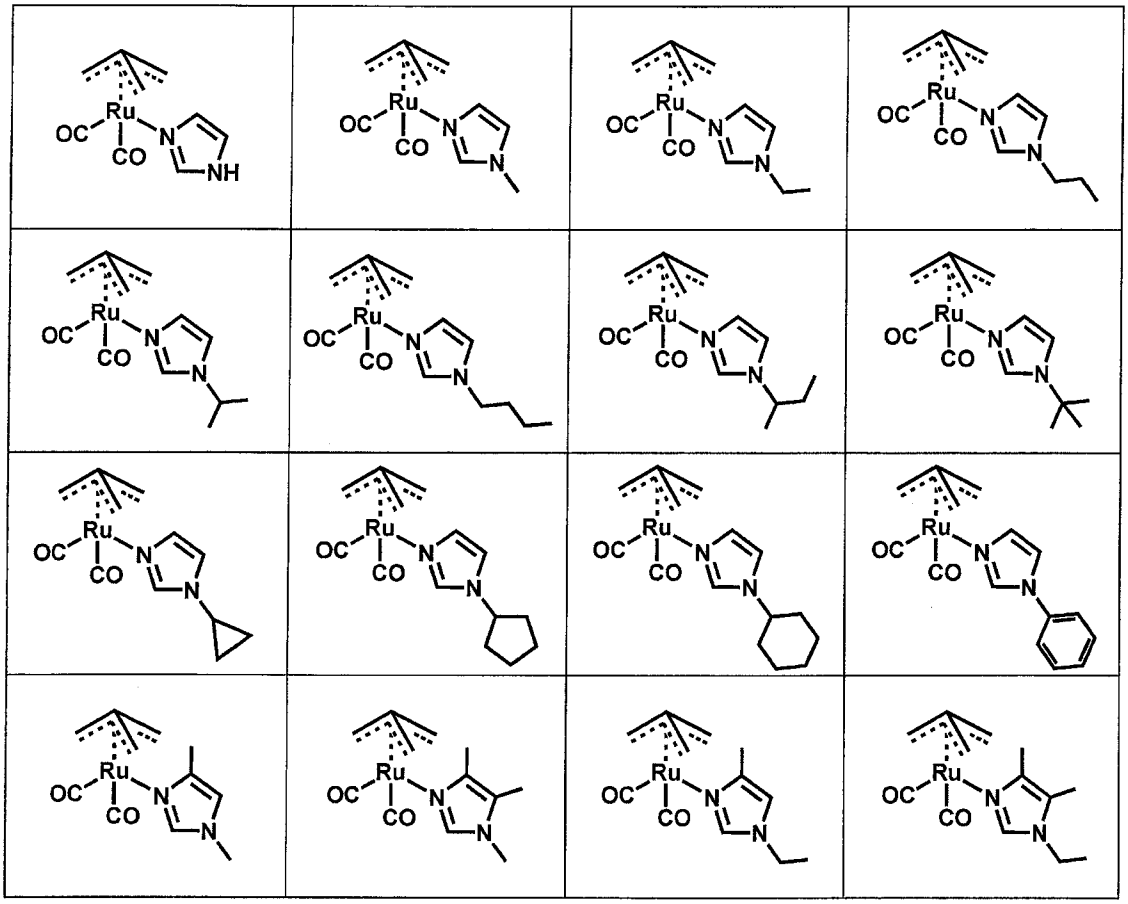
・三亞甲基甲烷與羰基配位子與胺配位子所配位的化合物

【0056】

【化１８】

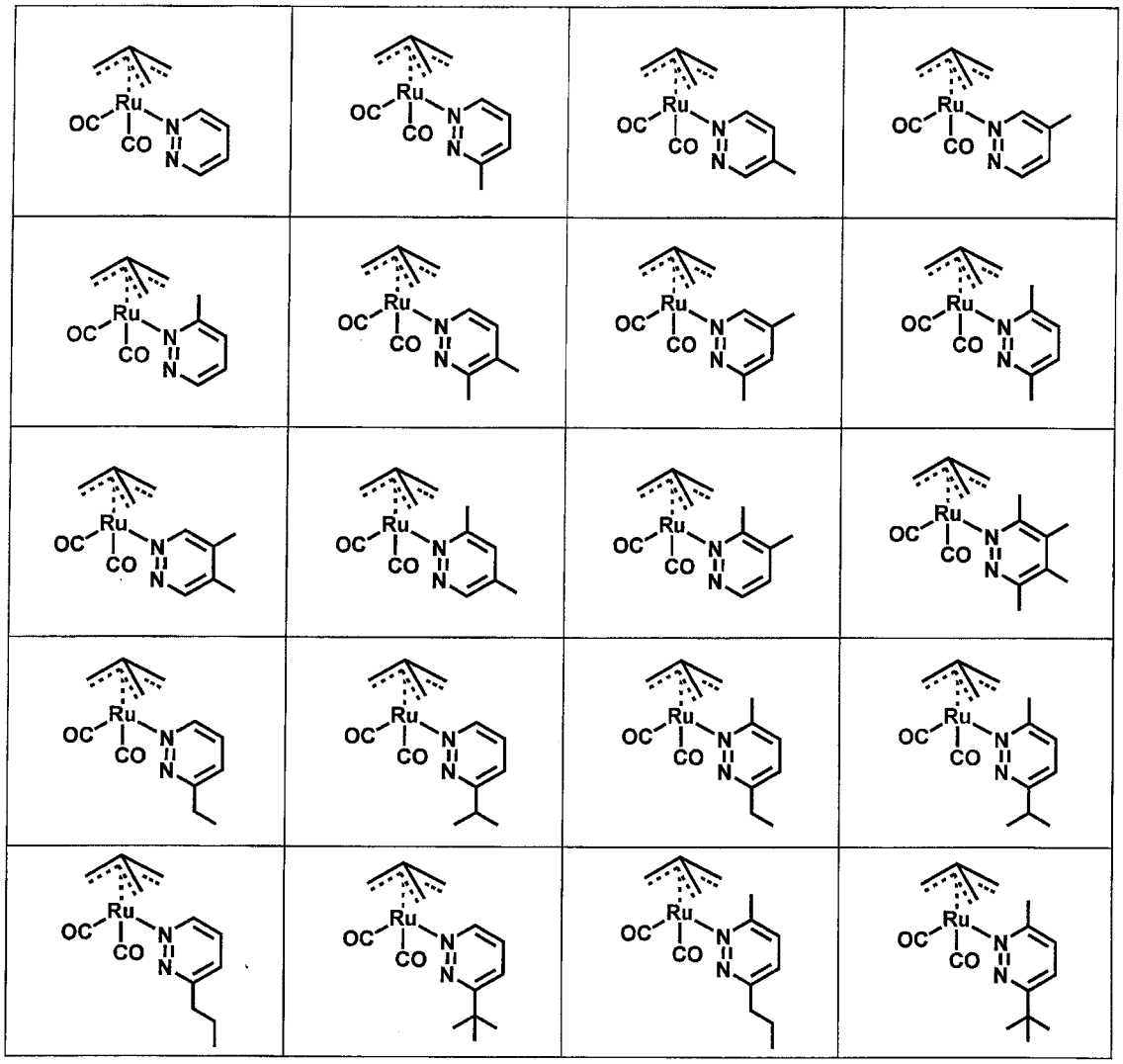
・三亞甲基甲烷與羰基配位子與咪唑配位子所配位的化合物



【0057】

【化１９】

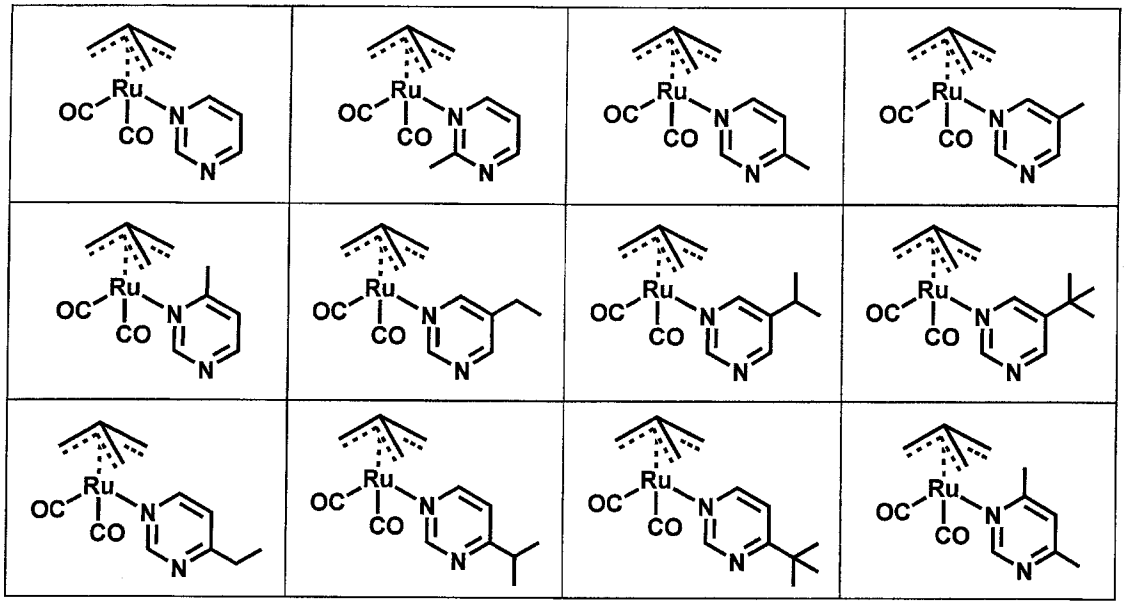
・三亞甲基甲烷與羰基配位子與嗒嗪配位子所配位的化合物



【0058】

【化２０】

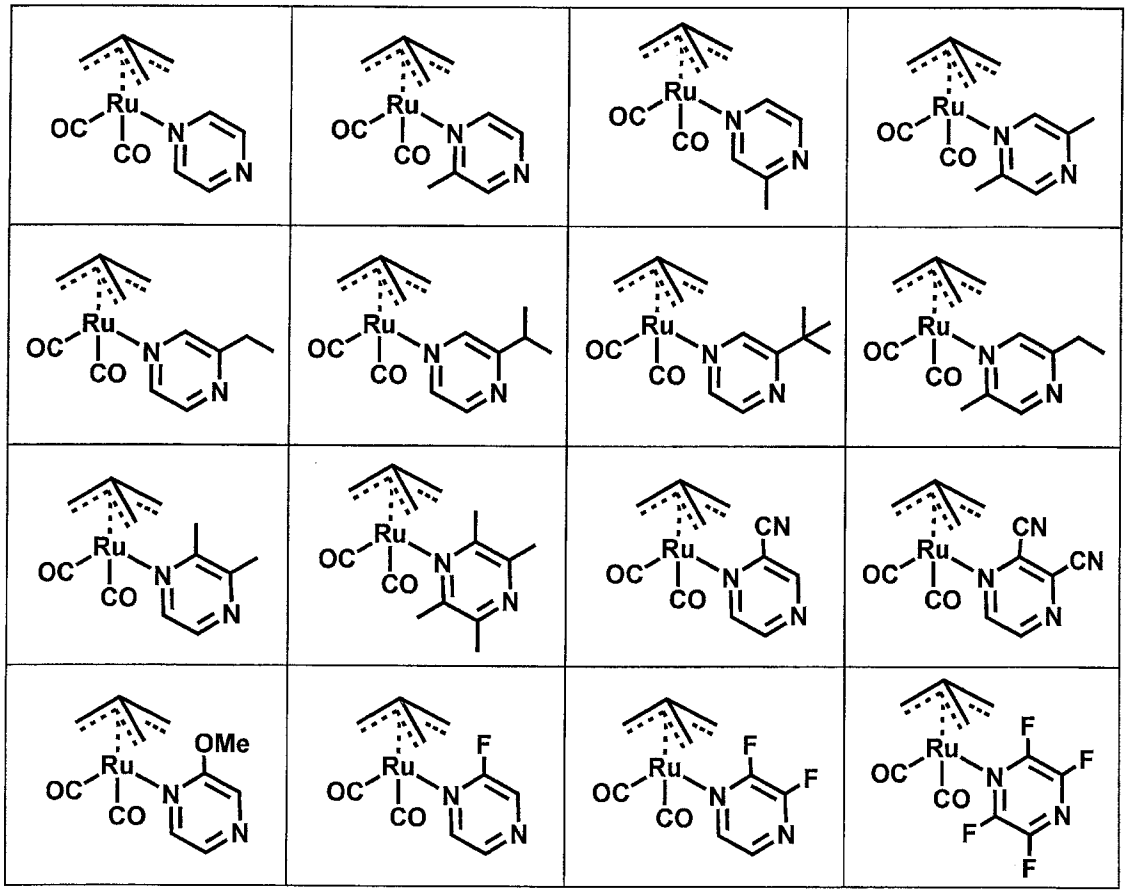
・三亞甲基甲烷與羰基配位子與嘧啶配位子所配位的化合物



【0059】

【化２１】

・三亞甲基甲烷與羰基配位子與吡嗪配位子所配位的化合物



【0060】接著，說明應用本發明之化學蒸鍍用原料的釕薄膜或釕化合物薄膜之化學蒸鍍法。本發明之化學蒸鍍法，為藉由將包含至今為止所說明的有機釕化合物之原料予以加熱而使其氣化，產生原料氣體，將該原料氣體對基板表面上輸送，使有機釕化合物熱分解而形成釕薄膜者。

【0061】關於該化學蒸鍍法中之原料的形態，本發明所應用之有機釕化合物，由於蒸氣壓高，故可容易地氣化而成為原料氣體。又，亦可溶解於適當之溶劑，將該溶液加熱而得到原料氣體。此時之原料之加熱溫度，較佳為0℃以上150℃以下。

【0062】經氣化之原料，係與適當之載體氣體合流而對基板上輸送。本發明之有機釕化合物，以惰性氣體(氬、氮等)為載體氣體，即使不使用反應氣體亦可進行釕之成膜。惟，為了進行釕薄膜之有效率的成膜，較佳為應用反應氣體。因此，上述原料氣體，較佳為與反應氣體一起對基板上輸送。

【0063】原料氣體係與反應氣體一起對反應器輸送，於基板表面加熱而形成釕薄膜。以本發明之化學蒸鍍用原料所進行的成膜中，可使用氫等之還原性氣體作為反應氣體。還原性氣體，除了氫以外，可應用氨、肼、甲酸、醇(甲醇、乙醇、異丙醇)等之氣體。

【0064】又，以本發明之有機釕化合物所進行之釕薄膜等的成膜中，亦可將氧化性氣體或含氧反應劑之氣體作為反應氣體。如上所述，氧等之氧化性氣體，雖可能產生基板之氧化或氧對薄膜之混入，但不需顧慮該等時，可藉由將氧化性氣體等作為反應氣體來進行有效率的成膜。又，本發明之有機釕化合物，將氧等作為反應氣體亦有較不易產生氧化物之傾向。因而，氧等之氧化性氣體亦有用於作為反應氣體。氧化性氣體可使用氧、臭氧等。又，含氧反應劑，係指包含氧原子作為構成元素，且於有機釕化合物之分解反應中具有活性的化合物。含氧反應劑所成之反應氣體，可列舉氣體狀之水或醇等。

【0065】成膜時之成膜溫度，較佳為150℃以上350℃以下。未達150℃時，有機釕化合物之分解反應難以進

行，無法進行有效率的成膜。另一方面，成膜溫度超過350℃而成為高溫時，係有均勻的成膜變得困難，並且擔心對基板之損傷等問題。再者，該成膜溫度，通常係藉由基板之加熱溫度來調節。

[發明之效果]

【0066】如以上所述，本發明之有機釕化合物之配位子，就蒸氣壓等之觀點亦為適合的構成。因此，自以往起對化學蒸鍍用原料所要求的氣化特性亦良好。

【0067】又，構成本發明之化學蒸鍍用原料的有機釕化合物，藉由選定配位於釕之配位子，而具有適度高的熱安定性。此外，氫氣等之反應性亦良好，能夠以還原性氣體作為反應氣體來進行成膜。依照本發明，可於氫氣等之還原性環境以高品質來進行高效率之釕薄膜的成膜，可高維度地抑制基板之氧化與氧對薄膜之混入。由以上可知，本發明之化學蒸鍍用原料，有用於近年之高度微細化的半導體裝置之電極形成。

