(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
2013 年 2 月 7 日(07.02.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/018577 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 16/18 (2006.01) *H01L 21/285* (2006.01)
H01L 21/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/068654

(22) 国際出願日: 2012 年 7 月 24 日(24.07.2012)

(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 2011-170242 2011 年 8 月 3 日(03.08.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 齋藤　昌幸 (**SAITO, Masayuki**) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台２２番地　田中貴金属工業株式会社　筑波事業所内 Ibaraki (JP). 谷内　淳一 (**TANIUCHI, Junichi**) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台２２番地　田中貴金属工業株式会社　筑波事業所内 Ibaraki (JP). 中川　裕文 (**NAKAGAWA, Hirofumi**) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台２２番地　田中貴金属工業株式会社　筑波事業所内 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2013/018577 A1

(54) **Title**: ORGANIC RUTHENIUM COMPOUND FOR CHEMICAL VAPOR DEPOSITION RAW MATERIAL AND PRODUCTION METHOD FOR SAID ORGANIC RUTHENIUM COMPOUND

(54) 発明の名称 : 化学蒸着原料用の有機ルテニウム化合物及び該有機ルテニウム化合物の製造方法

(57) **Abstract**: An organic ruthenium compound for a chemical vapor deposition raw material, characterized by the organic ruthenium compound for the chemical vapor deposition raw material, comprising Dodecacarbonyl Triruthenium (DCR), having an iron (Fe) concentration of no more than 1 ppm. This DCR can be produced by reacting ruthenium salt and carbon monoxide, directly carbonylizing ruthenium, using same as crude DCR, and refining the crude DCR by sublimation. In this synthesis step, it is desirable that the Fe concentration in the obtained crude DCR is no more than 10 ppm.

(57) 要約:　本発明は、ドデカカルボニルトリルテニウム（ＤＣＲ）からなる化学蒸着原料用の有機ルテニウム化合物において、鉄（Ｆｅ）の濃度が１ｐｐｍ以下であることを特徴とする化学蒸着原料用の有機ルテニウム化合物である。本発明におけるＤＣＲは、ルテニウム塩と一酸化炭素と反応させてルテニウムを直接カルボニル化して粗ＤＣＲをすると共に、粗ＤＣＲを昇華法により精製することで製造することができる。この合成工程においては、得られる粗ＤＣＲのＦｅ濃度を１０ｐｐｍ以下とするのが好ましい。

明　細　書

発明の名称 ：

化学蒸着原料用の有機ルテニウム化合物及び該有機ルテニウム化合物の製造方法

技術分野

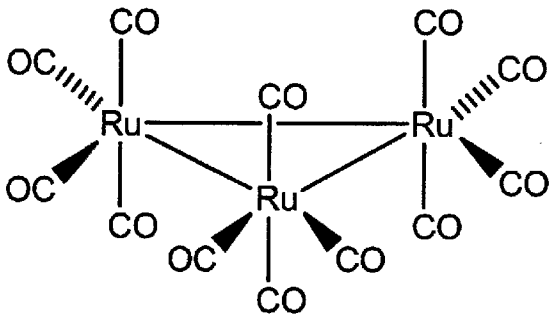
[0001] 本発明は、ＣＶＤ法等の化学蒸着法によりルテニウム薄膜又はルテニウム化合物薄膜を製造するための原料として好適な有機ルテニウム化合物に関する。

背景技術

[0002] 半導体における銅配線の下地形成のための薄膜材料としてルテニウム又はルテニウム化合物が使用されている。これらの薄膜の製造法としては、ＣＶＤ法（化学気相蒸着法）、ＡＬＤ法（原子層蒸着法）といった化学蒸着法が適用されている。

[0003] 化学蒸着法で使用される原料化合物として、従来から多くの有機ルテニウム化合物が知られている。そして、有機ルテニウム化合物の中で、近年実用化が検討されているものの一つとして、下記式で示されるドデカカルボニルトリルテニウム（Ｄｏｄｅｃａｃａｒｂｏｎｙｌ　Ｔｒｉｒｕｔｈｅｎｉｕｍ：以下、ＤＣＲと称する。）がある(非特許文献１、特許文献１)。

[0004] [化1]



