(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
2021年8月5日(05.08.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/153639 A1

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

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/002933

(22) 国際出願日： 2021年1月28日(28.01.2021)

(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 2020-014851 2020年1月31日(31.01.2020) 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). 津川 智広 **(TSUGAWA Tomohiro)**; 〒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). 岩井 輝久 **(IWAI Teruhisa)**; 〒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). 李 承俊

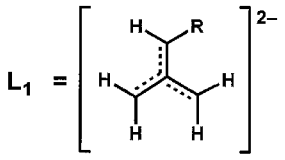
WO 2021/153639 A1

(54) Title: CHEMICAL VAPOR DEPOSITION RAW MATERIAL COMPRISING ORGANIC RUTHENIUM COMPOUND, AND CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD USING SAID CHEMICAL VAPOR DEPOSITION RAW MATERIAL

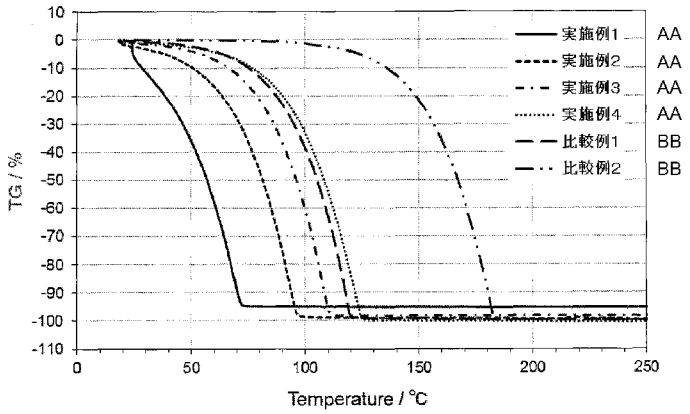
(54) 発明の名称： 有機ルテニウム化合物からなる化学蒸着用原料及び該化学蒸着用原料を用いた化学蒸着法

$RuL_1(CO)_3$

L_1 =



[図6]



AA... EXAMPLE
BB... COMPARATIVE EXAMPLE

(57) Abstract: The present invention pertains to an organic ruthenium compound raw material for producing a ruthenium thin film or a ruthenium compound thin film by means of chemical vapor deposition. The organic ruthenium compound, in which a trimethylenemethane ligand (L_1) and three carbonyl ligands are coordinated to divalent ruthenium, is represented by formula 1. In formula 1, the trimethylenemethane ligand L_1 is represented by formula 2.

［続葉有］

(LEE Seung-Joon); 〒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).

(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, IT, JO, JP, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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)）

[Formula 1] [Formula 2](in the formulas, the substitutent R of the ligand L_1 is : hydrogen; or an alkyl group, cyclic alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, or amino group having a predetermined number of carbon atoms.)

(57) 要約：本発明は、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有機ルテニウム化合物原料に関する。この有機ルテニウム化合物は、２価のルテニウムに、トリメチレンメタン系配位子（L_1）と３つのカルボニル配位子が配位した、下記化１の式で示される有機ルテニウム化合物である。化１において、トリメチレンメタン系配位子L_1は、下記化２の式で示される。 【化１】 【化２】 （上記式中、配位子L_1の置換基Ｒは、水素、又は、所定の炭素数のアルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、のいずれかである。）

明　細　書

発明の名称 ：

有機ルテニウム化合物からなる化学蒸着用原料及び該化学蒸着用原料を用いた化学蒸着法

技術分野

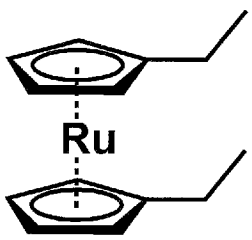
[0001]　本発明は化学蒸着法（化学気相蒸着法（ＣＶＤ法）、原子層堆積法（ＡＬＤ法））によりルテニウム薄膜又はルテニウム化合物薄膜を製造するための有機ルテニウム化合物からなる化学蒸着用原料に関する。詳しくは、分解温度が低く、適度な熱安定性を有する化学蒸着用原料に関する。

背景技術

[0002]　ＤＲＡＭ、ＦＥＲＡＭ等の半導体デバイスの配線・電極材料としてルテニウム又はルテニウム化合物からなる薄膜が使用されている。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（原子層堆積法）といった化学蒸着法が適用されている。このような化学蒸着法で使用される原料（プリカーサー）として、多くの有機ルテニウム化合物が従来から知られている。

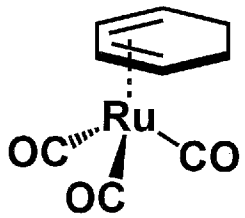
[0003]　化学蒸着用原料としての有機ルテニウム化合物としては、例えば、特許文献１には環状ジエニルであるシクロペンタジエニル又はその誘導体が配位する、化１に示すビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（ＩＩ）が開示されている。この有機ルテニウム化合物は、比較的古くから化学蒸着用の原料化合物として知られている。

[0004] [化1]



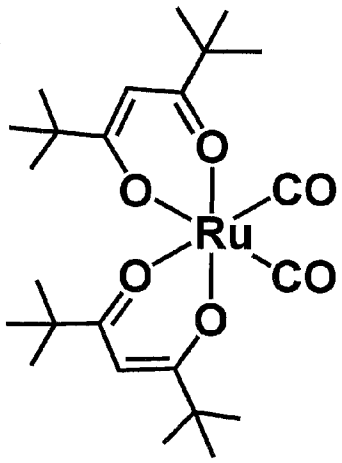
[0005] また、シクロヘキサジエニルとカルボニルを配位子とする、化２の（１，３－シクロヘキサジエン）トリカルボニルルテニウムも化学蒸着用原料としての有機ルテニウム化合物として有用である（特許文献３、非特許文献１）。

[0006] [化2]



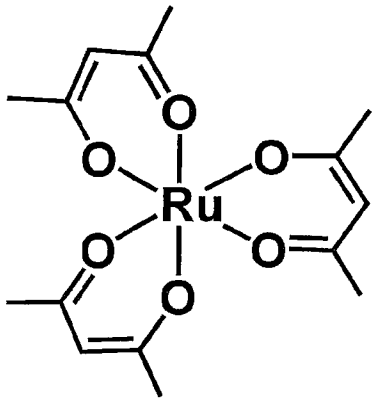
[0007] 更に、ルテニウムに配位する配位子として、β－ジケトナト配位子が適用される有機ルテニウム化合物も有用である。例えば、特許文献２には、テトラメチルヘプタンジオナトとカルボニルが配位する、化３に示すジカルボニル－ビス（テトラメチルヘプタンジオナト）ルテニウムやβ－ジケトナト配位子として３つのアセチルアセトナトが配位する化４に示すトリス（アセチルアセトナト）ルテニウムも知られている。また、特許文献４には化５に示すジカルボニル－ビス（５－メチル－２，４－ヘキサンジケトナト）ルテニウムが開示されている。

[0008] [化3]

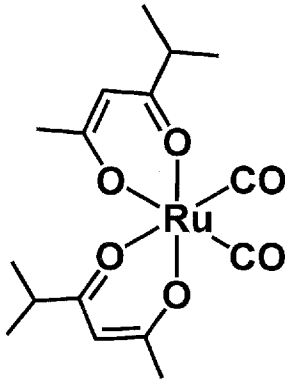


[0009]

[化4]



[0010] [化5]



先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開２０００－２８１６９４号公報

特許文献2：米国特許第６３０３８０９号公報

特許文献3：米国特許第５９６２７１６号公報

特許文献4：特開２０１２－００６８５８号公報

非特許文献

[0012] 非特許文献1：Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｒｅｓｅａｒｃｈ Ｓｏｃｉｅｔｙ Ｓｙｍｐｏｓｉｕｍ Ｂ－Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｐｒｏｃｅｓｓｅｓ，Ｉｎｔｅｒｇｒａｔｉｏｎ ａｎｄ Ｒｅｌｉａｂｉｌｉｔｙ ｉｎ Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｉｎｔｅｒｃｏｎｎｅｃｔｓ ｆｏｒ Ｍｉｃｒｏ－ ａｎｄ

Ｎａｎｏｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃｓ，２００７，９９０．０９９０－Ｂ０８－０１

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 化学蒸着用の有機ルテニウム化合物に要求される特性としては、これまではルテニウム薄膜形成の可否・効率性や原料としての取り扱い性といった、薄膜形成における基本的特性が主体であった。化学蒸着法では、原料化合物を気化して原料ガスとし、これを基板に輸送して基板上で分解して薄膜を形成する方法である。このプロセスにおいては、原料化合物の速やかな気化が必要であるので、容易に気化して原料ガスとなる蒸気圧の高い気化特性を有する化合物が好適であるとされてきた。

[0014] しかし、各種半導体デバイスにおける電極・配線の高密度化や高精細化に伴い、化学蒸着用原料となる有機ルテニウム化合物に要求される特性も多様となっている。

[0015] この要求特性として挙げられるものの一つが、成膜工程で使用できる反応ガスの適用範囲の拡充である。有機ルテニウム化合物は、加熱によって分解するため、単独でもルテニウムを析出することは可能ではある。但し、適切な成膜温度で化合物を分解し成膜速度を確保するため、原料と共に反応ガスを導入するのが一般的である。そして、この反応ガスとして酸素が使用されることが多い。しかし、次世代の半導体デバイスにおいては、薄膜及びその下地である基板の酸化防止が求められている。化学蒸着法による成膜の際に薄膜や基板が酸化することを防止するためには、水素等の還元性ガスを反応ガスとして使用することが好ましい。つまり、水素等の還元性ガスのもとでも高い反応性を有する有機ルテニウム化合物が求められる。

[0016] 上記した従来の有機ルテニウム化合物は、基本的な要求特性は満たしているものの、反応ガスの適用範囲の拡充や熱的安定性に関する要求への対応が困難である。例えば、化１の有機ルテニウム化合物は、蒸気圧が高いことに加え、常温で液体状態にあることから取り扱い性に優れ、これまでの成膜条

件のもとでは有用性のある有機ルテニウム化合物であった。しかし、この有機ルテニウム化合物は、酸素を反応ガスとして使用することが必須であり、基板の酸化防止の要求に応えることはできない。

[0017] 上記化２の有機ルテニウム化合物は、高蒸気圧の化合物であるので、従来の成膜条件のもとでは好適な化合物である。しかも、この有機ルテニウム化合物は、反応ガスとして水素ガスを使用することもできる。しかし、この有機ルテニウム化合物の場合、水素ガスとの反応性が十分でなく、熱的安定性の問題もある。熱的安定性が低い化合物は、基板表面以外で化合物の分解が生じ、原料を安定して供給することが困難であり、歩留まりが悪く取扱い性にも劣る。このため、適度に高い熱的安定性の有機ルテニウム化合物が求められている。

