

(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
2012 年 10 月 26 日(26.10.2012)



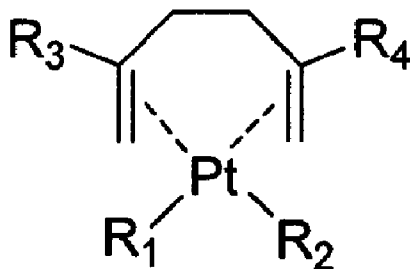
(10) 国際公開番号
WO 2012/144455 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 15/00 (2006.01) *C23C 16/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060255
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 16 日(16.04.2012)
- (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 2011-093671 2011 年 4 月 20 日(20.04.2011) 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): 鈴木 和治
(SUZUKI, Kazuharu) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つく
ば市和台 2 2 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). 鍋谷 俊
一(NABEYA, Shunichi) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つく
ば市和台 2 2 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). 齋藤 昌
幸(SAITO, Masayuki) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つく
ば市和台 2 2 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 3 0 番 1 0 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, 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,
JP, 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, MD, RU, TJ, TM), ユー
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).

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC PLATINUM COMPOUND FOR CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, AND CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD USING ORGANIC PLATINUM COMPOUND

(54) 発明の名称: 化学蒸着用の有機白金化合物及び該有機白金化合物を用いた化学蒸着方法



(57) Abstract: The present invention is an organic platinum compound for producing a platinum thin film or a platinum compound thin film by a chemical vapor deposition method. The organic platinum compound is represented by formula wherein hexadiene or a hexadiene derivative and an alkyl anion are coordinated to divalent platinum. In the formula, each of R₁ and R₂, which is a substituent, represents an alkyl group, and R₁ and R₂ may be different from each other; and each of R₃ and R₄ represents a hydrogen atom or an alkyl group, and R₃ and R₄ may be different from each other. The platinum compound of the present invention has good stability and good handling property since the platinum compound does not generate a toxic substance during the formation of a thin film. Consequently, this platinum compound is excellently practical. In addition, since this platinum compound has high vapor pressure and can be formed into a film at low temperatures, this platinum compound is useful as a CVD material that can be easily formed into a film having a steric structure.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/144455 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

— 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

本発明は、化学蒸着法により白金薄膜又は白金化合物薄膜を製造するための有機白金化合物において、次式で示される、2 価の白金に、ヘキサジエン又はヘキサジエン誘導体、及び、アルキルアニオンが配位した有機白金化合物である。下記式において、置換基である R_1 、 R_2 はアルキル基である。 R_1 、 R_2 は相違するものでも良い。また、 R_3 、 R_4 は水素又はアルキル基である。 R_3 、 R_4 は相違するものでも良い。本発明に係る白金化合物は、安定性が良好であり、成膜時に有毒物質の発生も起こらないことから取扱い性も良く実用性に優れる。また、蒸気圧が高く、低温での成膜が可能であり、立体構造への成膜が容易な CVD 原料として有用である。

明 細 書

発明の名称：

化学蒸着用の有機白金化合物及び該有機白金化合物を用いた化学蒸着方法 技術分野

[0001] 本発明はCVD法、ALD法の化学蒸着法により白金薄膜又は白金化合物薄膜を製造するための原料として使用される有機白金化合物に関する。詳しくは、蒸気圧が高く、350℃以下の低温でも白金薄膜を形成できる有機白金化合物に関する。

背景技術

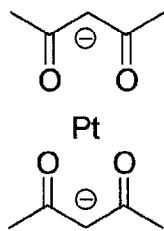
[0002] 集積回路に組み込まれる電界効果トランジスタ（FET）の電極材料として、3次元構造を有する立体型Ni-Ptシリサイド電極が知られている。この立体型Ni-Ptシリサイド電極は、FETの微細化のために高密度でありながら表面積を確保するために立体構造を採用すると共に、Niシリサイド電極の熱安定性を向上させる目的でPtを添加したものである。上記の立体構造を有するNi-Ptシリサイド電極の製造にあっては、予め製造した立体構造を有するSiの上にPt薄膜及びNi薄膜を形成する必要がある。このとき、Pt薄膜及びNi薄膜電極は、その形状に沿いつつも均一に同一の割合で被覆する必要がある。

[0003] 白金薄膜の製造方法としては、スパッタリング法等のPVD法も適用できないわけではないが、PVD法は立体構造を有する電極を均一に被覆することは困難である。そこで、ステップカバレッジ（段差被覆性）に優れたCVD法等の化学蒸着法の適用が有力であるといえる。また、FETのゲート電極においてもNi-Ptシリサイドのような金属薄膜を用いることにより素子の小型化・高性能化が可能になると期待されている。この場合、金属電極を作製する際に従来からのスパッタリング法を用いると素子の損傷が起こるため、物理的に温和な条件での金属薄膜の形成が必要である。CVD法等の化学蒸着法の適用により低温での成膜が可能となればこのような素子の製造