[0005] ＤＣＲは、融点１５４～１５５℃の常温で固体（橙色結晶）の物質である。通常、化学蒸着用原料は、原料気化時の取扱い性等の観点から常温で液体

であるものが好ましいとされている。しかし、ＤＣＲの場合、ＲｕとＣＯとから構成されるシンプルな分子構造と、反応ガスを使用することなく熱分解のみで成膜できるという点から、成膜された薄膜中にハイドロカーボンなどの不純物を残留させ難いという利点があること、及び、固体原料であっても原料容器の仕様調整や適切なプロセス制御により薄膜の製造効率にも悪影響がない、といった理由からその活用が期待されている。ＤＣＲを用いたルテニウム薄膜の製造にあたっては、固体のＤＣＲを原料容器内に適宜に配置し、これを加熱しつつ反応ガス（例えば、水素、酸素）と共に反応室に導入して、反応・成膜がなされる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：英国特許第１１６０７６５号明細書

非特許文献

[0007] 非特許文献1：M.L.Green et. al.,J.Electrochem. Soc. Vol.132(No.11),1985,p2677-2685.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ＤＣＲは、上記の通り、適切な装置構成により良好なルテニウム薄膜を製造可能な原料化合物といえる。もっとも、実用化に向けた改良要求もいまだなされているところである。ＤＣＲへの改良要求としては、まず、形成される薄膜の高品質化が挙げられる。これは、どの原料化合物に対しても挙げられる改良事項であるが、ＤＣＲを用いたルテニウム膜は、極めて低い確率であるが、断線等の成膜不良が生じることがあり、製品歩留まりのための改善が求められている。

[0009] そして、ＤＣＲ特有の改良要求として、薄膜製造後に原料容器を開放する際に発火するという現象がたまに見られる点がある。この発火現象は、使用前の原料化合物には見られないが、一度使用された後の残物が発火性を有す

るというものである。そして、かかる発火現象は、作業の安全性を損ない、装置保安のコスト高にも繋がることから防ぐことが好ましい。

[0010] 本発明は、上記課題のもとになされたものであり、発火現象が生じ難く安全性が確保されていると共に、高品質なルテニウム薄膜又はルテニウム化合物薄膜を製造することができるＤＣＲからなる有機ルテニウム化合物を提供する。

課題を解決するための手段

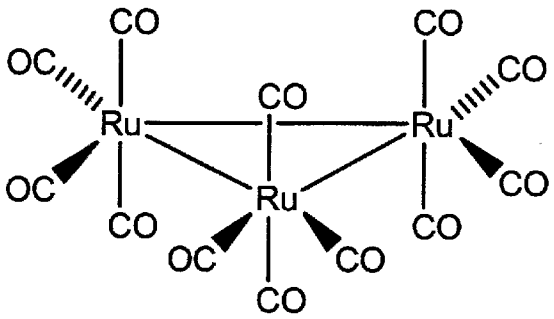
[0011] 本発明者等は、上記課題を解決するため、従来から入手可能であるＤＣＲを基に成膜反応前後の原料化合物の状態を検討した。その結果、これまでのＤＣＲを使用して成膜を行った場合、原料化合物が昇華しきるまで成膜を行っても、原料容器中に残渣が残留することを確認した。このＤＣＲ昇華後の残渣については、単純に考えるならば原料化合物中の不純物と考えられるが、この検討段階において、加熱により生じた不純物の化合物や、ＤＣＲの変質の可能性についての考察を排除することは得策ではない。そこで、本発明者等は、従来のＤＣＲの詳細な成分分析を行うと共に、従来のＤＣＲの製造工程、薄膜製造中（気化中）の原料化合物の状態等について調査・検討し、残渣の発生要因及び発火現象との関連についての考察を行った。

[0012] その結果、まず、従来のＤＣＲには、数１０～１００ｐｐｍ前後の不純物質が含まれており、特に鉄（Ｆｅ）が多く含有されていることを見出した。そして、本発明者等は、鉄が残渣の主要因であるとした場合、発火現象の要因はこの残渣にあると考えた。即ち、鉄は、ＤＣＲの合成過程で混入したと推定できるが、混入する鉄はペンタカルボニル鉄（$Fe(CO)_5$）を生成する。ペンタカルボニル鉄は、光により自然発火性のあるカルボニル鉄（$Fe_2(CO)_9$）と一酸化炭素に分解する物質であり、原料容器開封時の光がこの分解反応を生じさせ、発火現象が生じると考えられる。また、合成時のＤＣＲは発火しないのに、使用後に発火が生じるのは、生成時のペンタカルボニル鉄はＤＣＲ結晶中に包まれているが、使用後ではＤＣＲ結晶表面でペンタカルボニル鉄が濃縮され、空気に接触しやすくなるためと考えられる。