[0018] 上記の化３、化４および化５の有機ルテニウム化合物については、反応ガスの選択肢が比較的広範であり、水素ガスも一応は使用可能であるとされている。但し、これらの有機ルテニウム化合物は、配位子であるβ－ジケトナト配位子の構造中に酸素原子が含まれ、この酸素原子が金属原子であるルテニウムに直接配位している。酸素原子がルテニウム原子に直接配位するβ－ジケトナト配位子を含む有機ルテニウム化合物は、水素ガスとの反応性が十分でなく、配位子中の酸素原子がルテニウム薄膜に混入することがある。反応ガスとして酸素を使用する場合も、酸素がルテニウム薄膜に混入することがある。ルテニウム薄膜への酸素の混入については、特許文献２の中でも言及されており、ルテニウム薄膜中に酸素が３％程度含まれていることが明らかとなっている。ルテニウム薄膜中に混入した酸素は、比抵抗の増加など、電極材料特性に影響を及ぼす場合がある。更に、これらの有機ルテニウム化合物は、実際には水素ガスとの反応性が十分といえるものではないので、水素ガスのもとでの効率的な成膜には適していない。そのため、化３、化４および化５の有機ルテニウム化合物による成膜でも、酸素ガスが使用されることが多い。

[0019] 以上のように、これまでの有機ルテニウム化合物からなる化学蒸着用原料

は、多様化する要求特性に対して必ずしも対応できるものではない。そこで本発明は、気化特性や取扱い性等の化学蒸着用原料としての基本特性について重視しつつ、水素ガス等の還元性ガスに対しても好適な反応性を有する共に、適切な熱的安定性を有す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

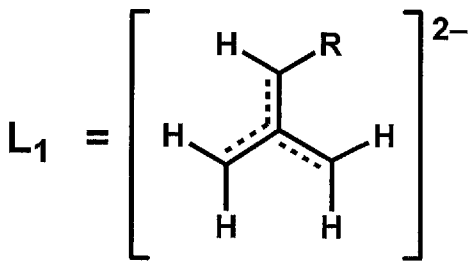
[0020] 上記課題を解決する本発明は、化学蒸着法によりルテニウム薄膜又はルテニウム化合物薄膜を製造するための化学蒸着用原料において、２価のルテニウムに、トリメチレンメタン系配位子（L_1）と３つのカルボニル配位子が配位した、下記の化６式で示される有機ルテニウム化合物からなる化学蒸着用原料である。

[0021] [化6]

$$RuL_1(CO)_3$$

上記化６において、トリメチレンメタン系配位子L_1は、下記の化７の式で示される。

[化7]



（上記の化７の式中、配位子L_1の置換基Ｒは、水素、炭素数１以上８以下の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、炭素数３以上９以下の環状アルキル基、炭素数２以上８以下の直鎖若しくは分岐鎖のアルケニル基、炭素数２以上８以下の直鎖若しくは分岐鎖のアルキニル基、炭素数２以上８以下の直鎖若しくは分岐鎖のアミノ基、炭素数６以上９以下のアリール基、のいずれかである。）

[0022] 本発明に係る化学蒸着用原料を構成する有機ルテニウム化合物は、配位子としてトリメチレンメタン系配位子（L_1）を適用する点において特徴を有する。本発明において、トリメチレンメタン系配位子とは、トリメチレンメタン（η^4－メチレン－１，３－プロパンジイル）からなる配位子、及びトリメチレンメタンに置換基が導入されたトリメチレンメタン誘導体からなる配位子である。従来の化学蒸着用の有機ルテニウム化合物の配位子に対し、トリメチレンメタン系配位子は以下のような利点を有する。

[0023] トリメチレンメタン系配位子の基本となるトリメチレンメタンは、炭素と水素とからなる炭素骨格の少ない三座配位子である。そのため、この配位子は、ルテニウム薄膜にとって不純物となり得る元素を含んでいない。特に、トリメチレンメタン系配位子は、β－ジケトナト配位子とは異なり、ルテニウムに直接配位し得る酸素原子を含まない。そして、後述のとおり水素ガスとの反応性が良好であるので、ルテニウム薄膜への酸素混入や下地基板の酸化が生じ難くなっている。本発明によれば、皮膜への酸素混入や基板の酸化を抑制し、高品質のルテニウム薄膜を成膜できる。

[0024] また、トリメチレンメタン系配位子は、２価のルテニウムに配位する配位子である。これに対し、上記の化２のヘキサジエン等の配位子は、０価のルテニウムに配位する配位子である。ここで、２価のルテニウムによって構成される錯体は、０価のルテニウムで構成される錯体と対比したとき配位子と結合力が高くなる傾向がある。従って、本発明に係る有機ルテニウム化合物は、熱安定性が適度に高い化合物である。

[0025] そして、高原子価（２価）のルテニウムを含む有機ルテニウム化合物は、水素ガスとの反応性が従来技術よりも向上している。よって、本発明に係る有機ルテニウム化合物は、反応ガスとして水素等の還元性ガスを適用することができる。

[0026] 本発明に係る有機ルテニウム化合物は、以上のような錯体の構造的利点及び水素等の還元性雰囲気における高い反応性を獲得することにより、基板及びルテニウム薄膜の品質の問題を解決する。そして、適度な熱安定性の確保

によってロスのない効率的な成膜を可能とする。

[0027] 更に、本発明に係る有機ルテニウム化合物は、高蒸気圧という、化学蒸着用原料に前提的に要求される特性も良好である。有機ルテニウム化合物の蒸気圧は、配位子の分子量に対応する傾向がある。トリメチレンメタン系配位子は、炭素骨格の少ない低分子量の配位子である。そして、トリメチレンメタン系配位子と共にルテニウムに配位するカルボニル配位子も低分子量であることから、蒸気圧が高く気化しやすい化合物である。

[0028] 以上の通りの多くの利点を有する、本発明に係る化学蒸着用原料となる有機ルテニウム化合物について詳細に説明する。以下、中心金属であるルテニウム（２価）に配位する配位子（トリメチレンメタン系配位子（L_1）とカルボニル配位子）に関する説明と本発明に係る有機ルテニウム化合物の具体例等について説明する。

[0029] （Ａ）トリメチレンメタン系配位子（L_1）

本発明で適用する有機ルテニウム化合物は、配位子としてトリメチレンメタン系配位子（L_1）を適用することを特徴とする。

[0030] 本発明において、トリメチレンメタン系配位子（L_1）としてトリメチレンメタンを適用するのは、既に述べたとおり、トリメチレンメタンは化学蒸着用原料の構成要素として好ましい特性を複数具備しているからである。本発明の化学蒸着用原料は、熱安定性や反応性が良好であり、蒸気圧が高く容易に気化して原料ガスとなる気化特性を有する。

[0031] 本発明では、トリメチレンメタン系配位子として、トリメチレンメタンに加えてトリメチレンメタン誘導体を適用する。トリメチレンメタンに置換基を導入するのは、錯体構造に非対称性を付与することで、融点の低下や分解温度及び気化特性の調整を図ることができるからである。融点の低下により、常温で液体状態の化学蒸着用原料とすることができる。そして、分解温度を調整して適切な熱的安定性を得ることができ、気化特性の調整により効率的な成膜を行うことができる。即ち、トリメチレンメタン誘導体の適用により、化学蒸着材料としてより好ましい取扱い性と、安定的で効率的な成膜を

するための熱安定性が得られる。

[0032] 本発明において、トリメチレンメタン系配位子としてトリメチレンメタン誘導体を適用するとき、その置換基Ｒは、炭素数１以上８以下の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、炭素数３以上９以下の環状アルキル基、炭素数２以上８以下の直鎖若しくは分岐鎖のアルケニル基、炭素数２以上８以下の直鎖若しくは分岐鎖のアルキニル基、炭素数２以上８以下の直鎖若しくは分岐鎖のアミノ基、炭素数６以上９以下のアリール基、のいずれかである。

[0033] 置換基Ｒについて、炭素と水素を主体とする上記の炭化水素基に限定するのは、ルテニウム薄膜にとって好ましくない酸素等の元素を化合物の構成元素から排除するためである。

[0034] また、置換基Ｒの炭化水素基の炭素数を制限するのは、有機ルテニウム化合物の熱的安定性を考慮しつつ気化特性の好適化を図るためである。

[0035] 本発明で必要とされる熱安定性を確保するためには、分解温度をある程度高くすることが好ましい。一般的に、化学蒸着に適用される金属錯体においては、配位子に炭化水素基が導入された場合、炭化水素基の炭素数の増大と共に分解温度が上昇する傾向にある。よって、熱的安定性を確保するためには一定以上の炭素数が必要であるが、過度に高い分解温度も基板への影響等を考慮すれば好ましくない。また、分解温度を決定付ける要因は、炭素数のみとは限らない。錯体の分解温度は、分岐鎖の有無や二重結合・三重結合の有無、立体構造等による影響も受け得る。これらを考慮して、熱的安定性の調整のために置換基の炭素数が制限される。

[0036] 更に、トリメチレンメタンに適切な炭素数の炭化水素基を導入することで、有機ルテニウム化合物の気化特性の調整が可能となる。但し、置換基の炭素数の増大により化合物の分子量が大きくなると、蒸気圧が低下することが多い。置換基である炭化水素基の炭素数の制限は、蒸気圧等の気化特性を好適な範囲とするためにも必要である。

[0037] 以上のような理由から、本発明は、熱的安定性（分解温度）や気化特性等の各種特性を複合的に考慮して、置換基Ｒ（アルキル基、アルケニル基、ア

ルキニル基、アミノ基、アリール基）の炭素数を上記のとおり設定した。そして、置換基Ｒとしてより好ましい炭化水素基は、炭素数２以上４以下の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、炭素数５以上８以下の環状アルキル基、炭素数３以上５以下の直鎖若しくは分岐鎖のアルケニル基、炭素数３以上５以下の直鎖若しくは分岐鎖のアルキニル基、炭素数３以上５以下の直鎖若しくは分岐鎖のアミノ基、炭素数６以上８以下のアリール基である。