【圖式簡單說明】

【0068】

[圖1]顯示實施例1之有機釕化合物的DSC曲線之圖。

[圖2]顯示實施例3之有機釕化合物的DSC曲線之圖。

[圖3]顯示實施例6之有機釕化合物的DSC曲線之圖。

[圖4]顯示參考例1之有機釕化合物的DSC曲線之圖。

[圖5]顯示比較例1之有機釕化合物的DSC曲線之圖。

[圖6]顯示實施例1及參考例1之各有機釕化合物的TG曲線之圖。

[圖7]顯示實施例1之有機釕化合物的TG-DTA曲線之圖。

[圖8]顯示實施例3之有機釕化合物的TG-DTA曲線之圖。

[圖9]顯示實施例6之有機釕化合物的TG-DTA曲線之圖。

[圖10]顯示第1實施形態(反應氣體：氫)中成膜的實施例1之釕薄膜的膜厚方向截面之SEM影像。

[圖11]顯示第2實施形態(反應氣體：氧)中成膜的實施例1之釕薄膜的膜厚方向截面之SEM影像。

【實施方式】

【0069】第1實施形態：以下，說明本發明中最佳的實施形態。本實施形態中，係對於本發明之有機釕化合物確認可否合成。然後，對於經合成之有機釕化合物進行物性評估，進而進行釕薄膜之成膜試驗。

【0070】本實施形態中合成的有機釕化合物，三亞甲基甲烷系配位子(L_1)係為三亞甲基甲烷(R=氫)。此外，係確認作為配位子X而言，異腈配位子(L_2)所配位的有機釕化合物(實施例1~6)、吡啶配位子(L_3)所配位的有機釕化合物(實施例7、8)、胺配位子(L_4)所配位的有機釕化合物(實

施例9)、咪唑配位子(L_5)所配位的有機釕化合物(實施例10、11)、嗒嗪配位子(L_6)所配位的有機釕化合物(實施例12)、嘧啶配位子(L_7)所配位的有機釕化合物(實施例13)，及吡嗪配位子(L_8)所配位的有機釕化合物(實施例14)之各種有機釕化合物的合成可否。

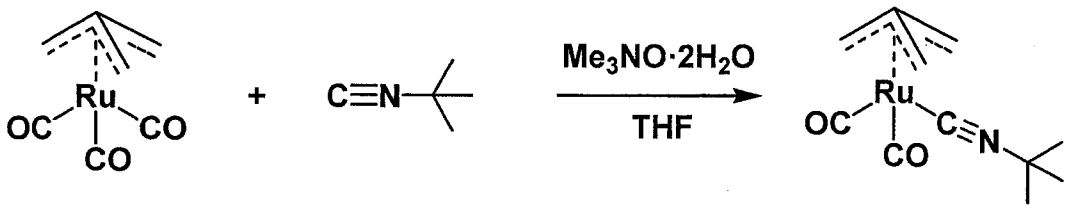
【0071】

[有機釕化合物之合成]

實施例1：於置入有四氫呋喃700ml之燒瓶中，添加[三羰基-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基)釕]16.8g(70.0mmol)與(2-異氰基-2-甲基丙烷)14.5g(75.0mmol)、三甲基胺*N*-氧化物·2水合物7.89g(105mmol)，於60℃加熱12小時。將溶劑減壓餾去，對所得殘渣添加n-戊烷進行萃取，將所得溶劑減壓餾去。將所得黃色固體昇華精製後，得到目標物之白色固體18.8g(63.8mmol)(產率91%)。本實施例中之合成反應係如下所述。

【0072】

【化22】

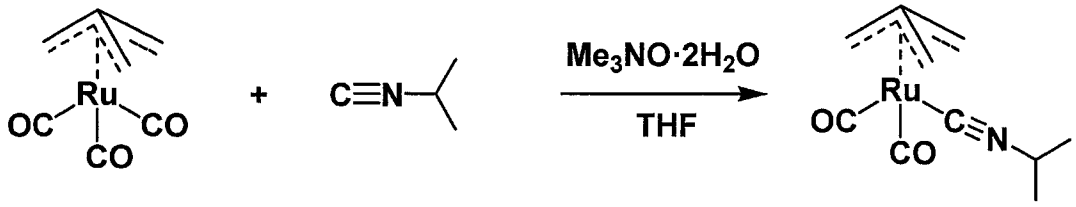


【0073】實施例2：於置入有四氫呋喃40ml之燒瓶中，添加[三羰基-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基)釕]1.0g(4.2mmol)與(2-異氰基丙烷)0.50g(7.2mmol)、三甲基胺*N*-

氧化物·2水合物3.0g(9.2mmol)，於60℃加熱16小時。將溶劑減壓餾去，對所得殘渣添加n-戊烷進行萃取，將所得溶劑減壓餾去。將所得固體藉由氧化鋁管柱精製後，得到目標物之白色固體0.68g(2.5mmol)(產率61%)。本實施例中之合成反應係如下所述。