[0013] 以上の検討結果から、本発明者等はルテニウム膜形成用原料としてのＤＣＲには、鉄濃度の規制が必要であるとの考察を得た。

[0014] 上記課題を解決する本発明は、下記化学式で示されるドデカカルボニルトリルテニウムからなる化学蒸着原料用の有機ルテニウム化合物において、鉄（Ｆｅ）の濃度が１ｐｐｍ以下であることを特徴とする化学蒸着原料用の有機ルテニウム化合物である。

[0015] [化1]



[0016] 上記の通り、本発明に係る化学蒸着原料用有機ルテニウム化合物は、鉄の濃度を規制するものである。この鉄濃度の上限を１ｐｐｍとするのは、発火現象の要因となる残渣の発生を抑制するため、及び、ルテニウム薄膜の品質確保のための上限値である。より好ましくは、鉄濃度は０．５ｐｐｍ以下に低減するのが好ましい。残渣発生のより確実な抑制のためである。

[0017] また、化学蒸着原料用有機ルテニウム化合物として、他の不純物が低減されていることがより好ましい。この規制すべき不純物としては、リチウム（Ｌｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、マグネシウム（Ｍｇ）、アルミニウム（Ａｌ）、カルシウム（Ｃａ）、カリウム（Ｋ）、チタン（Ｔｉ）、バナジウム（Ｖ）、クロム（Ｃｒ）、マンガン（Ｍｎ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、亜鉛（Ｚｎ）、ストロンチウム（Ｓｒ）、イットリウム（Ｙ）、モリブデン（Ｍｏ）、イリジウム（Ｉｒ）、白金（Ｐｔ）、金（Ａｕ）、鉛（Ｐｂ）、トリウム（Ｔｈ）、ウラン（Ｕ）が挙げられる。これらの鉄以外の不純物元素濃度は、いずれも１ｐｐｍ以下であることが好ましい。より好ましくは、鉄以外の不純物元素濃度も０．５ｐｐｍ以下とする。

また、鉄を含めた上記不純物元素濃度の合計が、１ｐｐｍ以下であることが特に好ましい。

[0018] 本発明に係る有機ルテニウム化合物を原料化合物とする薄膜形成法は、一般的な化学蒸着法（ＣＶＤ法、ＡＬＤ法）と同様である。即ち、原料化合物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つつ加熱することによりルテニウム又はルテニウム化合物を析出させるものである。

[0019] 次に、本発明に係る有機ルテニウム化合物であるＤＣＲの製造方法について説明する。本発明に係るＤＣＲの製造方法は、ルテニウム塩と一酸化炭素とを溶媒中で反応させる合成工程と、前記合成工程で得られる粗ＤＣＲを昇華法により精製する精製工程とからなるものである。

[0020] 本発明に係る方法は、ＤＣＲの合成工程と得られたＤＣＲの精製工程の２つの工程よりなるものである。ここで、ＤＣＲの合成工程としては、ルテニウム塩を一酸化炭素により直接カルボニル化する方法（以下、直接法と称する）を基礎とする。ＤＣＲの製造方法としては、直接法のほか、例えば、ルテニウム塩を原料とし、これをアセチルアセトナト塩と反応させて得られるアセチルアセトナトルテニウムを中間体とし、中間体をカルボニル化する方法も知られているが、中間体を経由する方法は工程数が多くなり不純物混入の機会が増えるため好ましくないことから直接法を採用するものである。

[0021] そして、本発明では、直接法によるＤＣＲ合成の条件として、反応圧３．０～６．５ＭＰａ、反応温度７５～１２５℃、反応時間８～２０時間と設定する。これらの反応条件の中でも特に反応圧については、注意を要する条件である。これは、一酸化炭素による反応装置の構成材料への腐食を考慮するものである。即ち、一酸化炭素の腐食性は、通常は無視できる程度と考えられているが、高圧下では高圧容器の材料である鉄・ニッケル・クロム等の金属と反応して、金属カルボニル化合物を生成する傾向がある。工業的なＤＣＲ合成装置は、ステンレス等の鋼製の高圧容器を使用することが想定されることから、反応圧を上昇させると装置腐食による鉄の混入が懸念される。かかる観点より、本発明では、カルボニル化反応を進行させることができ、か