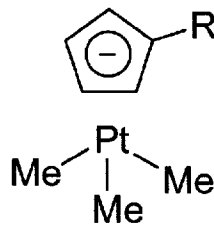
も可能となる。

[0004] CVD法により白金薄膜又は白金化合物薄膜を製造するための原料としては、従来から多くの化合物が知られている。例えば、ビス（アセチルアセトナト）白金（II）錯体（特許文献1）、シクロペンタジエニルトリメチル白金（IV）錯体（特許文献2）、テトラキス（トリフルオロホスフィン）白金化合物（特許文献3）等が挙げられる。

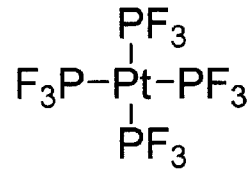
[0005] [化1]



ビス（アセチル
アセトナト）白金（II）



シクロペンタジエニルトリ
メチル白金（IV）



テトラキス（トリフルオロ
ホスフィン）白金（0）

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2001-504159号公報

特許文献2：特開平11-292889号公報

特許文献3：特開2008-231473号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 一般にCVD用原料には、安定した皮膜形成のため、蒸気圧が高いこと、及び、分解温度が低く成膜温度を低減できることが要求される。特にFETの場合、素子の性能を維持するために低温での成膜が重要となる。上記、従来の白金化合物は、これらの特性を一応具備しているともいえる。しかしながら、上記立体構造電極の形成のためには、これらの特性についてより厳しい基準が必要となる。例えば、蒸気圧についてみると、立体化した電極に均一な皮膜を形成する場合、原料ガスを高濃度で供給可能することが効果的で

あり、そのためには蒸気圧がより高い物質が好ましい。また、分解温度に関しても、基板（電極）のダメージを抑制しつつ、高濃度原料ガスから速やかに成膜を行うためには低温であることが好ましい。

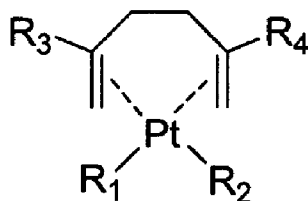
[0008] また、上記の白金化合物のなかでも、テトラキス（トリフルオロホスフィン）白金（0）錯体は、より低温での成膜が可能であるものの、空気や湿気に対して不安定であるばかりでなく、光や熱に対しても不安定であるため通常は遮光下、低温にて保存する必要がある。更に、成膜時あるいは分解により毒性の強い PF_3 を発生する。また、蒸気量を安定にし均一で段差被覆性の良い膜を得るためには、膜成膜前のガス状態での安定性を維持するため配位子である PF_3 を使用しなければならない場合もある。

[0009] 立体構造を有する基板・基材への白金皮膜形成の必要性は、上記 FET の Pt-Ni 電極の他、燃料電池用白金触媒や色素増感型太陽電池用白金触媒等の電池用白金触媒薄膜への薄膜形成等の例もあり、その要望は多い。そこで、本発明は以上の背景のもとになされたものであり、蒸気圧が高く、低温での成膜が可能であり、立体構造への成膜が容易であると共に、安定性・取り扱い性に優れた CVD 原料用白金化合物を提供する。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決する本発明は、化学蒸着法により白金薄膜又は白金化合物薄膜を製造するための有機白金化合物において、次式で示される、2 価の白金に、ヘキサジエン又はヘキサジエン誘導体、及び、アルキルアニオンが配位した有機白金化合物である。

[0011] [化2]



（式中、置換基である R_1 、 R_2 はアルキル基である。 R_1 、 R_2 は相違するも

のでも良い。また、 R_3 、 R_4 は水素又はアルキル基である。 R_3 、 R_4 は相違するものでも良い。)

[0012] 本発明に係る白金化合物は、2価の白金に配位子としてヘキサジエン又はその誘導体とアルキルアニオンを配位させたものである。本発明者等が、これらの白金化合物に想到したのは、中心金属とそれに配位する配位子の各構成に関し、以下の理由に基づくものである。

[0013] 一方の配位子であるジエンは、金属原子との結合部分に電荷を持たない、電氣的に中性な π 結合型の配位子である。電氣的に中性であることは金属との結合力が弱く、低い温度で熱分解しやすい錯体を得られる。そして、分子量が比較的小さく（ヘキサジエン：82.14）、沸点も比較的低い（ヘキサジエン：60℃）ため、分解後に蒸散しやすく、不純物として金属膜内に残留し難いという利点がある。