【0074】

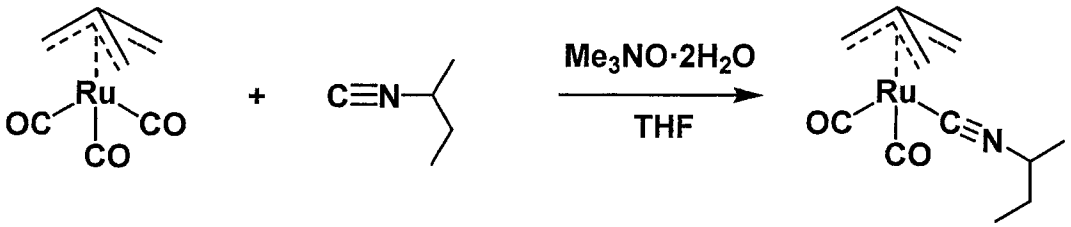
【化23】



【0075】實施例3：於置入有四氫呋喃40ml之燒瓶中，添加[三羰基-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基)釕]1.0g(4.2mmol)與2-異氰基丁烷0.69g(8.4mmol)、三甲基胺*N*-氧化物·2水合物3.0g(9.2mmol)，於60℃加熱18小時。將溶劑減壓餾去，對所得殘渣添加n-戊烷進行萃取，將所得溶劑減壓餾去。將所得殘渣藉由氧化鋁管柱精製後，得到目標物之無色液體0.25g(0.84mmol)(產率20%)。本實施例中之合成反應係如下所述。

【0076】

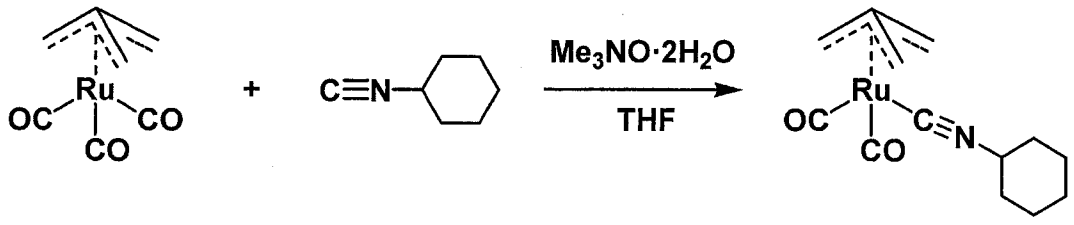
【化２４】



【0077】實施例4：於置入有四氫呋喃40ml之燒瓶中，添加[三羰基-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基)釕]1.0g(4.2mmol)與異氰基環己烷0.87g(8.0mmol)、三甲基胺*N*-氧化物·2水合物3.0g(9.2mmol)，於60℃加熱10小時。將溶劑減壓餾去，對所得殘渣添加n-戊烷進行萃取，將所得溶劑減壓餾去。將所得殘渣藉由氧化鋁管柱精製後，得到目標物之白色固體0.55g(1.7mmol)(產率41%)。本實施例中之合成反應係如下所述。

【0078】

【化２５】

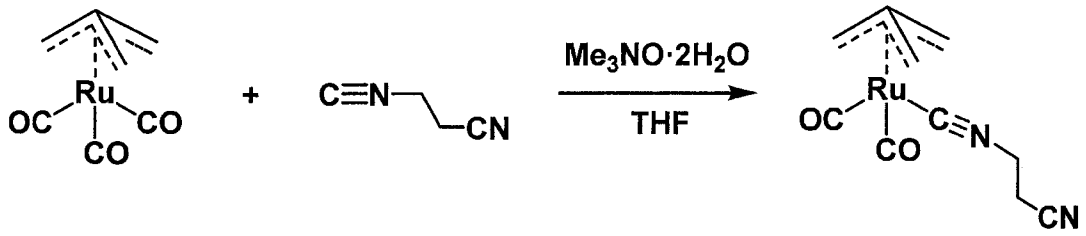


【0079】實施例5：於置入有四氫呋喃100ml之燒瓶中，添加[三羰基-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基)釕]3.67g(15.3mmol)與3-異氰基丙腈2.15g(26.8mmol)、三甲基胺*N*-氧化物·2水合物2.0g(18.4mmol)，於60℃加熱12小時。將溶劑減壓餾去，將所得之固體溶解於n-己烷，藉由氧化鋁

管柱進行精製。將所得之溶液減壓餾去後，得到目標物之白色固體2.38g(8.2mmol)(產率53%)。本實施例中之合成反應係如下所述。

【0080】

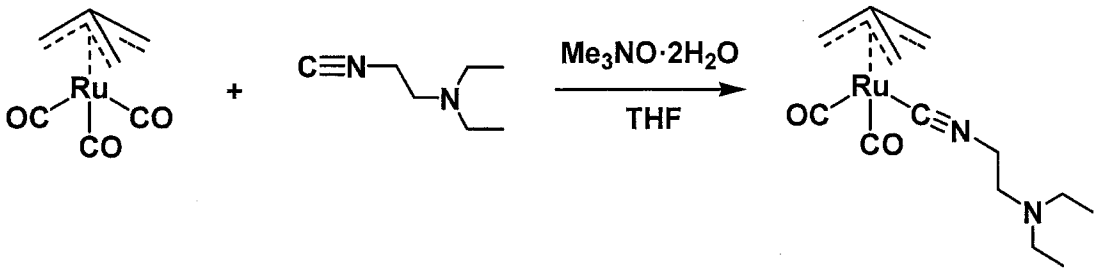
【化26】



【0081】實施例6：於置入有四氫呋喃150ml之燒瓶中，添加[三羰基-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基)釕]4.0g(15.0mmol)與3-(*N*-二乙基胺基)丙腈3.78g(30.0mmol)、三甲基胺*N*-氧化物·2水合物1.70g(22.5mmol)，於60℃加熱18小時。將溶劑減壓餾去，將所得之油溶解於n-己烷，藉由氧化鋁管柱進行精製。將所得之溶液減壓餾去後，得到目標物之無色液體3.03g(8.98mmol)(產率60%)。本實施例中之合成反應係如下所述。

【0082】

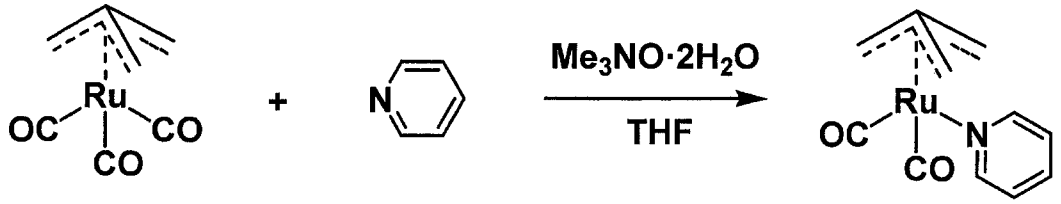
【化27】



【0083】實施例7：於置入有四氫呋喃40ml之燒瓶中，添加[三羰基-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基)釕]1.0g(4.2mmol)與吡啶3.3g(42mmol)、三甲基胺*N*-氧化物·2水合物3.0g(9.2mmol)，於室溫攪拌18小時。將溶劑減壓餾去，將所得殘渣溶解於n-己烷，藉由氧化鋁管柱進行精製。將所得之溶液減壓餾去後，得到目標物之黃色固體0.66g(2.3mmol)(產率55%)。本實施例中之合成反應係如下所述。

【0084】

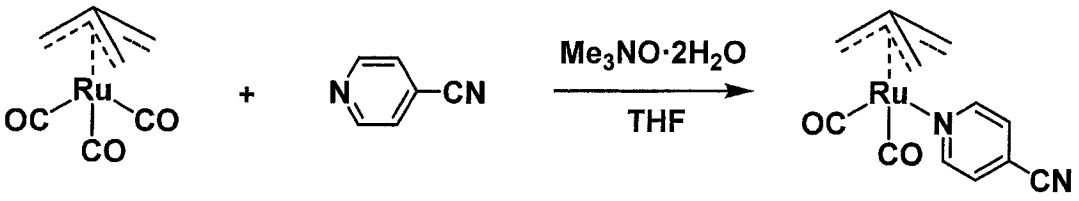
【化28】



【0085】實施例8：於置入有四氫呋喃25ml之燒瓶中，添加[三羰基-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基)釕]0.60g(2.5mmol)與4-氰基吡啶0.52g(5.0mmol)、三甲基胺*N*-氧化物·2水合物0.30g(3.8mmol)，於60℃加熱12小時。將溶劑減壓餾去，將所得之固體溶解於n-己烷，藉由氧化鋁管柱進行精製。將所得之溶液減壓餾去後，得到目標物之黃色固體0.39g(1.3mmol)(產率50%)。本實施例中之合成反應係如下所述。

【0086】

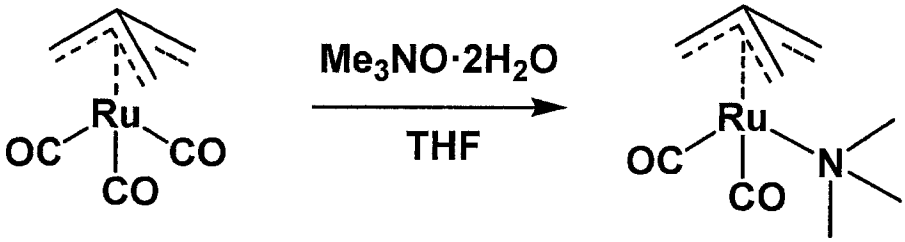
【化２９】



【0087】實施例9：於置入有四氫呋喃25ml之燒瓶中，添加[三羰基-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基)釕]0.66g(2.5mmol)與三甲基胺*N*-氧化物·2水合物0.56g(5.0mmol)，於60℃加熱1小時。將溶劑減壓餾去，將所得之固體溶解於n-己烷，藉由氧化鋁管柱進行精製。將所得之溶液減壓餾去後，得到目標物之白色固體0.27g(1.0mmol)(產率40%)。本實施例中之合成反應係如下所述。

【0088】

【化３０】

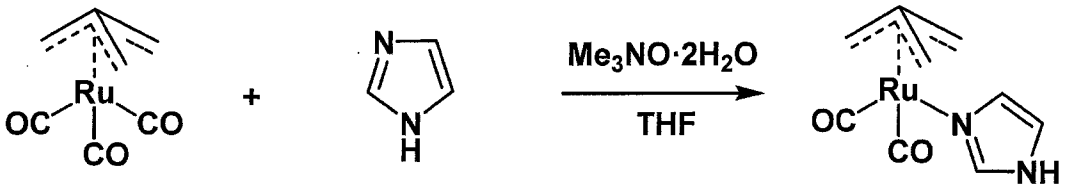


【0089】實施例10：於置入有四氫呋喃25ml之燒瓶中，添加[三羰基-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基)釕]0.66g(2.5mmol)與咪唑0.34g(5.0mmol)、三甲基胺*N*-氧化物·2水合物0.19g(2.5mmol)，於60℃加熱3小時。將溶劑減壓餾去，將所得之固體溶解於n-己烷，藉由氧化鋁管柱進行精