つ、一酸化炭素の腐食性を生じさせない圧力として、上記範囲の反応圧を設定している。尚、反応温度、反応時間について上記条件を設定するのは、この範囲を逸脱すると収率が大幅に低減するからである。

[0022] 合成工程における原料であるルテニウム塩は、塩化ルテニウム、酸化ルテニウム、硝酸ルテニウム、ヘキサアンミンルテニウムクロライド、酢酸ルテニウムが好ましい。これらは市販されている物質であり、容易に手に入れることができるからである。特に、塩化ルテニウムが好ましい。尚、この原料は高純度のものが当然好ましい。また、アセチルアセトナトルテニウム（トリス（アセチルアセトナト）ルテニウム（ＩＩＩ））も市販品が存在することから、高純度のものであれば出発原料として使用可能である。

[0023] 尚、ＤＣＲ等の有機金属化合物の合成においては、触媒作用を有する補助金属を用いることが多いが、補助金属の適用は、不純物の混入の要因となることから、本発明では補助金属の添加は不要である。

[0024] 以上のＤＣＲの合成工程は、この工程自体が不純物（特に鉄）の含有量が低減された工程である。この合成工程におけるＤＣＲは粗ＤＣＲと称するが、粗ＤＣＲの鉄濃度は、１０ｐｐｍ以下とするのが好ましい。

[0025] 精製工程は、粗ＤＣＲ中の鉄濃度を更に低減させる工程である。この精製工程は昇華法による。一般的な化合物精製においては、昇華法の他、蒸留、再結晶、カラムクロマト等が知られているが、ＤＣＲについては固体であり融点が高く、溶媒への溶解度が低いことに加え、混入する不純物との分離が再結晶などでは達成できないため、昇華法が最適である。

[0026] 昇華法による精製の条件は、真空度５０Ｐａ以下、加熱温度８０℃～１１０℃、冷却温度２０℃以下とする。真空度は５０Ｐａを超えると昇華速度が低下し、昇華時間が大幅に長くなる。加熱温度は８０℃未満では昇華時間が大幅に遅くなり、１１０℃を超えると昇華速度は速くなるものの、ＤＣＲの熱分解が部分的に生じるおそれがあり、結果的に収率が大幅に低減するからである。

[0027] 尚、本発明では、合成された粗ＤＣＲを昇華法で精製することを必須とす

るが、昇華法による精製後のＤＣＲに他の精製法（再結晶、カラムクロマトグラフィー等）を用いて再度精製を行っても良い。例えば、昇華法により精製を行った後、再結晶法で再度精製を行っても良い。鉄濃度自体は、昇華法による精製で十分低減されるが、昇華の際に微量同伴する有機物等を十分除去する場合には、再結晶により再精製を行うと良い。

発明の効果

[0028] 以上説明したように、本発明に係る有機ルテニウム化合物は、鉄濃度が低減されたＤＣＲからなるものである。本発明は、使用後の残渣を発生させることがなく、残渣による発火現象を抑制する。これにより、薄膜製造の安全性が確保され作業性が良好となる。

[0029] また、不純物である鉄は、原料気化の際にＤＣＲと同伴して気化するとルテニウム薄膜に混入するおそれがあり、これが断線や電気特性低下の要因となると考えられる。従って、鉄濃度が制限された本発明に係る有機ルテニウム化合物は、高品質のルテニウム薄膜を製造することを可能とする。

発明を実施するための形態

[0030] 第１実施形態：塩化ルテニウム２５．４ｇを溶媒である３００ｍＬのメタノールに溶解した。この溶液を容量１Ｌのオートクレーブ(鋼製)に投入し、ここに反応圧６．５ＭＰａまで一酸化炭素を封入した。その後１２５℃で８時間加熱して反応させた。合成反応後、反応液を冷却し、濾過して濾取物を取り出し、橙色のＤＣＲ粗結晶１５．４ｇを得た。合成したＤＣＲ粗結晶をＩＣＰにて鉄濃度を測定したところ、７ｐｐｍであった。