[0038] 置換基Ｒの具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基（２－ｍｅｔｈｙｌｐｒｏｐｙｌ）、ｓｅｃ－ブチル基（１－ｍｅｔｈｙｌｐｒｏｐｙｌ）、ｔｅｒｔ－ブチル基（１，１－ｄｉｍｅｔｈｙｌｅｔｈｙｌ）、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基（３－ｍｅｔｈｙｌｂｕｔｙｌ）、ネオペンチル基（２，２－ｄｉｍｅｔｈｙｌｐｒｏｐｙｌ）、ｓｅｃ－ペンチル基（１－ｍｅｔｈｙｌｂｕｔｙｌ），ｔｅｒｔ－ペンチル基（１，１－ｄｉｍｅｔｈｙｌｐｒｏｐｙｌ）、ｎ－ヘキシル基、イソヘキシル基（４－ｍｅｔｈｙｌｐｅｎｔｙｌ）、ネオヘキシル基（２，２－ｄｉｍｅｔｈｙｌｂｕｔｙｌ）、ｓｅｃ－ヘキシル基（１－ｍｅｔｈｙｌｐｅｎｔｙｌ）、ｔｅｒｔ－ヘキシル基（１，１－ｄｉｍｅｔｈｙｌｐｅｎｔｙｌ）、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、フェニル基、ベンジル基である。より好ましくは、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基（２－ｍｅｔｈｙｌｐｒｏｐｙｌ），ｎ－ペンチル基、イソペンチル基（３－ｍｅｔｈｙｌｂｕｔｙｌ），ネオペンチル基（２，２－ｄｉｍｅｔｈｙｌｐｒｏｐｙｌ）である。これらの具体例において、特に好ましい置換基Ｒは、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基又はネオペンチル基のいずれかである。

[0039] （Ｂ）カルボニル配位子

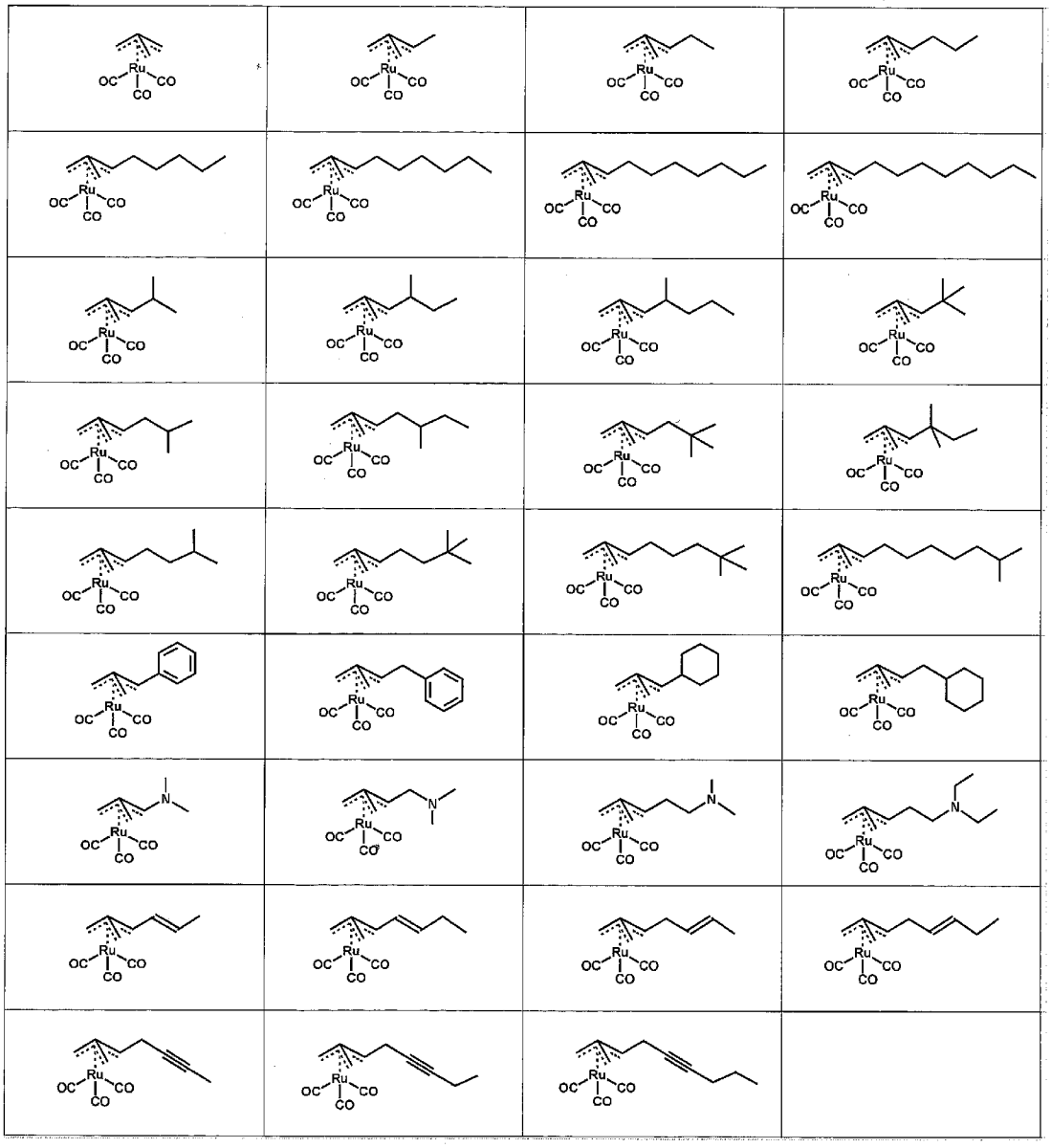
そして、本発明で適用する有機ルテニウム化合物では、トリメチレンメタン系配位子（L_1）と共にルテニウムに配位する配位として、３つのカルボニ

ル配位子を適用する。カルボニル配位子もルテニウムとの結合力が良好であり、錯体全体の熱安定性を向上することができる。また、カルボニル配位子も低分子量の配位子であり、化合物の気化特性を良好にすることができる。

[0040] （Ｃ）本発明の有機ルテニウム化合物の具体例

本発明に係る化学蒸着用原料を構成する有機ルテニウム化合物の好適な具体例は、下記化８の式で示されるような化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0041] [化8]



[0042] 次に、本発明に係る化学蒸着用原料を適用した、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ついて説明する。本発明に係る化学蒸着法では、これまで説明した有機ルテニウム化合物からなる原料を、加熱することにより気化させて原料ガスを発生させ、この原料ガスを基板表面上に輸送して有機ルテニウム化合物を熱分解させてルテニウム薄膜を形成させるものである。

[0043] この化学蒸着法における原料の形態に関し、本発明で適用される有機ルテニウム化合物は、蒸気圧が高いので容易に気化して原料ガスにすることができる。また、適宜の溶媒に溶解して、この溶液を加熱して原料ガスを得ることもできる。このときの原料の加熱温度としては、０℃以上１５０℃以下とするのが好ましい。

[0044] 気化した原料は、適宜のキャリアガスと合流して基板上に輸送される。本発明の有機ルテニウム化合物は、不活性ガス（アルゴン、窒素等）をキャリアガスとし、反応ガスを使用せずともルテニウムの成膜が可能である。但し、ルテニウム薄膜の効率的な成膜のためには、反応ガスの適用が好ましい。そのため、上記した原料ガスは、反応ガスと共に基板上に輸送されることが好ましい。尚、反応ガスは、キャリアガスを兼ねることもできるので、上記した不活性ガス等からなるキャリアガスの適用は必須ではない。

[0045] 原料ガスは反応ガスと共に反応器に輸送され、基板表面で加熱されルテニウム薄膜を形成する。本発明に係る化学蒸着用原料による成膜では、反応ガスとして水素等の還元性ガスを使用可能である。還元性ガスとしては、水素の他、アンモニア、ヒドラジン、ギ酸、アルコール（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール）等のガスが適用できる。

[0046] また、本発明の有機ルテニウム化合物によるルテニウム薄膜等の成膜においては、酸化性ガス又は酸素含有反応剤のガスを反応ガスとすることもできる。上記の通り、酸素等の酸化性ガスは、基板の酸化や薄膜への酸素混入を生じさせ得るが、それらを懸念する必要がない場合には酸化性ガス等を反応ガスとすることで効率的な成膜が可能となる。また、本発明の有機ルテニウ

ム化合物は、酸素等を反応ガスとしても比較的で酸化物を生じさせにくい傾向がある。よって、酸素等の酸化性ガスも反応ガスとして有用である。酸化性ガスとしては、酸素、オゾン等が使用できる。また、酸素含有反応剤とは、構成元素として酸素原子を含み、有機ルテニウム化合物の分解反応に活性を有する化合物である。酸素含有反応剤による反応ガスとしては、ガス状の水やアルコール等が挙げられる。

[0047] 成膜時の成膜温度は、１５０℃以上３５０℃以下とするのが好ましい。１５０℃未満では、有機ルテニウム化合物の分解反応が進行し難く、効率的な成膜ができなくなる。一方、成膜温度が３５０℃を超えて高温となると均一な成膜が困難となると共に、基板へダメージが懸念される等の問題がある。尚、この成膜温度は、通常、基板の加熱温度により調節される。

発明の効果

[0048] 本発明に係る化学蒸着用原料を構成する有機ルテニウム化合物は、ルテニウムに配位する配位子の選定により、水素ガス等による反応性が良好である。また、本発明の有機ルテニウム化合物好適な熱安定性を有する。本発明によれば、水素ガス等の還元性雰囲気で高品質のルテニウム薄膜の成膜が可能であり、基板の酸化と薄膜への酸素混入を高次元で抑制できる。

[0049] 尚、本発明の有機ルテニウム化合物の配位子は、蒸気圧等の観点からも好適な構成である。従って、化学蒸着用原料に従来から要求されている気化特性も良好である。以上から、本発明に係る化学蒸着用原料は、近年の高度に微細化された半導体デバイスの電極形成に有用である。