製。將所得之溶液減壓餾去後，得到目標物之黃色固體0.21g(0.75mmol)(產率30%)。本實施例中之合成反應係如下所述。

【0090】

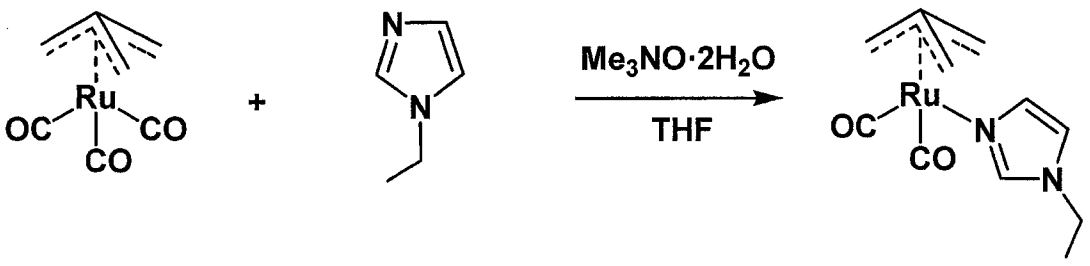
【化31】



【0091】實施例11：於置入有四氫呋喃50ml之燒瓶中，添加[三羰基-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基)釕]1.2g(5.0mmol)與(1-乙基咪唑)1.44g(15mmol)、三甲基胺*N*-氧化物·2水合物0.60g(7.5mmol)，於60℃加熱1小時。將溶劑減壓餾去，將所得殘渣溶解於n-己烷，藉由氧化鋁管柱進行精製。將所得之溶液減壓餾去後，得到目標物之黃色液體0.99g(3.2mmol)(產率65%)。本實施例中之合成反應係如下所述。

【0092】

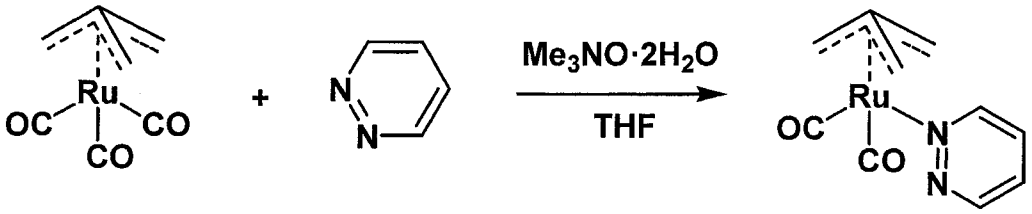
【化32】



【0093】實施例12：於置入有四氫呋喃40ml之燒瓶

中，添加[三羰基-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基)釕]0.66g(2.5mmol)與嗒嗪0.40g(5.0mmol)、三甲基胺*N*-氧化物·2水合物0.19g(5.0mmol)，於60℃加熱3小時。將溶劑減壓餾去，將所得之固體溶解於n-己烷，藉由氧化鋁管柱進行精製。將所得之溶液減壓餾去後，得到目標物之黃色固體0.23g(0.80mmol)(產率32%)。本實施例中之合成反應係如下所述。

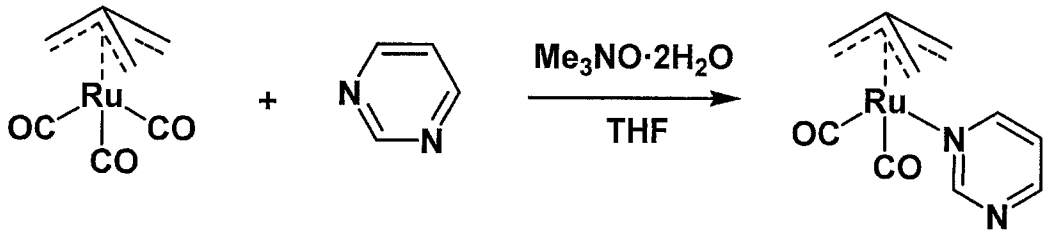
【化33】



【0094】實施例13：於置入有四氫呋喃40ml之燒瓶中，添加[三羰基-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基)釕]0.66g(2.5mmol)與嘧啶0.40g(5.0mmol)、三甲基胺*N*-氧化物·2水合物0.19g(5.0mmol)，於60℃加熱3小時。將溶劑減壓餾去，將所得之固體溶解於n-己烷，藉由氧化鋁管柱進行精製。將所得之溶液減壓餾去後，得到目標物之黃色固體0.22g(0.75mmol)(產率30%)。本實施例中之合成反應係如下所述。

【0095】

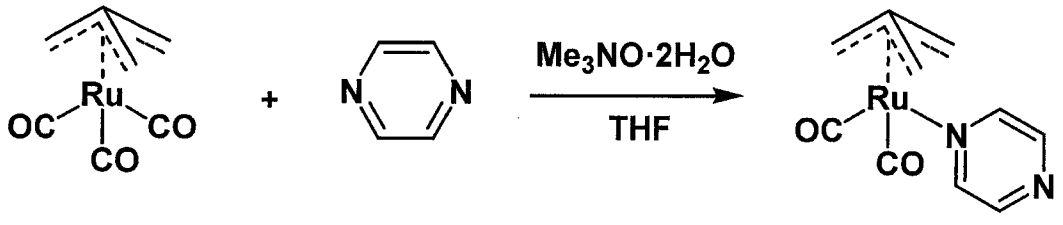
【化３４】



【0096】實施例14：於置入有四氫呋喃40ml之燒瓶中，添加[三羰基-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基)釕]0.66g(2.5mmol)與吡嗪0.40g(5.0mmol)、三甲基胺*N*-氧化物·2水合物0.19g(5.0mmol)，於60℃加熱3小時。將溶劑減壓餾去，將所得之固體溶解於n-己烷，藉由氧化鋁管柱進行精製。將所得之溶液減壓餾去後，得到目標物之黃色固體0.22g(0.75mmol)(產率30%)。本實施例中之合成反應係如下所述。

【0097】

【化３５】



【0098】如以上各實施例所述，可確認到本實施形態中，可合成三亞甲基甲烷系配位子(L_1)與各種之配位子X(異腈配位子(L_2)、吡啶配位子(L_3)、胺配位子(L_4)、咪唑配位子(L_5)、嗒嗪配位子(L_6)、嘧啶配位子(L_7)、吡嗪配位子(L_8))配位於釕而得的有機釕化合物。

【0099】

[物性評估]

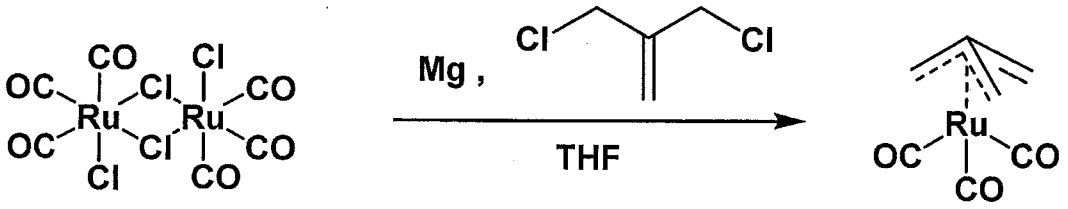
針對本實施形態中製造之有機釕當中，實施例1(二羰基-(2-異氰基-2-甲基丙烷)-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基)釕：配位子X=L_2、R_1=tert-丁基)、實施例3(二羰基-(2-異氰基-2-丁基)-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基：配位子X=L_2、R_1=sec-丁基)、實施例6(二羰基-(2-異氰基-2甲基)-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基)釕：配位子X=L_3、R_2~R_6全部為氫)之有機釕化合物，進行熱安定性及氣化特性之評估。

【0100】又，該實施形態中，為了進行與上述各實施例之對比，係如下述般合成三亞甲基甲烷(R=氫)作為三亞甲基甲烷系配位子(L_1)進行配位，並且配位有3個羰基之(η^4-亞甲基-1,3-丙烷二基)三羰基釕，作為參考例1。

【0101】參考例1：將三羰基-二氯釕二聚物50.0g(97.5mmol)懸浮於四氫呋喃1700ml，添加3-氯-2-(氯甲基)-1-丙烯 29.2g(231.6mmol)之四氫呋喃溶液300ml。慢慢添加削屑狀鎂19.7g(800mmol)，之後於室溫攪拌3小時。對反應混合物添加甲醇5mL進行淬熄，將溶劑減壓餾去。將所得殘渣以戊烷30mL萃取3次，將溶劑減壓餾去。將所得之油昇華精製後，得到目標物之無色液體16.3g(68.3mmol)(產率35%)。合成反應係如下所述。

【0102】

【化３６】



【0103】

熱安定性之探討

熱安定性之評估，係藉由以示差掃描熱量測定(DSC)測定分解開始溫度來進行。DSC係以NETZSCH公司製DSC3500-ASC為測定裝置、樣品重量1.0mg、載體氣體為氮、掃描速度5℃/min於-50℃~400℃進行測定。

【0104】該探討中，針對上述作為先前技術所列舉的(1,3-環己二烯)三羰基釕(化2)亦進行DSC(比較例1)。藉由DSC所測定的各有機釕化合物之分解溫度係如下述表1所示。又，實施例1、實施例3、實施例6、參考例1、比較例1之有機釕化合物的DSC之結果係如圖1~圖5所示。

【0105】

【表1】

	分解溫度
實施例 1	231.6℃
實施例 3	240.0℃
實施例 6	200.0℃
參考例 1	282.2℃
比較例 1	190.1℃

【0106】如上所述，比較例1之(1,3-環己二烯)三羰基釕(化2)的分解溫度為190.1℃。相對於此，實施例1、3、6之有機釕化合物的分解溫度為200℃以上，可說較比較例熱安定性更高。再者，參考例1之有機釕化合物，亦較比較例1分解溫度更高，就熱安定性之觀點可說良好。

【0107】

氣化特性之探討

接著，針對實施例1、3、6與參考例1之有機釕化合物，使用熱重量-示差熱分析(TG-DTA)進行氣化特性之比較探討。TG-DTA係以BRUKER公司製TG-DTA2000SA，將樣品重量5mg填充於鋁製槽，於氮環境下，以昇溫速度5℃/min、測定溫度範圍室溫~500℃觀察熱量及重量變化。將實施例1與參考例1之有機釕化合物的TG曲線進行比較的結果示於圖6。又，實施例1、實施例3、實施例6之TG-DTA的結果示於圖7~圖9。