[0031] 上記合成工程で得たＤＣＲ粗結晶を昇華法にて精製した。精製工程は梨型昇華器にＤＣＲ粗結晶を投入し、下記条件にて昇華を行なった。

真空度：１Ｐａ

温度：９５℃

昇華時間：６時間

冷却水温度：８℃

[0032] 昇華終了後冷却部に採取されたＤＣＲ結晶について、ＩＣＰ－ＭＳにて不

純物元素を測定したところ、下記結果を得た。

[0033] [表1]

単位：ppm

元素	Fe	Li	Na	Mg	Al	Ca	K	Ti	V	Cr
濃度	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
元素	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Y	Mo	Ir	Pt
濃度	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
元素	Au	Pb	Th	U						
濃度	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1						

※各元素の定量下限が0.1ppmである

[0034] 比較例：ここでは、従来のＤＣＲの製造方法として、アセチルアセトナトルテニウムを経由する方法にてＤＣＲを製造した（特許文献２）。塩化ルテニウム１５ｇとアセチルアセトナトナトリウム２２ｇを６００ｍＬのメタノールに溶解した。溶液をオートクレーブ(鋼製)に投入し、一酸化炭素:水素（モル比３：１）の混合ガスで１２ＭＰａに加圧した。その後、１６０℃で４時間加熱した。

[0035] 合成反応後、反応液を再結晶により精製した。反応液を冷却し、濾過して濾取物をベンゼン１０００ｍＬに投入し、加熱を行い完全に溶解させた。その後、０℃の冷蔵庫に放置した。１２時間後、析出した結晶を濾過し、橙色のＤＣＲ結晶９．４ｇを得た。合成したＤＣＲ結晶をＩＣＰ－ＭＳにて不純物濃度を測定したところ、下記結果を得た。

[0036]

[表2]

単位：ppm

元素	Fe	Li	Na	Mg	Al	Ca	K	Ti	V	Cr
濃度	120	<0.1	2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	27
元素	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Y	Mo	Ir	Pt
濃度	<0.1	<0.1	10	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
元素	Au	Pb	Th	U						
濃度	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1						

※各元素の定量下限が0.1ppmである

[0037] 上記第１実施形態と比較例とを対比すると、反応圧を規制しつつルテニウム化合物を直接カルボニル化する第１実施形態は、粗ＤＣＲのＦｅ濃度も比較的低く、また、昇華法による精製と組み合わせることでＦｅ濃度を１ｐｐｍ以下にすることができる。一方、比較例は、再結晶による精製を考慮してもＦｅ濃度が１２０ｐｐｍよりかなり高いものとなっている。これは、比較例は、第１実施形態と同じく塩化ルテニウムを出発原料としつつも、アセチルアセトナトルテニウムを経由するため反応工程が多くその分不純物混入の可能性が高いこと、及び、アセチルアセトナトルテニウムのカルボニル化の反応圧が比較的高く反応容器からの鉄の混入が生じやすくなっていること、が要因と考えられる。

[0038] 第２実施形態：上記第１実施形態及び比較例で製造したＤＣＲを用いて、ＣＶＤ法によりルテニウム薄膜を作成した。固体原料容器にＤＣＲ１０ｇを封入し、成膜条件として、原料容器における加熱温度を８０℃とし、キャリアガスを一酸化炭素、反応ガスを水素とした。この成膜試験を５回行い、成膜後原料容器を開封したときの発火の有無、更に、原料容器中の残渣量を評価した。その結果を表３に示す。尚、この試験は、第１実施形態の精製工程を行なっていない粗ＤＣＲ結晶も原料として使用して評価した。

[0039]

[表3]

	試験No.	発火	残渣量
第１実施形態 (Fe=0.5ppm)	1	無	0g
	2	無	0g
	3	無	0g
	4	無	0g
	5	無	0g
参考２ (精製なし) (Fe=7ppm)	1	無	0.057g
	2	無	0.024g
	3	無	0.013g
	4	発火有	—*
	5	無	0.037g
比較例 (Fe=120ppm)	1	発火有	—*
	2	無	0.129g
	3	無	0.237g
	4	発火有	—*
	5	発火有	—*