図面の簡単な説明

[0050] [図1]実施例１の有機ルテニウム化合物のＤＳＣ測定結果を示す図。

[図2]実施例２の有機ルテニウム化合物のＤＳＣ測定結果を示す図。

[図3]実施例３の有機ルテニウム化合物のＤＳＣ測定結果を示す図。

[図4]実施例４の有機ルテニウム化合物のＤＳＣ測定結果を示す図。

[図5]比較例１の有機ルテニウム化合物のＤＳＣ測定結果を示す図。

[図6]実施例１～実施例４及び比較例１、比較例２の各有機ルテニウム化合物

のＴＧ曲線を示す図。

[図7]第1実施形態（反応ガス：水素）で成膜した実施例１のルテニウム薄膜の膜厚方向断面を示すＳＥＭ像。

[図8]第1実施形態（反応ガス：水素）で成膜した実施例３のルテニウム薄膜の膜厚方向断面を示すＳＥＭ像。

[図9]第２実施形態（反応ガス：酸素）で成膜した実施例１のルテニウム薄膜の膜厚方向断面を示すＳＥＭ像。

[図10]第２実施形態（反応ガス：酸素）で成膜した実施例３のルテニウム薄膜の膜厚方向断面を示すＳＥＭ像。

発明を実施するための形態

[0051] 第１実施形態：以下、本発明の実施形態について説明する。本実施形態では、本発明に係る有機ルテニウム化合物について、合成の可否を確認した。ここでは、トリメチレンメタン系配位子（L_1）として、トリメチレンメタン（実施例１）に加え、置換基Ｒがエチル基（実施例２）、プロピル基（実施例３）、イソブチル基（実施例４）、オクチル基（実施例５）となるトリメチレンメタン系配位子が配位した有機ルテニウム化合物を合成した。そして、これらの有機ルテニウム化合物についての物性評価を行い、更にルテニウム薄膜の成膜試験を行った。

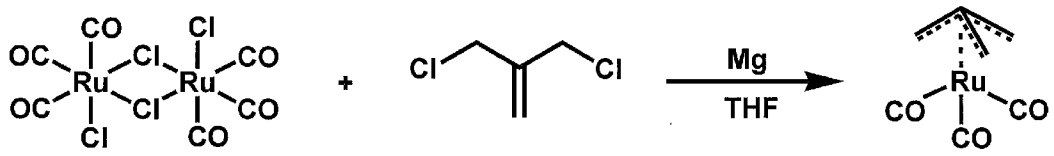
[0052] ［有機ルテニウム化合物の合成］

実施例１：（η^4－メチレン－１，３－プロパンジイル）トリカルボニルルテニウムの合成

トリカルボニル－ジクロロルテニウムダイマー５０．０ｇ（９７．５ｍｍｏｌ）をテトラヒドロフラン１４００ｍｌに懸濁し、３－クロロ－２－（クロロメチル）－１－プロペン　２７．０ｇ（２１４．５ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン溶液３００ｍｌを加えた。削状マグネシウム１２．０ｇ（４７９ｍｍｏｌ）をゆっくりと加え、その後室温で８時間撹拌した。反応混合物にメタノール１０ｍＬを加えクエンチし、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をペンタン５００ｍＬで１回、次いで２５０ｍＬで２回抽出し、溶媒を減

圧留去した。得られたオイルを蒸留精製することで、目的物として無色液体１７．０ｇ（７１．１ｍｍｏｌ）を得た（収率３６％）。合成反応は、下記のとおりである。

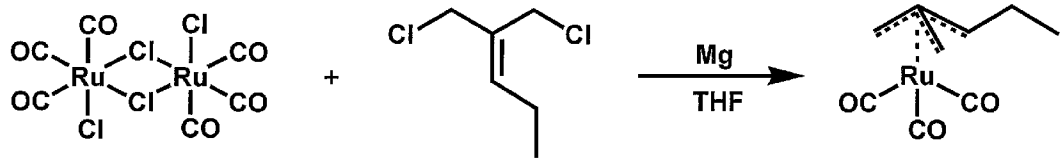
[0053] [化9]



[0054] 実施例２：（η⁴－２－プロピリデン－１－イル，３－プロパンジイル）トリカルボニルルテニウムの合成

トリカルボニル－ジクロロルテニウムダイマー１２．２ｇ（２４．０ｍｍｏｌ）をテトラヒドロフラン４２０ｍｌに懸濁し、１－クロロ－２－（クロロメチル）－２－ペンテン８２．０ｇ（５３．６ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン溶液１００ｍｌを加えた。削状マグネシウム４．４ｇ（１９２ｍｍｏｌ）をゆっくりと加え、その後室温で３時間撹拌した。反応混合物にメタノール１２ｍＬを加えクエンチし、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をペンタン３０ｍＬで３回抽出し、溶媒を減圧留去した。得られたオイルを蒸留精製することで、目的物として無色液体４．８４ｇ（１８．１ｍｍｏｌ）を得た（収率３８％）。本実施例における合成反応は、下記のとおりである。

[0055] [化10]

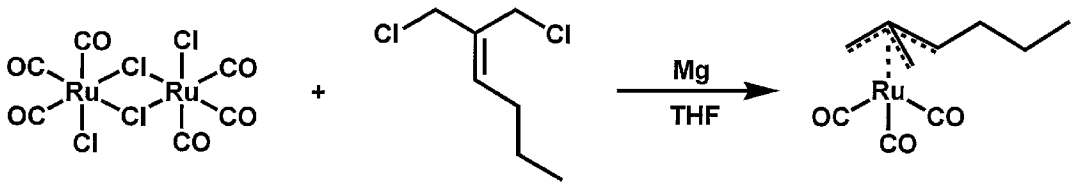


[0056] 実施例３：（η⁴－２－ブチリデン－１，３－プロパンジイル）トリカルボニルルテニウムの合成

トリカルボニル－ジクロロルテニウムダイマー６．１２ｇ（１２．０ｍｍｏｌ）をテトラヒドロフラン２００ｍｌに懸濁し、１－クロロ－２－（クロ

ロメチル）－２－ヘキセン４．８１ｇ（２８．８ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン溶液５０ｍｌを加えた。削状マグネシウム２２．７ｇ（９６．０ｍｍｏｌ）をゆっくりと加え、その後室温で３時間撹拌した。反応混合物にメタノール６ｍＬを加えクエンチし、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をペンタン３０ｍＬで３回抽出し、溶媒を減圧留去した。得られたオイルを蒸留精製することで、目的物として無色液体２７．９ｇ（９．９２ｍｍｏｌ）を得た（収率４１％）。本実施例における合成反応は、下記のとおりである。

[0057] [化11]

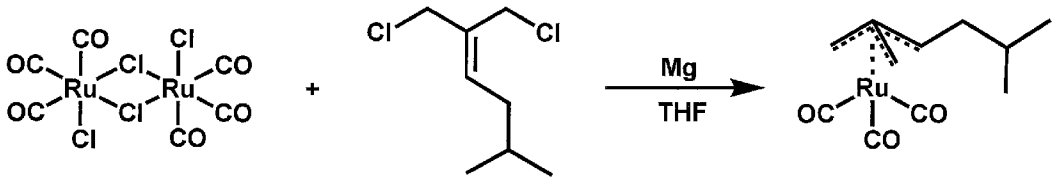


[0058] 実施例４：（η^4－２－（３－メチルブチリデン）－１，３－プロパンジイル）トリカルボニルルテニウムの合成

トリカルボニル－ジクロロルテニウムダイマー６．１２ｇ（１２．０ｍｍｏｌ）をテトラヒドロフラン２００ｍｌに懸濁し、１－クロロ－２－（クロロメチル）－５－メチル－２－ヘキセン５．２１ｇ（２８．８ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン溶液５０ｍｌを加えた。削状マグネシウム２．２ｇ（９６．０ｍｍｏｌ）をゆっくりと加え、その後室温で３時間撹拌した。反応混合物にメタノール６ｍＬを加えクエンチし、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をペンタン３０ｍＬで３回抽出し、溶媒を減圧留去した。得られたオイルを蒸留精製することで、目的物として無色液体２．１２ｇ（７．１８ｍｍｏｌ）を得た（収率３０％）。本実施例における合成反応は、下記のとおりである。

[0059]

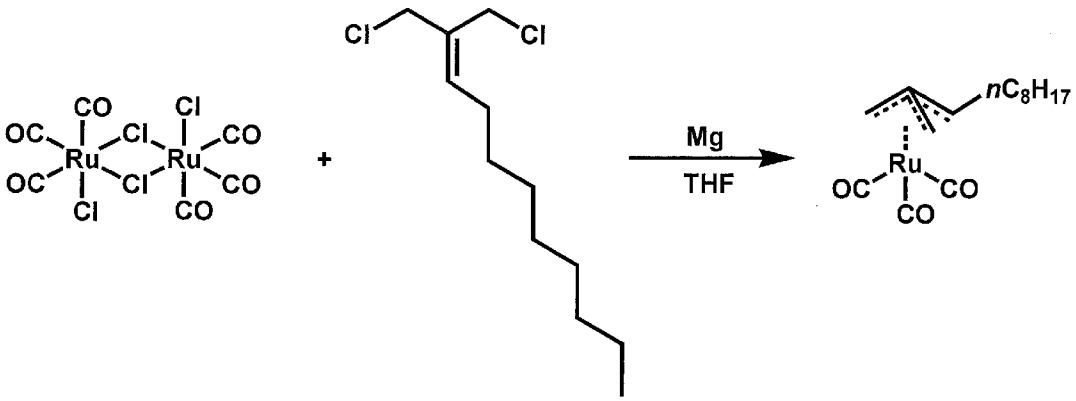
[化12]



[0060] 実施例５：（η^4－２－ノニリデン－１，３－プロパンジイル）トリカルボニルルテニウムの合成

トリカルボニル－ジクロロルテニウムダイマー６．１２ｇ（１２．０ｍｍｏｌ）をテトラヒドロフラン２００ｍｌに懸濁し、１－クロロ－２－（クロロメチル）－２－ウンデセン６．８３ｇ（２８．８ｍｍｏｌ）のテトラヒドロフラン溶液５０ｍｌを加えた。削状マグネシウム２．２ｇ（９６．０ｍｍｏｌ）をゆっくりと加え、その後室温で３時間撹拌した。反応混合物にメタノール６ｍＬを加えクエンチし、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をペンタン３０ｍＬで３回抽出し、溶媒を減圧留去した。得られたオイルを蒸留精製することで、目的物として３．３７ｇ（９．６０ｍｍｏｌ）を得た（収率４０％）。本実施例における合成反応は、下記のとおりである。

[0061] [化13]



[0062] 以上のとおり、本実施形態において、置換基Ｒとして、水素及び炭素数１～８の炭化水素基を有する有機ルテニウム化合物を合成可能であることが確認された。

[0063] [物性評価]