[0014] もう一方の配位子であるアルキルアニオンは、分子量を適宜に設定することで錯体の蒸気圧を高くすることができる。また、還元性雰囲気、水素ガス雰囲気中で成膜を実施し錯体を分解させることで沸点の低い炭化水素として放出される。このため、析出した金属膜内の残留不純物になりにくく、純粋な金属を放出させるための配位子として適している。

[0015] そして、中心金属となる白金について、白金錯体の多くは2価又は4価の正電荷を持つ白金を中心金属とするものが安定であるが、本発明者等は、合成・精製・保存の過程における化合物の取扱いが容易であることも重要であることから適度な安定性を持つ2価の白金錯体が好ましいとする。

[0016] 以上の理由に基づき、本発明に係る白金錯体は、2価の白金に配位子としてヘキサジエン又はその誘導体とアルキルアニオンを配位させたものとしている。

[0017] 白金に配位する2つのアルキルアニオン R_1 、 R_2 は、メチル基、エチル基、プロピル基のいずれかが好ましい。これらのアルキルアニオンは分子量が小さいために錯体を形成した際にも分子量の増加に伴う蒸気圧の低下を抑えることが可能である。また、アルキル基の炭素鎖が長くなるにつれて、白金

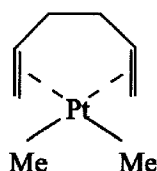
錯体の安定性が減少する傾向にあるため、炭素数4以上の長鎖アルキル基を配位子とすると錯体の合成・取扱いが困難になる。アルキル基の中でも特に好ましいのはメチル基である。メチル基は、錯体分解後に沸点の低いメタン（沸点： -162°C ）となるため、形成される金属薄膜中に不純物を残さずに放出できるからである。

[0018] また、白金への配位子としてヘキサジエンに加えてその誘導体を含めたのは、白金に配位する2つのアルキルアニオン（ R_1 、 R_2 ）に応じて、白金錯体の安定性を確保しつつ成膜温度を低温とするためである。これは、白金に配位する2つのアルキルアニオン（ R_1 、 R_2 ）がエチル基、プロピル基と分子量の大きい置換基となるに従い、白金錯体の安定性が低下し、室温程度でも分解が生じCVD原料として取扱い性に影響を及ぼすこととなる。そこで、もう一方の配位子であるヘキサジエンに置換基を導入することで配位子の配位力を変化させて白金錯体全体の安定性を維持しつつ、成膜時の分解特性を良好なものとしている。

[0019] 本発明に係る白金錯体の好適な具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

(i) 置換基 R_1 、 R_2 は、いずれもメチル基であり、置換基 R_3 、 R_4 は、いずれも水素である有機白金化合物。

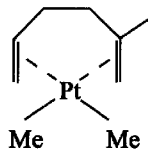
[化3]



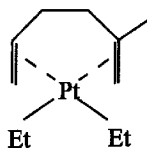
1,5-ヘキサジエン-ジメチル白金

(ii) 置換基 R_1 、 R_2 は、いずれもメチル基、エチル基、プロピル基のいずれかで同一のものであり、置換基 R_3 、 R_4 は、一方がメチル基である有機白金化合物。

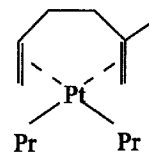
[化4]



2-メチル-1,5-ヘキサジエン-ジメチル白金



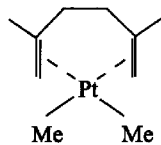
2-メチル-1,5-ヘキサジエン-ジエチル白金



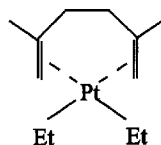
2-メチル-1,5-ヘキサジエン-ジプロピル白金

(i i i) 置換基 R_1 、 R_2 は、いずれもメチル基、エチル基、プロピル基のいずれかで同一のものであり、置換基 R_3 、 R_4 は、双方がメチル基である有機白金化合物。

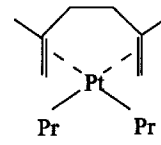
[化5]



2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン-ジメチル白金



2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン-ジエチル白金



2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン-ジプロピル白金

[0020] 本発明に係る有機白金化合物の製造方法としては、白金塩を出発原料として、ヘキサジエン（1，5-ヘキサジエン）又はヘキサジエン誘導体（2-メチル-1，5-ヘキサジエン、2，5-メチル-1，5-ヘキサジエン等）と、アルキルアニオン塩とを順次反応させることで製造可能である。尚、白金塩としては、例えば、塩化白金酸塩（ K_2PtCl_4 等）が使用できる。