※発火が生じたときの残渣量は測定不能

[0040] 表３から、鉄濃度が１２０ｐｐｍの比較例は、残渣量が多く、また５回中３回の発火現象を示している。対して第１実施形態は、残渣が全くなく発火現象も観察されない。尚、精製工程を行なわない粗ＤＣＲ結晶（参考例）も、比較例よりは好適な結果であったものの、精製を行なう第１実施形態よりは劣る。従って、鉄濃度の徹底的な低減が必要であることが確認できる。

[0041] 第３実施形態：第１実施形態のＤＣＲ合成工程を基に、合成反応（カルボニル化）の反応条件に関し検討を行った。ここでは、反応圧、反応温度、反応時間を変化させてＤＣＲ（粗ＤＣＲ）を合成し、収率及びＦｅ濃度を評価し

た。尚、その他の反応条件（原料、溶媒）は、第１実施形態と同様とした。この結果を表４に示す。

[0042] [表4]

試験 No.	反応条件			収率	Fe 濃度
	反応圧	反応温度	反応時間		
1（第１実施形態）	6．5MPa	125℃	8Hr	77.7%	7ppm
2	3．0MPa	125℃	8Hr	46.2%	3ppm
3	6．5MPa	60℃	8Hr	62.5%	5ppm
4	6．5MPa	125℃	17Hr	70.0%	8ppm

[0043] 表４から、反応圧を低くすることは、Ｆｅ濃度の低減に有効であるといえる。反応温度も同様の傾向がある。しかし、これらを低くすることは同時に収率を低下させるといえる。従って、合成反応後の粗ＤＣＲについては、精製（昇華）工程をしなければならないことを考慮し、収率と純度とのバランスを考慮した条件設定が好ましいといえる。

[0044] 第４実施形態：ここでは、第１実施形態のＤＣＲ製造工程を基に、精製工程（昇華工程）の条件についての検討を行った。第１実施形態で合成された粗ＤＣＲ（Ｆｅ濃度７ｐｐｍ）について、昇華工程の真空度、昇華温度を変化させて粗ＤＣＲの精製を行なった。その他の条件（昇華時間、冷却温度）は、第１実施形態と同様とした。この結果を表５に示す。

[0045] [表5]

試験 No.	精製条件		Fe 濃度
	真空度	昇華温度	
5（第１実施形態）	1Pa	95℃	0.5ppm
6	50Pa	80℃	0.2ppm
7	1Pa	110℃	0.3ppm

[0046] 表５から、いずれの精製条件でも、Ｆｅ濃度が０．５ｐｐｍ以下の好適なＤＣＲが得られることが確認できた。

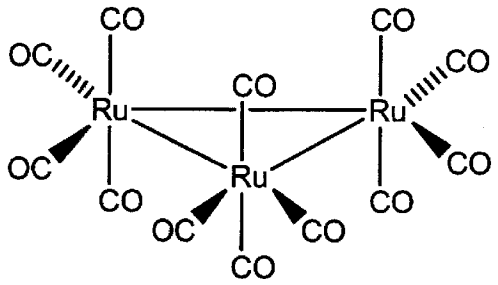
産業上の利用可能性

[0047] 本発明に係るＤＣＲからなる有機ルテニウム化合物は、鉄濃度が低減されており、高品質のルテニウム薄膜を製造することを可能とする。また、使用後の残渣を発生させることもなく、残渣による発火現象を抑制されており、発火現象により取扱い性に支障があったＤＣＲの利用可能性を促進するものである。

請求の範囲

[請求項1] 下記化学式で示されるドデカカルボニルトリルテニウム（ＤＣＲ）からなる化学蒸着原料用の有機ルテニウム化合物において、

[化1]



鉄（Ｆｅ）の濃度が１ｐｐｍ以下であることを特徴とする化学蒸着原料用の有機ルテニウム化合物。

[請求項2] 更に、リチウム（Ｌｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、マグネシウム（Ｍｇ）、アルミニウム（Ａｌ）、カルシウム（Ｃａ）、カリウム（Ｋ）、チタン（Ｔｉ）、バナジウム（Ｖ）、クロム（Ｃｒ）、マンガン（Ｍｎ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、亜鉛（Ｚｎ）、ストロンチウム（Ｓｒ）、イットリウム（Ｙ）、モリブデン（Ｍｏ）、イリジウム（Ｉｒ）、白金（Ｐｔ）、金（Ａｕ）、鉛（Ｐｂ）、トリウム（Ｔｈ）、ウラン（Ｕ）の濃度がいずれも１ｐｐｍ以下である請求項１記載の化学蒸着原料用の有機ルテニウム化合物。