本実施形態で合成した有機ルテニウム化合物のうち、実施例１～実施例５の化合物について、各種物性（融点、分解温度、気化特性）を検討評価した。

[0064] （Ｉ）融点の検討

各実施例の有機ルテニウム化合物について示差走査熱量測定（ＤＳＣ）を行い融点と分解温度を測定した。ＤＳＣは、測定装置として、ＮＥＴＺＳＣＨ社製　ＤＳＣ３５００－ＡＳＣにて、サンプル重量１．０ｍｇ、キャリアガスを窒素として、走査速度１０℃／ｍｉｎで測定温度範囲を－６０℃～４００℃として測定した。ＤＳＣは、比較のため、従来技術である（１，３－シクロヘキサジエン）トリカルボニルルテニウム（上述した化２：比較例１とする）についても行った。実施例１～実施例４及び比較例１の各有機ルテニウム化合物のＤＳＣの結果を図１～図５に示す。

[0065] ＤＳＣの結果、実施例１（Ｒ＝水素）の有機ルテニウム化合物においては、２１．５℃で融点を示すピークが観察された。一方、実施例２（Ｒ＝メチル基）、実施例３（Ｒ＝エチル基）、実施例４（Ｒ＝イソブチル基）の有機ルテニウム化合物のＤＳＣでは－６０℃を下限とする測定温度範囲での融点を示すシグナルはみられなかった。

[0066] 上記のＤＳＣの結果から、本実施形態に係る有機ルテニウム化合物は、いずれも常温（２５℃前後）において液体状態で取り扱うことが可能であることが確認された。そして、トリメチレンメタンに置換基（エチル、プロピル、イソブチル）を導入した実施例２～実施例４の有機ルテニウム化合物は、置換基のない実施例１に対して融点が大きく低下することが分かった。これらの実施例の有機ルテニウム化合物は、常温において更に安定して液体状態を維持できる化合物といえる。トリメチレンメタンに炭化水素基を導入することで、成膜工程における化学蒸着用原料の取扱い性を良好にすることができることが確認された。尚、比較例１の有機ルテニウム化合物の融点は２４．６℃であり、実施例１とほぼ同じ融点である。

[0067] （ＩＩ）熱安定性の検討

そして、ＤＳＣの分析結果から、各有機ルテニウム化合物の分解温度が測定できる。ＤＳＣによって測定された各有機ルテニウム化合物の分解温度は下記のとおりである。

[0068] [表1]

	L1の置換基R	分解温度
実施例１	水素	282.2℃
実施例２	エチル基	243.4℃
実施例３	プロピル基	285.8℃
実施例４	イソブチル基	285.2℃
比較例１	－	190.1℃

[0069] 上記のとおり、従来化合物である（１，３－シクロヘキサジエン）トリカルボニルルテニウム（比較例１）の分解温度は１９０．１℃である。一方、トリメチレンメタン系配位子（L_1）が配位する実施例１～実施例４の有機ルテニウム化合物は、比較例１に対して分解温度が高く熱安定性に優れているといえる。尚、置換基Ｒが水素である実施例１と、置換基として炭化水素基が導入された実施例２～実施例４とを対比すると、エチル基を導入した実施例２では、実施例１よりも分解温度が低下している。そして、プロピル基を導入した実施例３、イソブチル基を導入した実施例４で分解温度が上昇する。置換基の炭素数は、分解温度を変化させるものの単純な傾向を示すわけではなく、分解温度は、錯体中の分枝鎖の存在や立体構造等の影響も受けていると考えられる。

[0070] （ＩＩＩ）気化特性（蒸気圧）の検討

次に、実施例１～実施例４の有機ルテニウム化合物について、熱重量－示唆熱分析（ＴＧ－ＤＴＡ）を用いて気化特性の検討を行った。ＴＧ－ＤＴＡは、ＢＲＵＫＥＲ社製ＴＧ－ＤＴＡ２０００ＳＡにて、サンプル重量５ｍｇをアルミニウム製セルに充填し、窒素雰囲気下にて、昇温速度５℃／ｍｉｎ、測定温度範囲室温～５００℃にて、熱量および重量変化を観察した。ＴＧ

－ＤＴＡによる検討は、比較のため、比較例１の有機ルテニウム化合物（（１，３－シクロヘキサジエン）トリカルボニルルテニウム）と、同じく従来技術であるジカルボニル－ビス（５－メチル－２，４－ヘキサンジケトナト）ルテニウム（上記の化５：比較例２とする）についての測定を行った。

[0071] 実施例１～実施例４、比較例の有機ルテニウム化合物のＴＧ曲線を図５に示す。実施例１～実施例４のトリメチレンメタン系配位子が配位する有機ルテニウム化合物は、比較例２（ジカルボニル－ビス（５－メチル－２，４－ヘキサンジケトナト）ルテニウム）に対して、いずれも蒸気圧が高く速やかに気化することが分かる。また、比較例１（（１，３－シクロヘキサジエン）トリカルボニルルテニウム）との対比においても、実施例１～実施例３の有機ルテニウム化合物は蒸気圧が高い。実施例４は、比較例１と同等の蒸気圧といえる。従って、本実施形態の有機ルテニウム化合物は、蒸気圧の観点からの気化特性は良好といえる。

[0072] また、実施例１～実施例４を対比すると、置換基として炭化水素基の導入のないトリメチレンメタンが配位する実施例１が最も蒸気圧が高く気化し易い。つまり、置換基が導入され分子量が増大することで、蒸気圧が低下する傾向があることがわかる。もっとも、実施例１はＴＧ－ＤＴＡ測定の際、試料のセットと同時に気化し始めていたことから、蒸気圧が若干高過ぎともいえた。そのため、トリメチレンメタン配位子に置換基を導入することは、蒸気圧の調整の観点から有効となる場合があると考えられる。

[0073] 以上の物性評価の結果から、本発明のトリメチレンメタン系配位子が配位する有機ルテニウム化合物は、液体で取り扱い性に優れ、好適な蒸気圧で有用な気化特性を有し、その一方で分解温度は２００℃以上で適度な熱安定性を有し、化学蒸着用原料として好適であることが確認された。

[0074] ［成膜試験］

本実施形態の実施例１（Ｒ＝水素）、実施例３（Ｒ＝プロピル基）の有機ルテニウム化合物について成膜試験を行い、ルテニウム薄膜の成膜可否について検討を行った。また、対比のため、従来の化学蒸着用原料であるジカル

ボニル－ビス（５－メチル－２，４－ヘキサンジケトナト）ルテニウム（化５、特許文献４）についての成膜試験も行った（比較例２）。

[0075] 本実施形態に係る有機ルテニウム化合物を原料として、ＣＶＤ装置（ホットウォール式ＣＶＤ成膜装置）によりルテニウム薄膜を形成させた。成膜条件は下記の通りである。

[0076] 基板材質：Ｓｉ

キャリアガス（窒素ガス）：１０ｓｃｃｍ、２００ｓｃｃｍ

反応ガス（水素ガス）：１０ｓｃｃｍ、２００ｓｃｃｍ

成膜圧力：３０ｔｏｒｒ、５０ｔｏｒｒ

成膜時間：１５ｍｉｎ、３０ｍｉｎ

成膜温度：１９０℃、２００℃、２１０℃、２３０℃、２５０℃

[0077] 上記条件でルテニウム薄膜を成膜し、膜厚と抵抗値を測定した。ルテニウム薄膜の膜厚は、日立ハイテクサイエンス社製　ＥＡ１２００ＶＸを用いたＸＲＦ（Ｘ線反射蛍光法）の結果から、複数箇所の膜厚を測定し、その平均値を算出した。また、抵抗値は、４探針法にて測定した。この測定の結果を表２に示す。図６、図７に、実施例１、実施例３のルテニウム薄膜の膜厚方向断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）にて観察した結果を示す。

[0078] [表2]

試料	基板材質	窒素ガス (sccm)	水素ガス (sccm)	成膜圧力 (torr)	成膜時間 (min)	成膜温度 (℃)	Ｒｕ膜厚 (nm)	比抵抗 (μΩ・cm)
実施例1	Si	10	10	30	15	190	4.22	13.4
						200	5.21	15.4
実施例3		200	200	50		190	2.46	34.6
						210	4.76	40.2
						230	7.65	43.1
比較例2		10	200		30	250	17.8	65.8

[0079] 図７及び図８で示すとおり、実施例１及び実施例３の有機ルテニウム化合物によって、表面が平滑で均一なルテニウム薄膜が形成されていることが確認できる。実施例１及び実施例３の有機ルテニウム化合物によって、短時間

で十分な膜厚のルテニウム薄膜が形成できることが確認された。また、比較例２の有機ルテニウム化合物による成膜条件と対比すると、各実施例の有機ルテニウム化合物は、より低温での成膜が可能であることがわかる。本発明に係る有機ルテニウム化合物は、反応ガスである水素との反応性が高く、効率的な成膜を可能とする。

[0080] また、薄膜の品質に関してみると、比較例２と比較して、比抵抗が格段に低い高品質なルテニウム薄膜であることが確認できる。本発明の有機ルテニウム化合物は、β－ジケトナト配位子を含む比較例２の有機ルテニウム化合物と異なり、ルテニウムに直接配位し得る酸素原子を含まず、水素等との反応性が良好である。そのため、ルテニウム薄膜への酸素混入のおそれが少なく、比抵抗の低い高品質のルテニウム薄膜を成膜できる。

[0081] 第２実施形態：本実施形態では、第１実施形態の実施例１（Ｒ＝水素）、実施例３（Ｒ＝プロピル基）、比較例２の有機ルテニウム化合物を原料とし、反応ガスとして酸素を適用してルテニウム薄膜の成膜試験を行った。成膜は、第１実施形態と同じＣＶＤ装置（ホットウォール式ＣＶＤ成膜装置）を使用した。成膜条件は下記の通りである。

[0082] 基板材質：Ｓｉ

キャリアガス（窒素ガス）：１０ｓｃｃｍ、５０ｓｃｃｍ

反応ガス（酸素ガス）：１０ｓｃｃｍ

成膜圧力：１ｔｏｒｒ、２ｔｏｒｒ、３ｔｏｒｒ

成膜時間：１５ｍｉｎ、３０ｍｉｎ

成膜温度：１９０℃、２１０℃、２５０℃

[0083] 上記条件でルテニウム薄膜を成膜し、膜厚と抵抗値を測定した。ルテニウム薄膜の膜厚及び抵抗値の測定方法は第１実施形態と同様である。この測定の結果を表３に示す。また、図９及び図１０に、実施例１及び実施例３のルテニウム薄膜のＳＥＭ像を示す。

[0084]

[表3]

試料	基板材質	窒素ガス (sccm)	酸素ガス (sccm)	成膜圧力 (torr)	成膜時間 (min)	成膜温度 (℃)	Ｒｕ膜厚 (nm)	比抵抗 (μΩ・cm)
実施例1	Si	10	10	1	15	190	25.3	20.2
実施例3		50		3		210	24.8	25.8
比較例2		10		2	30	250	21.6	46.4