【0108】參考例1之有機釕化合物(羰基配位子3配位)，於常溫附近於測定開始的幾乎同時氣化。參考例1之有機釕化合物，可說蒸氣壓高，但亦可說過高。換言之，參考例1之有機釕化合物，就熱安定性而言雖可說良好，但於氣化特性(蒸氣壓)之觀點，可說稍有缺點。

【0109】相對於此，實施例1之有機釕化合物(配位子X=異腈配位子)，至60℃附近為止氣化被抑制而為安定。又，觀察TG曲線之斜率時，實施例1產生迅速的氣化。由該結果，可說藉由對僅配位有參考例之羰基配位子的化合物導入配位子X(異腈配位子)，而進行了氣化特性之調整。可認為實施例1，在室溫環境下之氣化被抑制，於化學蒸鍍用原料成膜時之溫度調整管理或品質管理更為容易。又，實施例1，於成膜時產生迅速的氣化，容易地氣化而成為原料氣體。

【0110】關於實施例3、6，亦確認到於常溫無氣化，藉由加熱而容易地氣化。

【0111】

[成膜試驗]

針對本實施形態之實施例1之有機釕化合物(二羰基-(2-異氰基-2-甲基丙烷)-(η4-亞甲基-1,3-丙烷二基)釕)進行成膜試驗，針對其成膜性進行探討。又，為了進行對比，針對以往之化學蒸鍍用原料即二羰基-雙(5-甲基-2,4-己二酮)釕(化5.專利文獻4)亦進行成膜試驗(比較例2)。

【0112】以本實施形態之有機釕化合物為原料，藉由

CVD裝置(熱壁式CVD成膜裝置)形成釕薄膜。成膜條件係如下所述。

【0113】

基板材質：Si

載體氣體(氮氣)：10sccm、200sccm

反應氣體(氫氣)：10sccm、200sccm

成膜壓力：50torr

成膜時間：15min、30min

成膜溫度：260℃、250℃

【0114】以上述條件使釕薄膜成膜，測定膜厚與電阻值。釕薄膜之膜厚，係由使用日立先端科技公司製EA1200VX之XRF(X射線反射螢光法)的結果，測定複數部位之膜厚，算出其平均值。又，電阻值係以4探針法測定。該測定之結果示於表2。圖10中，顯示以掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察實施例1之釕薄膜的膜厚方向截面之結果。

【0115】

【表2】

試樣	基板材質	氮氣 (sccm)	氫氣 (sccm)	成膜壓力 (torr)	成膜時間 (min)	成膜溫度 (℃)	Ru膜厚 (nm)	比電阻 (μΩ・cm)
實施例1	Si	10	200	50	15	260	18.7	20.1
		200					5.9	33.9
			10				5.8	55.8
比較例2		10	200		30	250	17.8	65.3

【0116】如圖10所示，可確認到藉由實施例1之有機

釕化合物，形成了表面平滑且均勻的釕薄膜。本發明之有機釕化合物，與反應氣體之氫的反應性高，可進行有效率的成膜。針對成膜試驗之結果，將以往之化學蒸鍍用原料的比較例2與本發明進行對比。本發明相較於比較例2而言，與反應氣體之氫的反應性更高，以短時間即形成充分膜厚之釕薄膜，可進行有效率的成膜。

【0117】又，就薄膜之品質來看，可確認到相較於比較例2而言，係為比電阻特別低的高品質之釕薄膜。與比較例2之化合物不同地，本發明之有機釕化合物，不含可直接配位於釕之氧原子，與氫等的反應性良好。因此，氧對釕薄膜之混入之虞少，可使比電阻低的高品質之釕薄膜成膜。

【0118】第2實施形態：本實施形態中係以第1實施形態之實施例1與比較例2之有機釕化合物為原料，應用氧作為反應氣體進行釕薄膜之成膜試驗。成膜係使用與第1實施形態相同的CVD裝置(熱壁式CVD成膜裝置)。成膜條件係如下所述。

【0119】

基板材質：Si

載體氣體(氮氣)：50sccm

反應氣體(氧氣)：10sccm

成膜壓力：2torr

成膜時間：30min

成膜溫度：260℃、250℃

【0120】以上述條件使釕薄膜成膜，測定膜厚與電阻值。釕薄膜之膜厚及電阻值之測定方法係與第1實施形態相同。該測定之結果示於表3。又，圖11中顯示實施例1之釕薄膜的SEM影像。

【0121】

【表3】

試樣	基板材質	氨氣 (sccm)	氫氣 (sccm)	成膜壓力 (torr)	成膜時間 (min)	成膜溫度 (℃)	Ru膜厚 (nm)	比電阻 (μΩ・cm)
實施例 1	Si	50	10	2	30	260	36.5	43.7
比較例 2						250	21.6	46.4

【0122】由表3及圖11，可知實施例1之有機釕化合物即使以氧作為反應氣體亦可使釕薄膜成膜。本實施形態亦形成表面平滑且均勻的釕薄膜。又，實施例1之有機釕化合物，相較於比較例2之有機釕化合物，成膜速度高，因此可進行有效率的成膜。此外，實施例1所得之釕薄膜，相較於比較例2所得之釕薄膜，比電阻亦低，可說是高品質的被膜。關於該比電阻之差，可認為係因為依照實施例1之有機釕化合物，即使以氧作為反應氣體，亦抑制了釕氧化物之生成之故。

[產業上之可利用性]

【0123】構成本發明之化學蒸鍍用之原料的有機釕化合物，熱安定性高，即使應用氫等之還原性氣體作為反應氣體，亦可使釕薄膜成膜。又，即使以氧為反應氣體，亦

可使良好的釕薄膜成膜。本發明之化學蒸鍍用原料，具有適合的蒸氣壓，操作性亦良好。本發明適合使用作為DRAM等之半導體裝置之配線/電極材料。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種化學蒸鍍用原料，其係用以藉由化學蒸鍍法製造釕薄膜或釕化合物薄膜之化學蒸鍍用原料，其包含

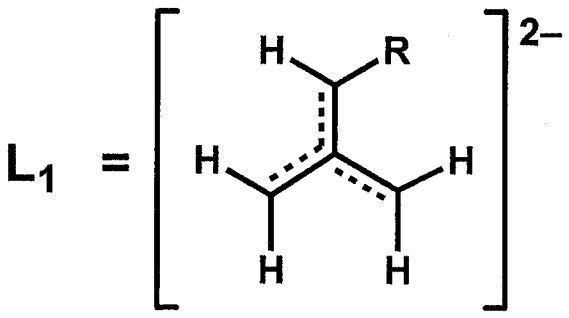
三亞甲基甲烷系配位子(L_1)及2個羰基配位子與配位子X配位於2價釕而得之下述化1式表示之有機釕化合物；

【化1】

$$RuL_1(CO)_2X$$

上述化1中，三亞甲基甲烷系配位子(L_1)係以下述化2式表示；又，配位子X，為下述化3~化7式表示之異腈配位子(L_2)、吡啶配位子(L_3)、胺配位子(L_4)、咪唑配位子(L_5)、嗒嗪配位子(L_6)、嘧啶配位子(L_7)、吡嗪配位子(L_8)的任一者；

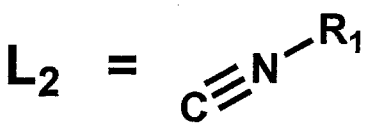
【化2】



(上述式中，配位子L_1之取代基R，為氫、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數3以上9以下之環狀烷基、碳數2以上8以下之直鏈或分支鏈之烯基、碳數2以上8以下之直鏈或分支鏈之炔基、碳數2以上8以下之直鏈或分

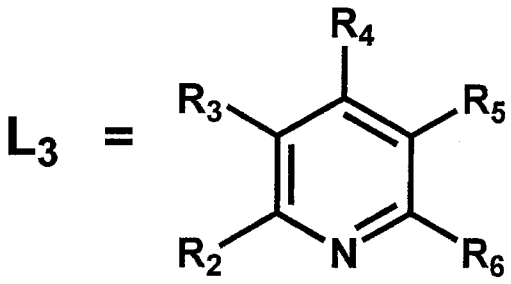
支鏈之胺基、碳數6以上9以下之芳基的任一者)；

【化3】



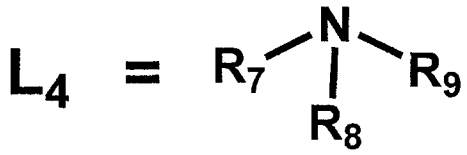
(上述式中，配位子L_2之取代基R_1，為氫、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之烷基，或碳數3以上9以下之環狀烷基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之胺基、碳數6以上9以下之芳基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之硝基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之氟烷基的任一者)；

【化4】



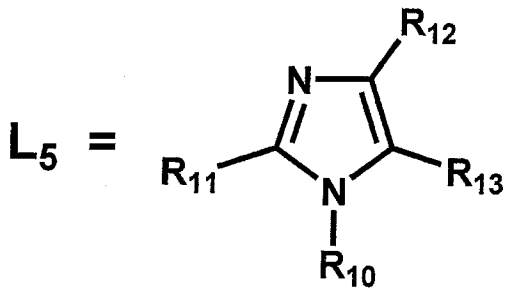
(上述式中，配位子L_3之取代基R_2~R_6，係分別為氫、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基或氟烷基、氟基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之硝基的任一者)；

【化５】



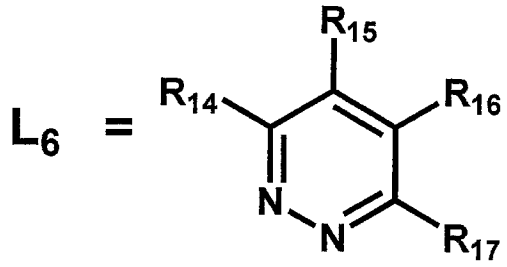
(上述式中，配位子L_4之取代基R_7~R_9，係分別為碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基)；

【化６】



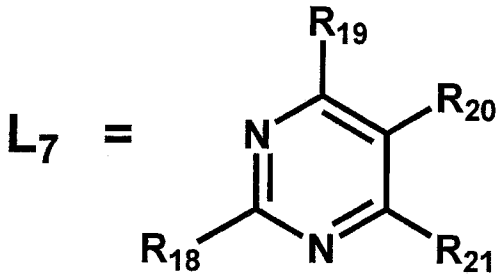
(上述式中，配位子L_5之取代基R_{10}，為氫、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數3以上8以下之環狀烷基、碳數1以上8以下之直鏈或分支鏈之氟烷基的任一者；取代基R_{11}~R_{13}，係分別為氫、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之胺基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之硝基、氟基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氟烷基的任一者)；