[請求項3] 鉄（Ｆｅ）、リチウム（Ｌｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、マグネシウム（Ｍｇ）、アルミニウム（Ａｌ）、カルシウム（Ｃａ）、カリウム（Ｋ）、チタン（Ｔｉ）、バナジウム（Ｖ）、クロム（Ｃｒ）、マンガン（Ｍｎ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、亜鉛（Ｚｎ）、ストロンチウム（Ｓｒ）、イットリウム（Ｙ）、モリブデン（Ｍｏ）、イリジウム（Ｉｒ）、白金（Ｐｔ）、金（Ａｕ）、鉛（Ｐｂ）、トリウム（Ｔｈ）、ウラン（Ｕ）の濃度の合計が１ｐｐｍ以下である請求項１又は請求項２記載の化学蒸着用ルテニウム化合

物

[請求項4] 原料化合物となる有機ルテニウム化合物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つつ加熱する、ルテニウム薄膜又はルテニウム化合物薄膜の化学蒸着法において、

前記有機ルテニウム化合物として請求項１～請求項３のいずれかに記載の有機ルテニウム化合物を用いる化学蒸着法。

[請求項5] 請求項１～請求項３のいずれかに記載の化学蒸着原料用の有機ルテニウム化合物の製造方法であって、

ルテニウム塩と一酸化炭素とを溶媒中で反応させてルテニウムを直接カルボニル化して粗ＤＣＲを得る合成工程と、前記合成工程で得られる粗ＤＣＲを昇華法により精製する精製工程とからなり、

前記合成工程は、反応条件を反応圧３．０～６．５ＭＰａ、反応温度７５～１２５℃、反応時間８～２０時間とし、

前記精製工程は、条件を真空度５０Ｐａ以下、加熱温度８０℃～１１０℃、冷却温度２０℃以下とする方法。

[請求項6] 合成工程により得られる粗ＤＣＲのＦｅ濃度を１０ｐｐｍ以下とする請求項５記載の化学蒸着原料用の有機ルテニウム化合物の製造方法。

[請求項7] 昇華法による精製工程の後、更に、再結晶法によりＤＣＲを精製する請求項５又は請求項６記載の化学蒸着原料用の有機ルテニウム化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/068654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C16/18(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)
C23C16/18, H01L21/28, H01L21/285

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BANDITELLI, P. et al, Decomposition studies of triruthenium dodecacarbonyl and triosmium dodecacarbonyl., Thermochimica Acta, 1976, Vol.16, p.89-93	1-7
A	WO 2010/101191 A1 (Tokyo Electron Ltd.), 10 September 2010 (10.09.2010), paragraphs [0027], [0041], [0067], [0071] & JP 2011-192661 A & CN 102341902 A & KR 10-2011-0117700 A	1-7
A	WO 2006/109860 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), page 2, line 16 to page 3, line 27 & JP 2006-289228 A & EP 1870159 A1 & CN 101189063 A	1-7

☐ 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
24 October, 2012 (24.10.12)	06 November, 2012 (06.11.12)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japanese Patent Office	
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６８６５４

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, 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.　C23C16/18, H01L21/28, H01L21/285

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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）

WPI, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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	BANDITELLI,P. et al, Decomposition studies of triruthenium dodecacarbonyl and triosmium dodecacarbonyl., Thermochimica Acta, 1976, Vol.16, p.89-93	1-7
A	WO 2010/101191 A1 (東京エレクトロン株式会社) 2010.09.10, 段落[0027],[0041],[0067],[0071] & JP 2011-192661 A & CN 102341902 A & KR 10-2011-0117700 A	1-7

☑　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 ２４．１０．２０１２	国際調査報告の発送日 ０６．１１．２０１２
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　４８６１ 西山　義之 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 2006/109860 A1 (住友化学株式会社) 2006.10.19, 第2頁第16行～第3頁第27行 & JP 2006-289228 A & EP 1870159 A1 & CN 101189063 A	1-7