[0085] 表３及び図８、図９から、実施例１及び実施例３の有機ルテニウム化合物は酸素を反応ガスとしてもルテニウム薄膜を成膜できることが分かる。本実施形態でも、表面が平滑で均一なルテニウム薄膜が形成されている。また、実施例１、３の有機ルテニウム化合物は、比較例２の有機ルテニウム化合物よりも低温で高い成膜速度でルテニウム薄膜を成膜させることができる。そして、成膜したルテニウム薄膜の比抵抗を対比すると、実施例１及び実施例３によるルテニウム薄膜は、比較例２によるルテニウム薄膜と比較して比抵抗が極めて低い。実施例１、３の有機ルテニウム化合物によれば、酸素を反応ガスとしてもルテニウム酸化物の生成が抑制されているためと考えられる。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明に係る化学蒸着用の原料を構成する有機ルテニウム化合物は、熱安定性が高く、反応ガスとして水素等の還元性ガスを適用してもルテニウム薄膜の成膜が可能である。また、酸素を反応ガスとしても良好なルテニウム薄膜の成膜が可能である。本発明に係る化学蒸着用原料は、好適な蒸気圧を有し取扱性も良好である。本発明は、ＤＲＡＭ等の半導体デバイスの配線・電極材料としての使用に好適である。

請求の範囲

[請求項1] 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化学蒸着用原料において、

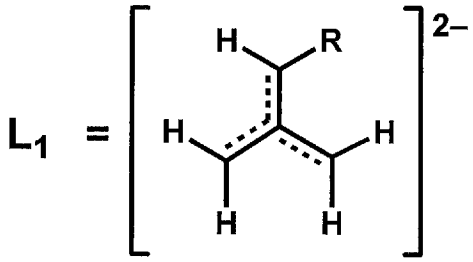
２価のルテニウムに、トリメチレンメタン系配位子（L_1）と３つのカルボニル配位子が配位した、下記化１の式で示される有機ルテニウム化合物からなる化学蒸着用原料。

[化1]

$$RuL_1(CO)_3$$

上記化１において、トリメチレンメタン系配位子L_1は、下記化２の式で示される。

[化2]



（上記の化１の式中、配位子L_1の置換基Ｒは、水素、炭素数１以上８以下の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、炭素数３以上９以下の環状アルキル基、炭素数２以上８以下の直鎖若しくは分岐鎖のアルケニル基、炭素数２以上８以下の直鎖若しくは分岐鎖のアルキニル基、炭素数２以上８以下の直鎖若しくは分岐鎖のアミノ基、炭素数６以上９以下のアリール基、のいずれかである。）

[請求項2] 配位子L_1の置換基Ｒが、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基又はネオペンチル基のいずれかである請求項１記載の化学蒸着用原料。

[請求項3] 有機ルテニウム化合物からなる原料を気化して原料ガスとし、前記

原料ガスを共に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、

前記原料として請求項１又は請求項２記載の化学蒸着用原料を用い、前記反応ガスとして水素を用いる化学蒸着法。

[請求項4] 反応ガスとして還元性ガスを適用し、

原料ガスを前記反応ガスと共に基板表面に導入して加熱する請求項３記載の化学蒸着法。

[請求項5] 還元性ガスは、水素、アンモニア、ヒドラジン、ギ酸、アルコールのいずれかのガスである請求項４記載の化学蒸着法。

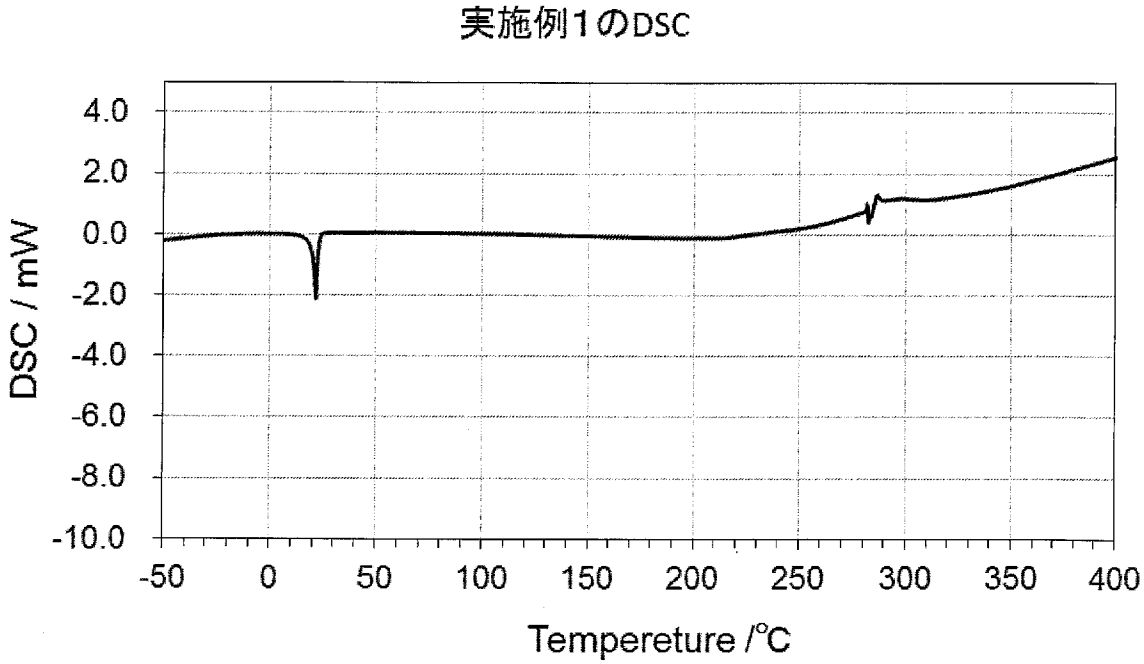
[請求項6] 反応ガスとして酸化性ガス又は酸素含有反応剤のガスのいずれかを適用し、

原料ガスを前記反応ガスと共に基板表面に導入して加熱する請求項３記載の化学蒸着法。

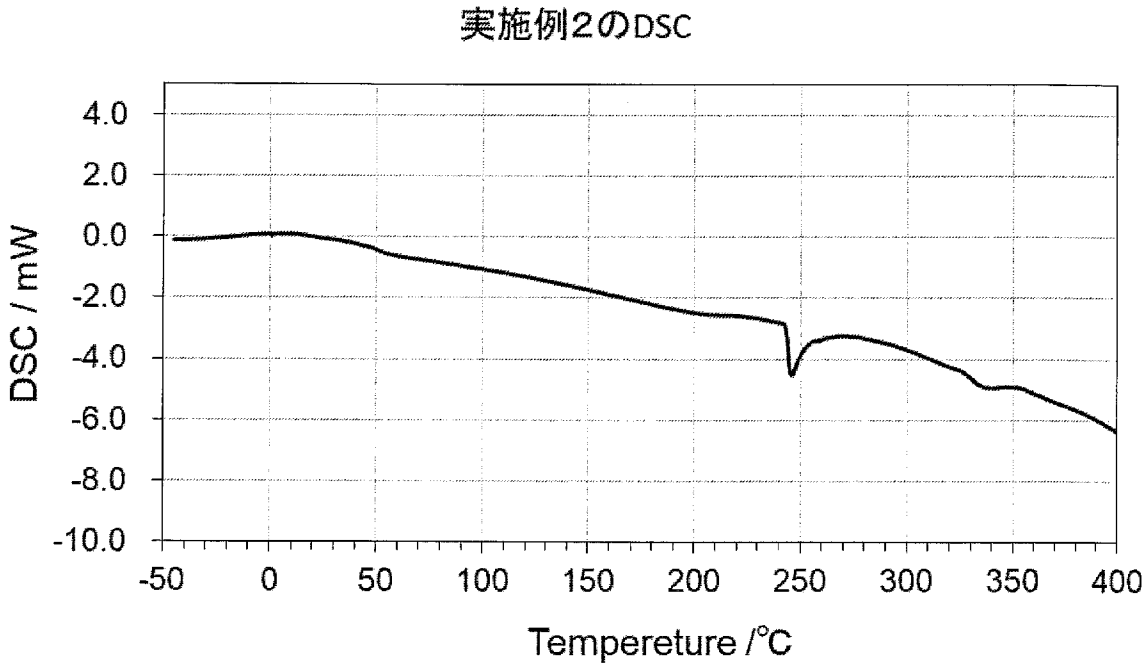
[請求項7] 酸化性ガスは、酸素、オゾンのいずれかのガスであり、酸素含有反応剤のガスは、水、アルコールのいずれかのガスである請求項６記載の化学蒸着法。

[請求項8] 成膜温度を１５０℃以上３５０℃以下とする請求項３～請求項７のいずれかに記載の化学蒸着法。

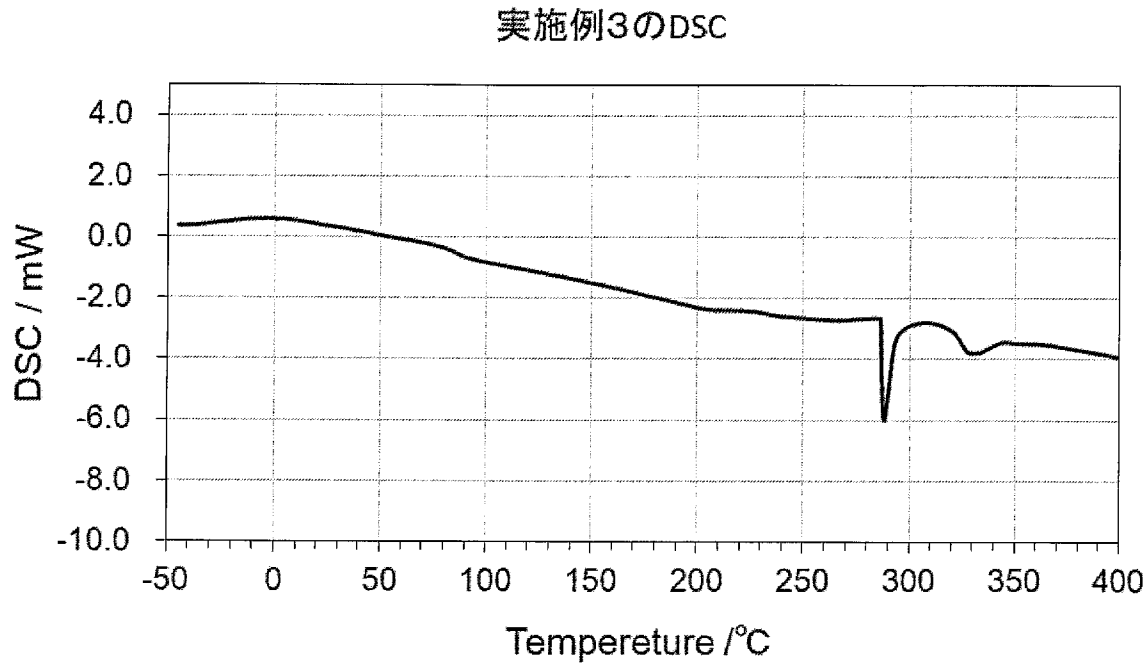
[図1]