【化7】



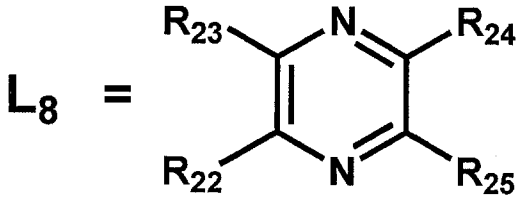
(上述式中，配位子L_6之取代基R_{14}~R_{17}，係分別為氫、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氟烷基、氟基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之硝基的任一者)；

【化8】



(上述式中，配位子L_7之取代基R_{18}~R_{21}，係分別為氫、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氟烷基、氟基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之硝基的任一者)；

【化9】



(上述式中，配位子L_8之取代基R_{22}~R_{25}，係分別為氫、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氟烷基、氟基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之烷氧基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之氰基、碳數1以上5以下之直鏈或分支鏈之硝基的任一者)。

【請求項2】如請求項1之化學蒸鍍用原料，其中三亞甲基甲烷系配位子(L_1)之取代基R，為氫、甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-戊基、異戊基或新戊基的任一者。

【請求項3】如請求項1之化學蒸鍍用原料，其中配位子X為異腈配位子(L_2)，且

R_1為甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基或環己基、三氟甲基，或五氟乙基的任一者。

【請求項4】如請求項1之化學蒸鍍用原料，其中配位子X為吡啶配位子(L_3)，且

R_2~R_6全部為氫，或

R_2、R_4與R_6均為甲基且R_3與R_5為氫，或

R_2、R_3、R_5與R_6均為氫且R_4為甲基、乙基、異丙基、tert-丁基、三氟甲基、甲氧基、氰基、硝基的任一者。

【請求項5】如請求項1之化學蒸鍍用原料，其中配位子X為胺配位子(L_4)，且

R_7~R_9全部為甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、tert-丁基的任一者，或

R_7、R_8均為甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基或tert-丁基的任一者且R_9為氫。

【請求項6】如請求項1之化學蒸鍍用原料，其中配位子X為咪唑配位子(L_5)，且

R_{10}~R_{13}全部為氫，或

R_{10}為甲基、乙基、異丙基、tert-丁基或三氟甲基的任一者且R_{11}~R_{13}為氫、甲基或乙基的任一者，或

R_{10}為甲基、乙基、異丙基、tert-丁基或三氟甲基的任一者且R_{11}~R_{13}均為氫、甲基或乙基的任一者。

【請求項7】如請求項1之化學蒸鍍用原料，其中配位子X為嗒嗪配位子(L_6)，且

R_{14}~R_{17}全部為氫，或

R_{14}為甲基、乙基、異丙基、tert-丁基、三氟甲基、氟基、甲氧基、氰基或硝基的任一者且R_{15}~R_{17}為氫、甲基或乙基的任一者，或

R_{15}為甲基、乙基、異丙基或tert-丁基的任一者且R_{14}、R_{16}與R_{17}均為氫、甲基或乙基的任一者，或

R_{15}與R_{16}均為甲基且R_{14}與R_{17}均為氫。

【請求項8】如請求項1之化學蒸鍍用原料，其中配位子X為嘧啶配位子(L_7)，且

R_{18}~R_{21}全部為氫，或

R_{19}~R_{21}均為甲基且R_{18}為氫，或

R_{18}為甲基、乙基、異丙基、tert-丁基、三氟基、氟基、甲氧基、氰基或硝基的任一者且R_{19}~R_{21}為氫、甲基或乙基的任一者，或

R_{20}為甲基、乙基、異丙基、tert-丁基、三氟基、氟基、甲氧基、氰基或硝基的任一者且R_{18}、R_{19}與R_{21}均為氫、甲基或乙基的任一者。

【請求項9】如請求項1之化學蒸鍍用原料，其中配位子X為吡嗪配位子(L_8)，且

R_{22}~R_{25}全部為氫，或

R_{22}為甲基、乙基、異丙基、tert-丁基、三氟甲基、氟基、甲氧基、氰基或硝基的任一者且R_{23}~R_{25}為氫、甲基或乙基的任一者，

R_{23}為甲基、乙基、異丙基、tert-丁基、三氟甲基、氟基、甲氧基、氰基或硝基的任一者且R_{22}、R_{24}與R_{25}均為氫、甲基或乙基的任一者。

【請求項10】一種化學蒸鍍法，其係將包含有機釕化合物之原料氣化而作為原料氣體，在將前述原料氣體一併對基板表面導入的同時，進行加熱之釕薄膜或釕化合物薄膜之化學蒸鍍法，其中