実施例1のDSC
4.0
2.0
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
DSC / mW
-50
0
50
100
150
200
250
300
350
400
Tempereture /℃

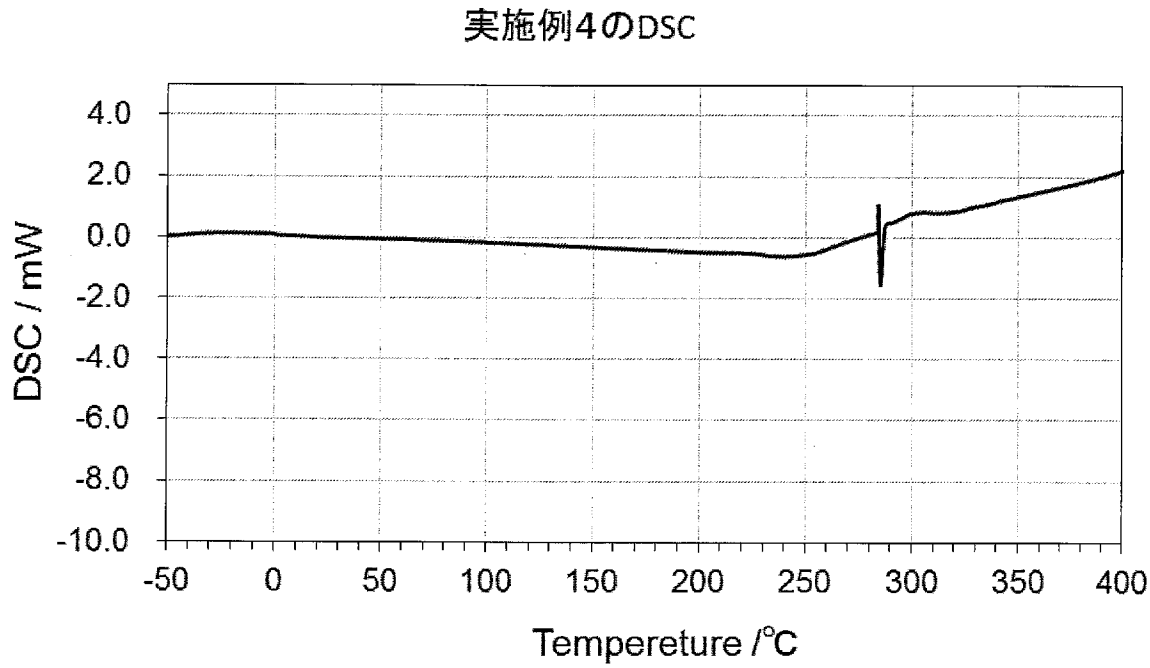
[図2]


実施例2のDSC
4.0
2.0
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
DSC / mW
-50
0
50
100
150
200
250
300
350
400
Tempereture /℃

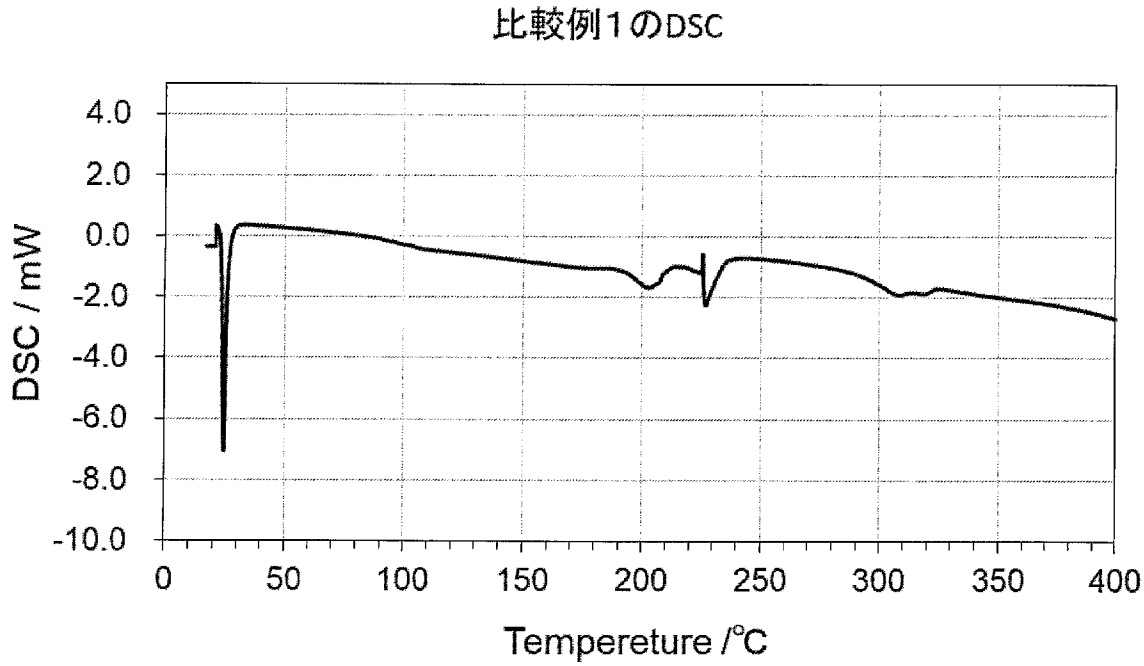
[図3]


実施例3のDSC
4.0
2.0
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
DSC / mW
-50
0
50
100
150
200
250
300
350
400
Tempereture /℃

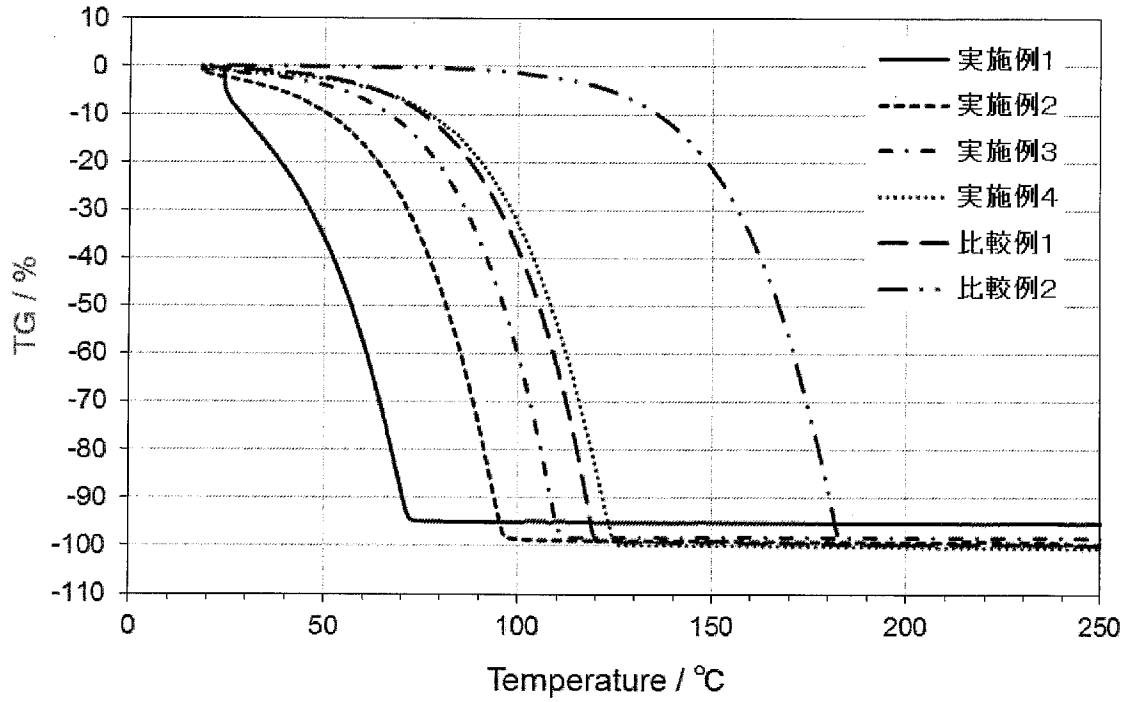
[図4]


実施例4のDSC
4.0
2.0
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
DSC / mW
-50
0
50
100
150
200
250
300
350
400
Tempereture /℃

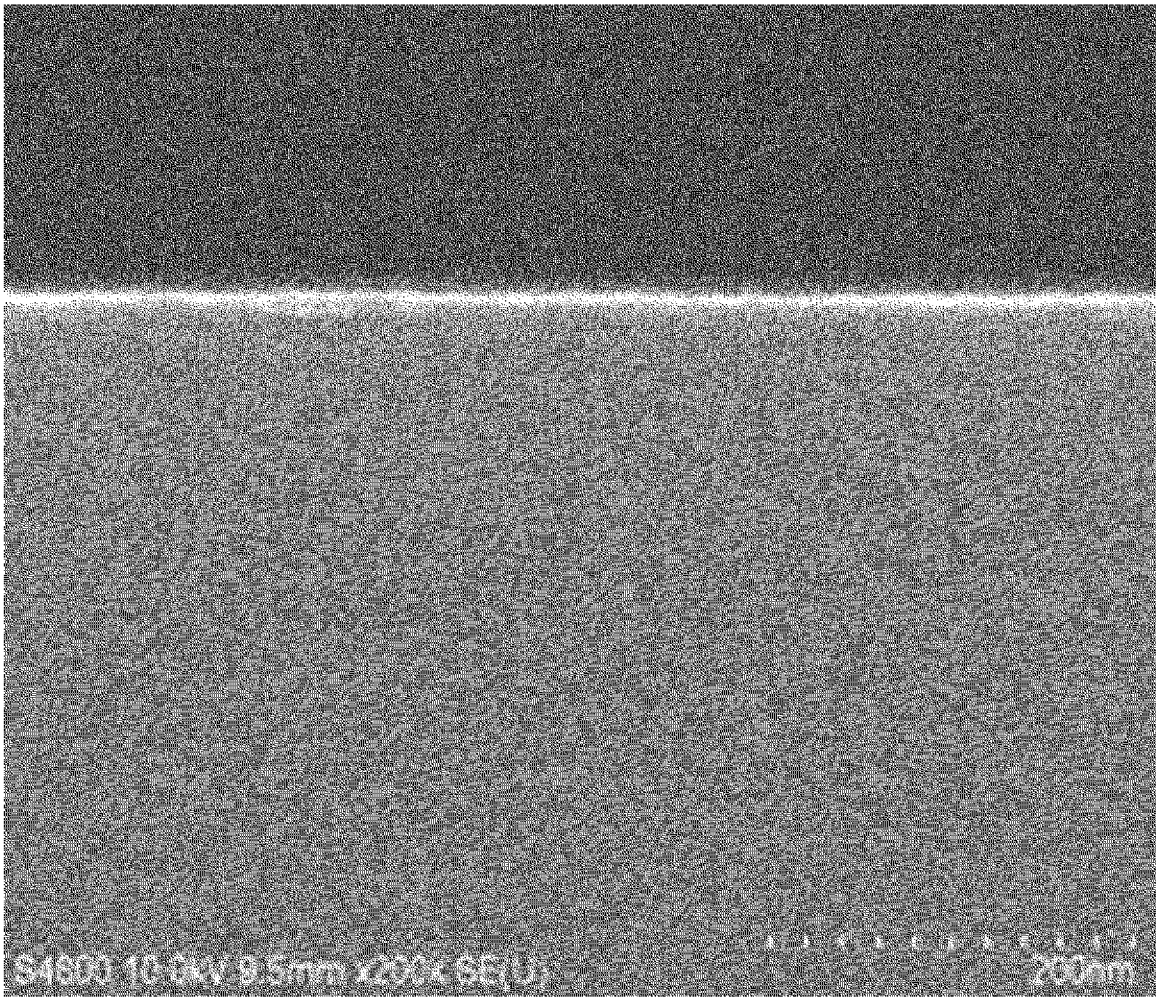
[図5]


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

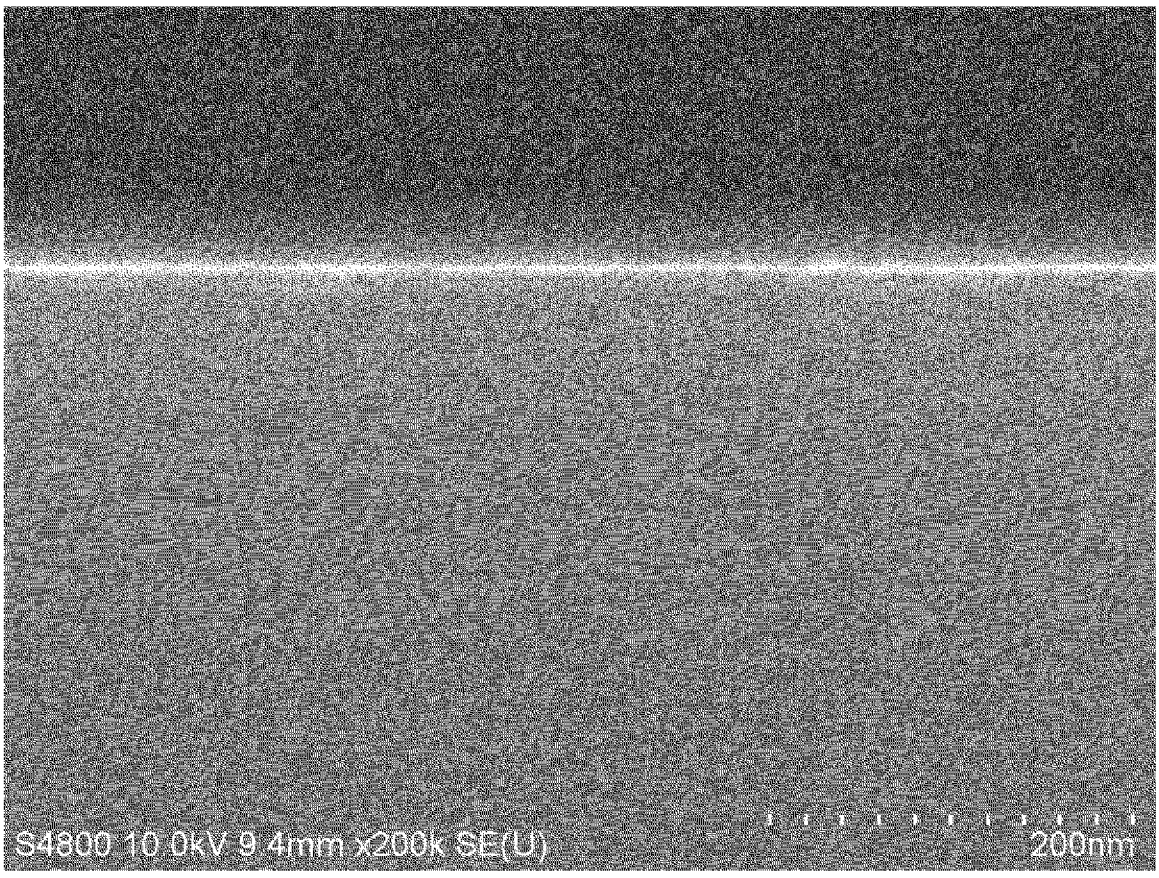
[図6]


10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
TG / %
0
50
100
150
200
250
Temperature / ℃
実施例1
実施例2
実施例3
実施例4
比較例1
比較例2

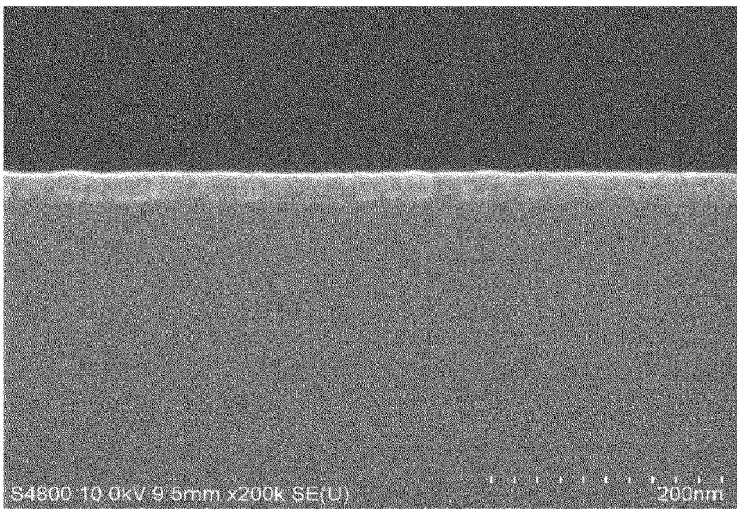
[図7]


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

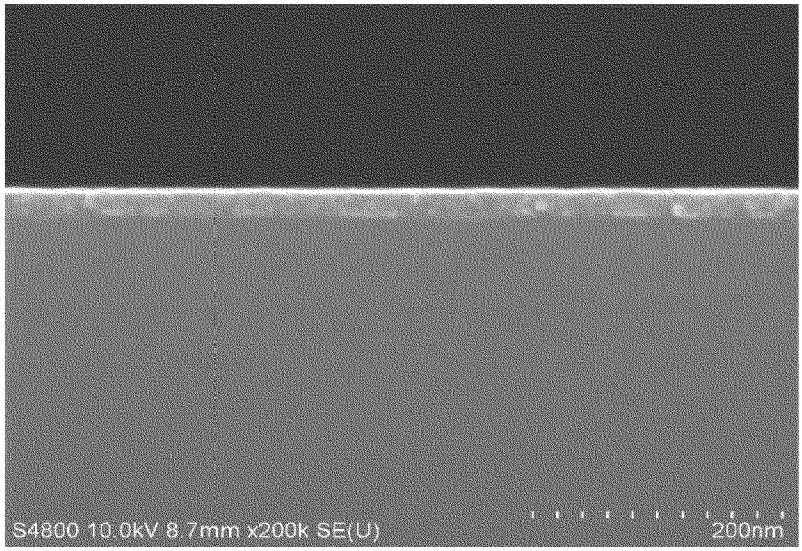
[図8]


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

[図9]


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

[図10]


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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/002933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C23C16/18(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)i, H01L21/285(2006.01)i
FI: C23C16/18, H01L21/285C, H01L21/285301, C07F15/00A

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. C23C16/18, C07F15/00, H01L21/285

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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	JP 2011-522124 A (SIGMA-ALDRICH CO.) 28 July 2011 (2011-07-28), entire text, all drawings	1-8
A	WO 2019/088722 A1 (DNF CO., LTD.) 09 May 2019 (2019-05-09), entire text, all drawings	1-8
P, A	JP 2020-90689 A (TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK) 11 June 2020 (2020-06-11), entire text, all drawings	1-8

☐ 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 01 March 2021	Date of mailing of the international search report 09 March 2021
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/002933

JP 2011-522124 A	28 July 2011	US 2011/0165780 A1 EP 2291548 A1 KR 10-2011-0014191 A CN 102084026 A IL 209208 D TW 200951241 A
WO 2019/088722 A1	09 May 2019	KR 10-2019-0049587 A TW 201932634 A
JP 2020-90689 A	11 June 2020	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/002933

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C23C 16/18(2006.01)i; C07F 15/00(2006.01)i; H01L 21/285(2006.01)i
FI: C23C16/18; H01L21/285 C; H01L21/285 301; C07F15/00 A

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））

C23C16/18; C07F15/00; 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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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	JP 2011-522124 A (シグマーアルドリッチ・カンパニー) 28.07.2011 (2011-07-28) 全文、全図	1-8
A	WO 2019/088722 A1 (ＤＮＦ CO., LTD) 09.05.2019 (2019-05-09) 全文、全図	1-8
P, A	JP 2020-90689 A (田中貴金属工業株式会社) 11.06.2020 (2020-06-11) 全文、全図	1-8

☐ 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抵触するものではなく、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
01.03.2021	09.03.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
山本　一郎 4G 8395
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/002933

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-522124 A	28.07.2011	US 2011/0165780 A1	
		EP 2291548 A1	
		KR 10-2011-0014191 A	
		CN 102084026 A	
		IL 209208 D	
		TW 200951241 A	
WO 2019/088722 A1	09.05.2019	KR 10-2019-0049587 A	
		TW 201932634 A	
JP 2020-90689 A	11.06.2020	（ファミリーなし）	