使用如請求項1~請求項9中任一項之化學蒸鍍用原料

作為前述原料，使用氫作為前述反應氣體。

【請求項11】如請求項11之化學蒸鍍法，其中應用還原性氣體作為反應氣體，

將原料氣體與前述反應氣體一併對基板表面導入而進行加熱。

【請求項12】如請求項11之化學蒸鍍法，其中還原性氣體為氫、氨、肼、甲酸、醇之任一種氣體。

【請求項13】如請求項10之化學蒸鍍法，其中應用氧化性氣體或含氧反應劑之氣體的任一者作為反應氣體，

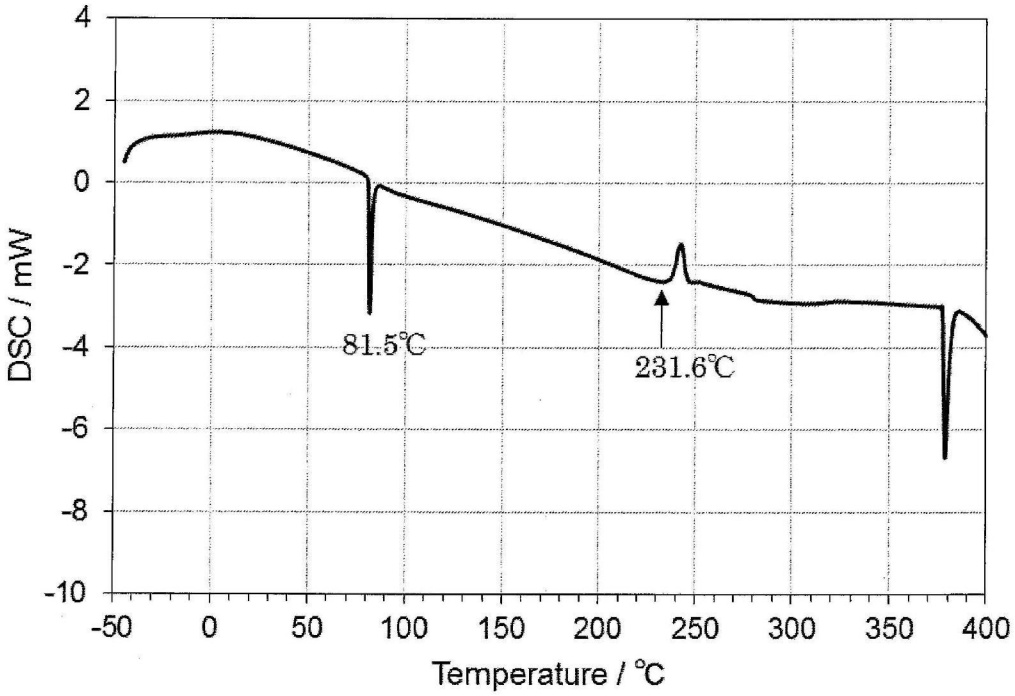
將原料氣體與前述反應氣體一併對基板表面導入而進行加熱。

【請求項14】如請求項13之化學蒸鍍法，其中氧化性氣體為氧、臭氧之任一種氣體，含氧反應劑之氣體為水、醇之任一種氣體。

【請求項15】如請求項10~請求項12中任一項之化學蒸鍍法，其中成膜溫度為150℃以上350℃以下。

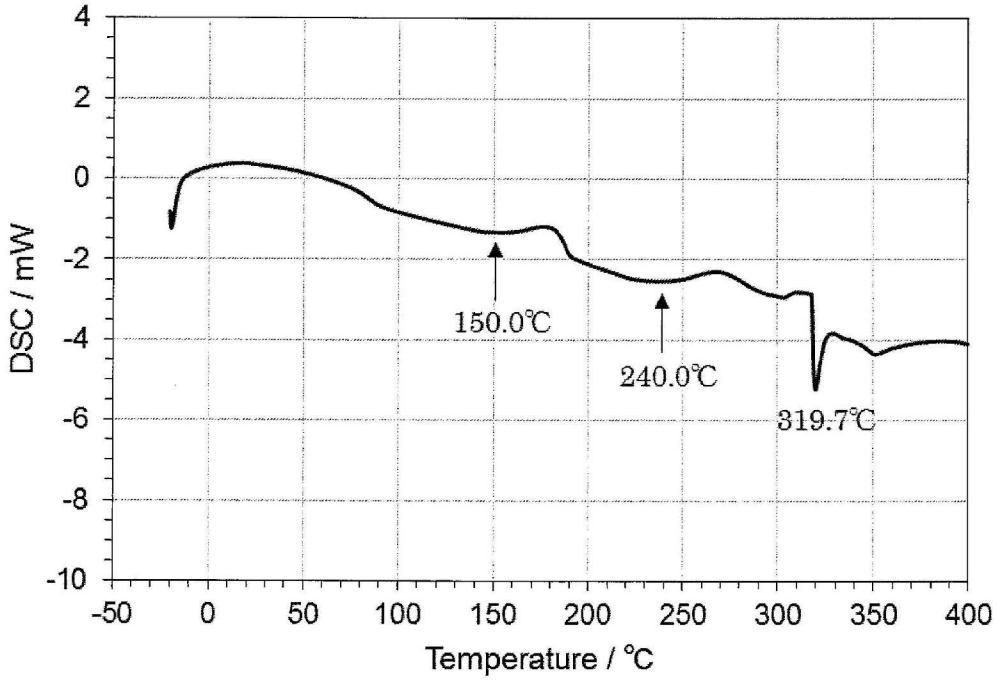
【發明圖式】

實施例 1



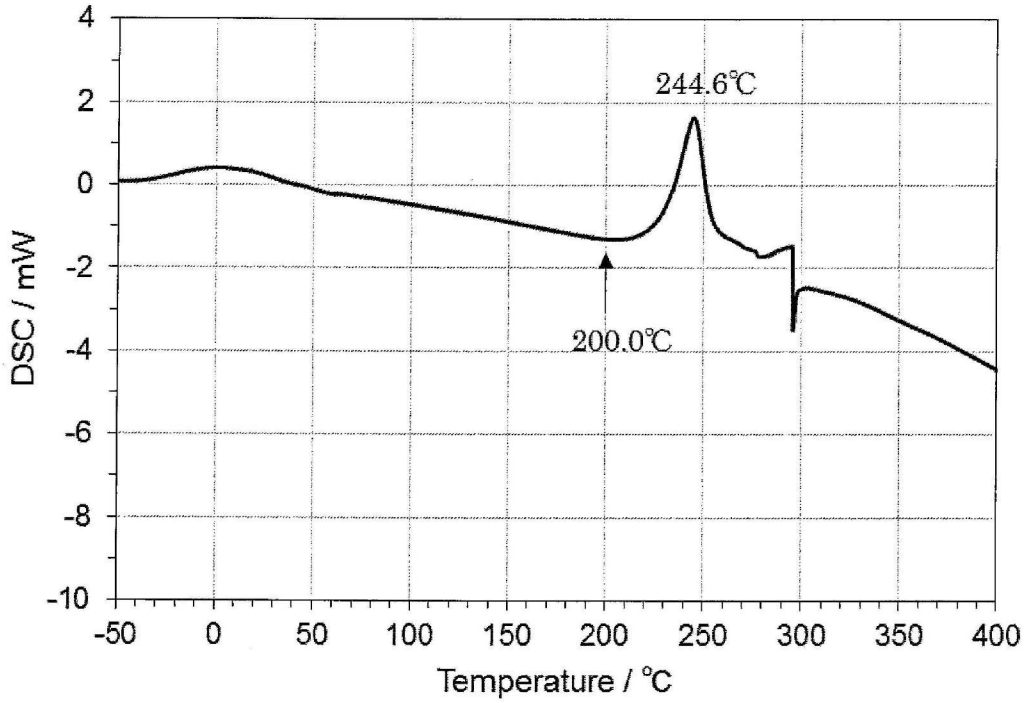
【圖 1】

實施例 3



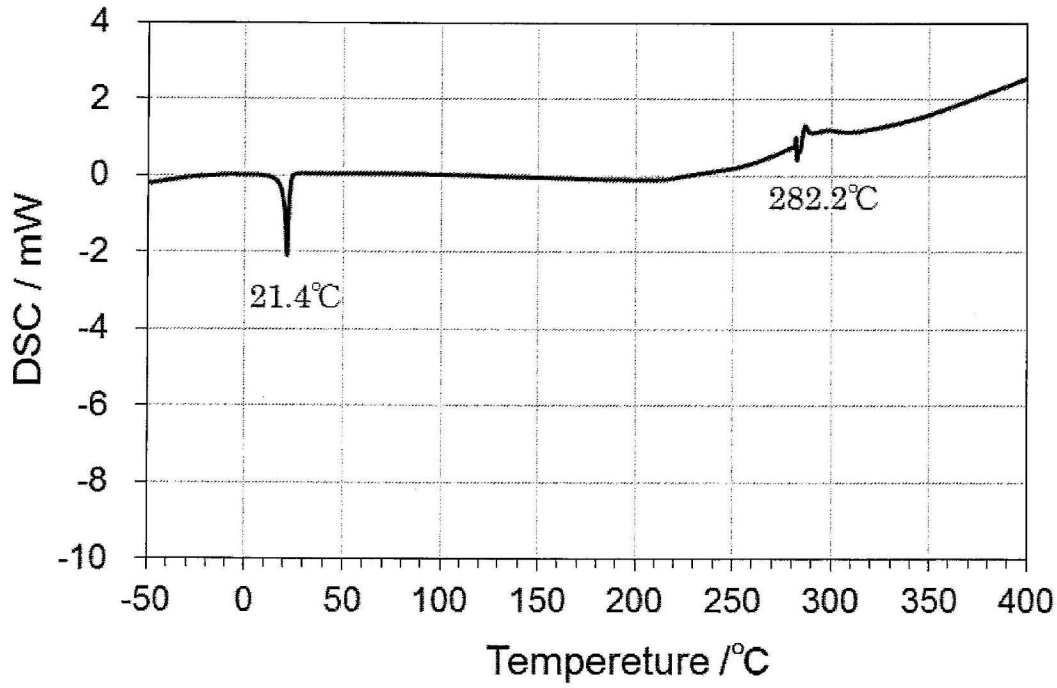
【圖 2】

實施例 6

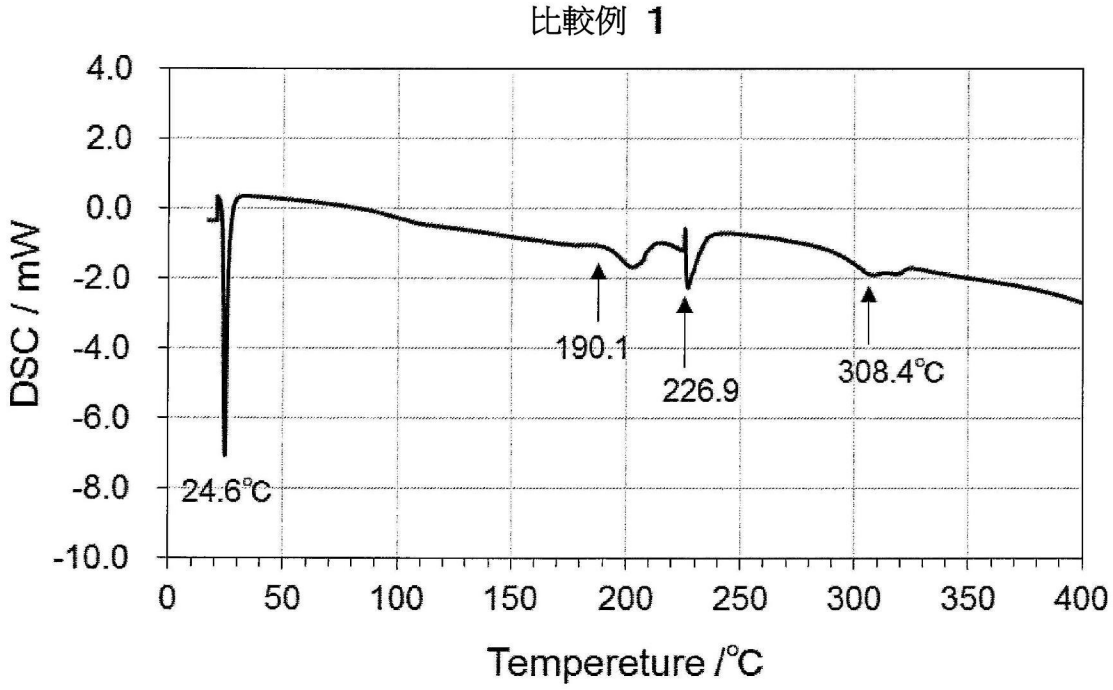


【圖 3】

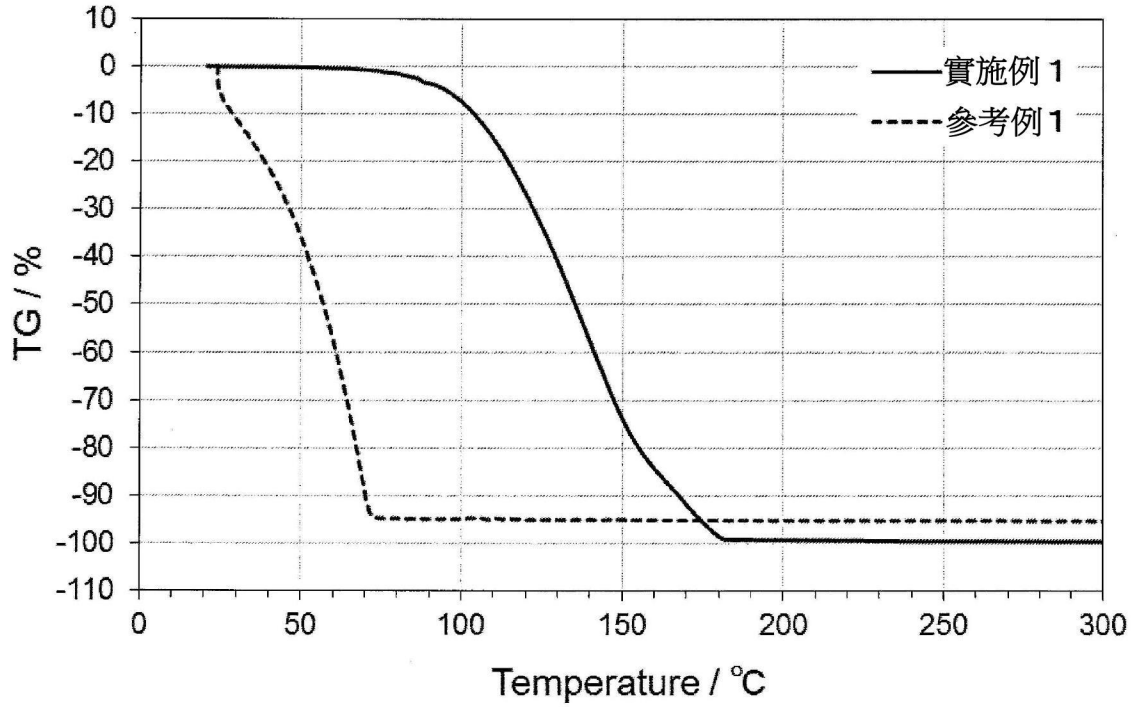
參考例 1



【圖 4】

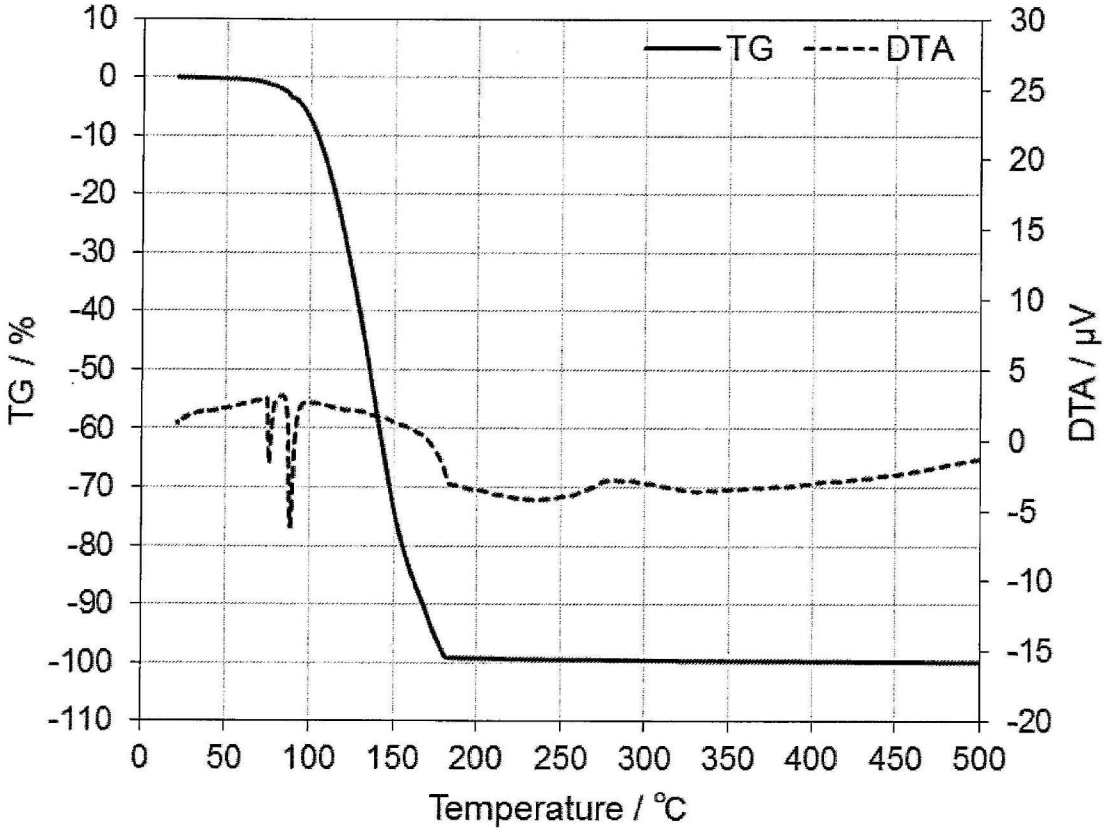

比較例 1
4.0
2.0
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
DSC / mW
24.6℃
190.1
226.9
308.4℃
0
50
100
150
200
250
300
350
400
Tempereture /℃

【圖 5】


10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
TG / %
實施例 1
參考例 1
0
50
100
150
200
250
300
Temperature / ℃

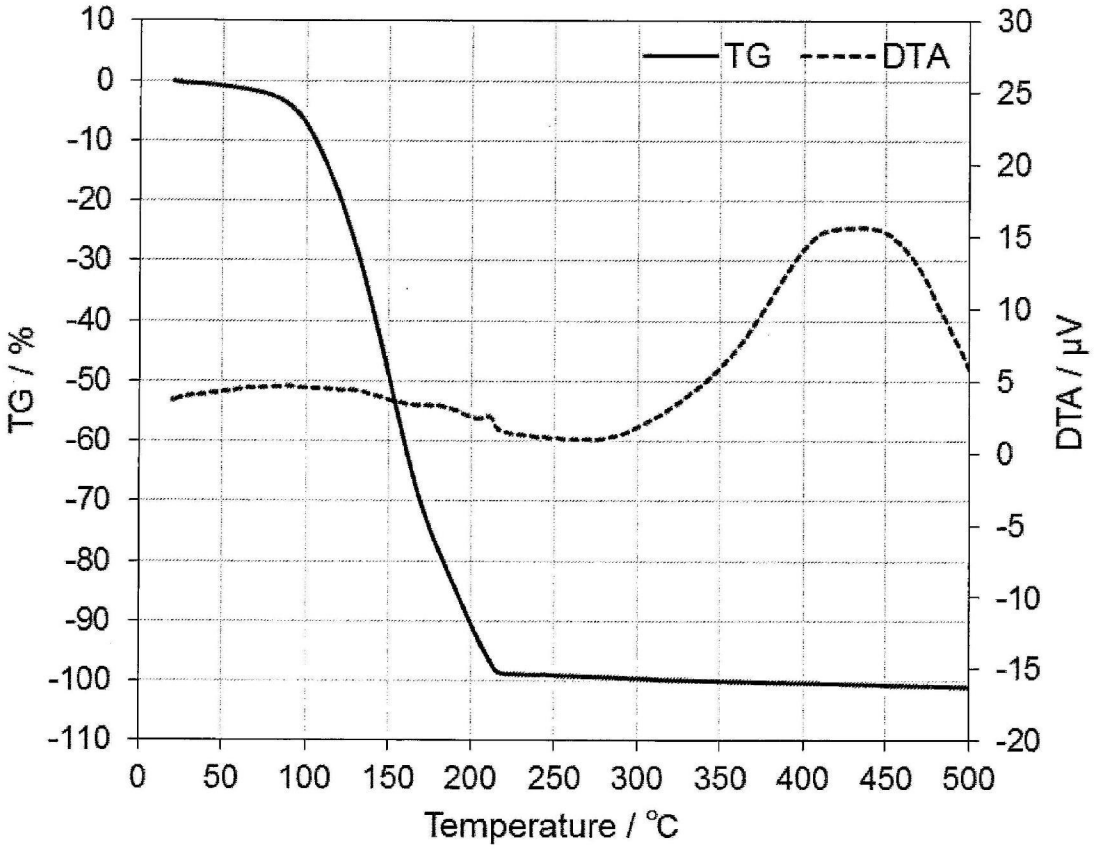
【圖 6】

實施例 1


TG
DTA
TG / %
DTA / μV
Temperature / ℃
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

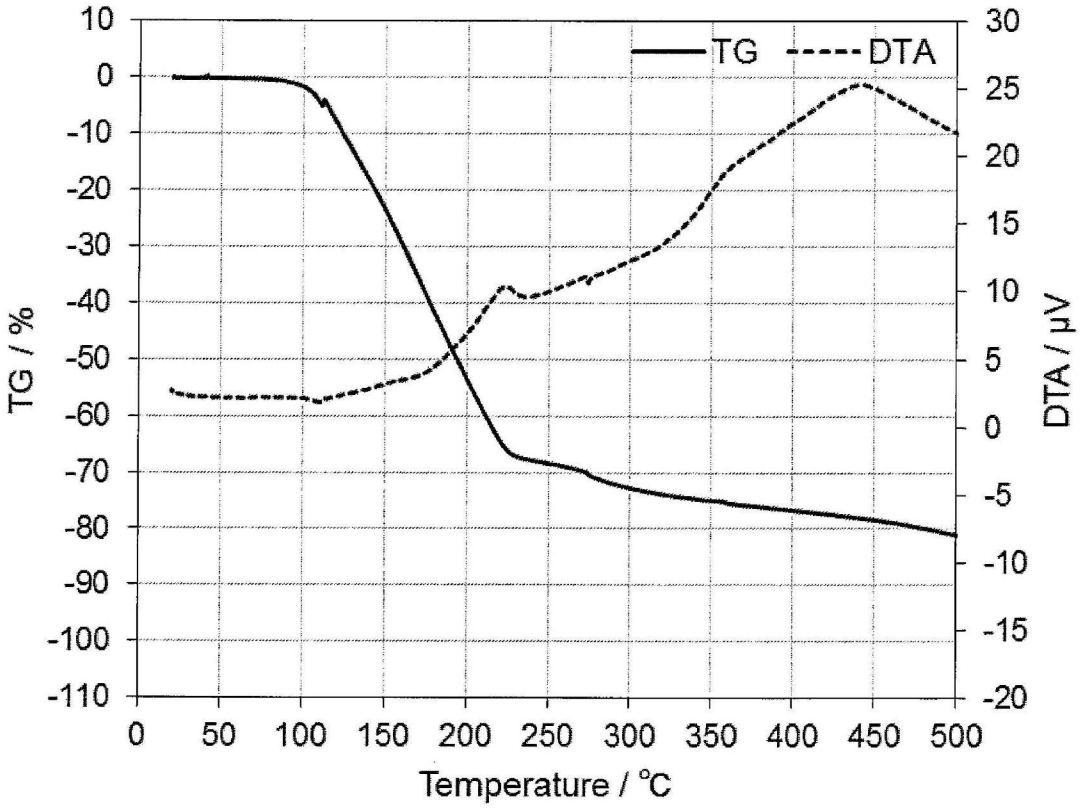
【圖 7】

實施例 3

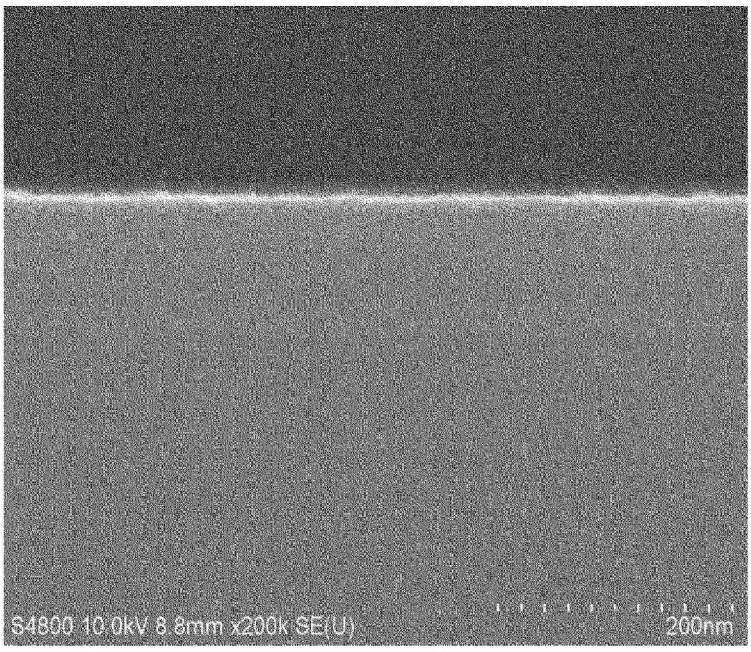

TG
DTA
TG / %
DTA / μV
Temperature / ℃
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
30
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500

【圖 8】

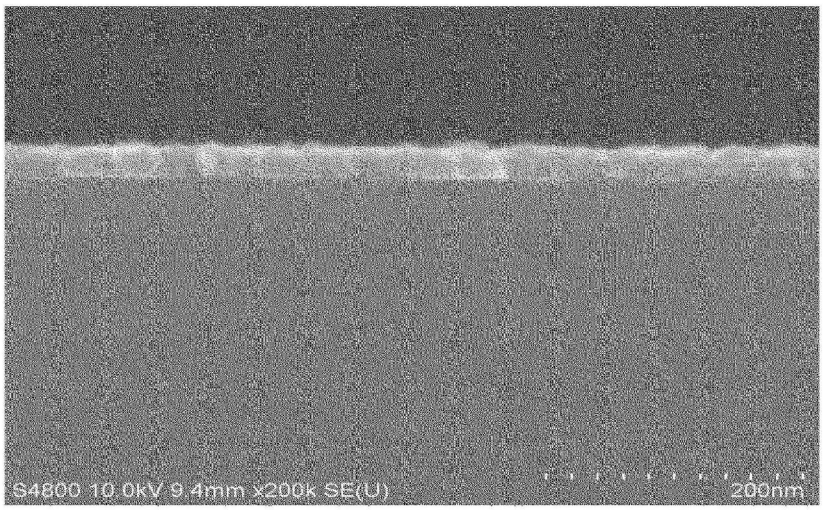
實施例 6


TG
DTA
TG / %
DTA / μV
Temperature / ℃
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

【圖 9】


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

【圖 10】



【圖 11】