[0021] 本発明に係る有機白金化合物は、CVD法による白金薄膜形成に有用である。ここで、この薄膜形成方法は、原料化合物となる有機白金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、前記有機白金化合物を分解して白金を析出させるものである。

[0022] 有機白金化合物の分解のための反応雰囲気については、還元性雰囲気が好ましい、FETの立体電極では、白金と共にニッケル薄膜の形成が必要とされるためであり、その酸化を抑制する必要があるからである。そして、具体的には、水素、アンモニアを反応ガスとして導入するのが好ましい。

[0023] 本発明の目的は、成膜温度を低温側にすることである。この観点から、成膜反応のための加熱温度は、 $200^{\circ}C \sim 350^{\circ}C$ とするのが好ましい。20

0℃未満では、成膜反応が進行し難く必要な膜厚が得られ難いためである。
また、350℃を超えると、立体化した電極へ均一な薄膜を形成し難くなるばかりかFET素子の性能を維持するのが困難となるからである。

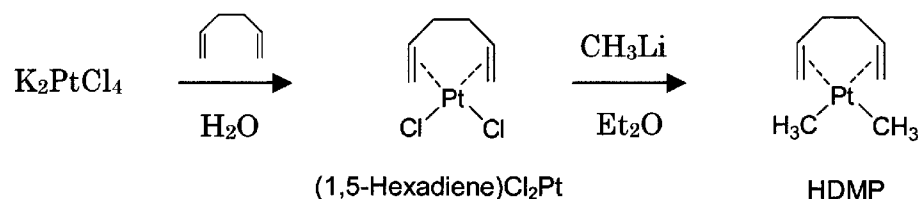
発明の効果

[0024] 以上説明したように、本発明に係る白金錯体は、蒸気圧が高く、分解温度が低いことから、低温で白金薄膜の製造が可能である。また、立体構造への成膜も可能である。尚、本発明に係る有機白金化合物は、CVD法以外にも、原子層堆積法（ALD法）等の化学蒸着法にも適用可能である。

発明を実施するための形態

[0025] 第1実施形態：本実施形態では、配位子であるアルキルアニオンとして2つのメチル基を配位させ、他方の配位子としてヘキサジエンを配位させた白金錯体（置換基 R_1 、 R_2 は、いずれもメチル基であり、置換基 R_3 、 R_4 は、いずれも水素である白金錯体：1，5-ヘキサジエンジメチル白金（I）（以下、HDMPと称する））を製造した。HDMP合成の反応式は次の通りである。以下、各段階について製造工程を説明する。

[0026] [化6]



[0027] まず、塩化白金酸カリウム（ K_2PtCl_4 ）100.00g（0.241mol）を水800mLに溶解させた溶液に、1，5-ヘキサジエン30.00g（0.365mol）を加えた。更に、ヘキサジエンを水相と混和させるために酢酸50mLを加え、メカニカルスターラーで攪拌した（200rpm）。この反応液をオイルバスで一定温度に保持して段階的に攪拌した（反応液25℃で2時間、35℃で12時間）。この反応過程で、白色沈殿が発生、堆積し、反応液は淡黄色となった。そして、この反応液に更にヘキサ

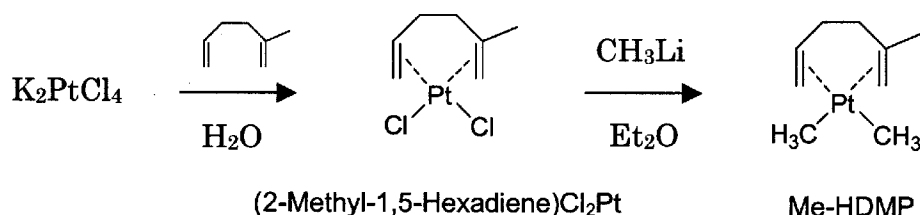
ジエンを3.00 g (0.037 mol) 添加し、オイルバスで再度、段階的に攪拌した（反応液45℃で3時間、50℃で20時間）。以上の反応後、反応液はほぼ透明となり、白色の沈殿が得られた。この白色沈殿物を吸引ろ過して回収し、水、エタノール、ジエチルエーテルで2回ずつ洗浄し、大気乾燥、真空乾燥して白色の1, 5-ヘキサジエン白金(II)ジクロリド78.33 g (0.225 mol) を得た（収率93.4%）。

[0028] 次に、1 Lの4つ口フラスコ内の空気をアルゴンガスで置換し、これに上記で製造した1, 5-ヘキサジエン白金(II)ジクロリド20 g (5.74×10^{-2} mol)、乾燥ジエチルエーテル550 mLを入れ、-30℃に冷却した。この溶液に1.07 Mのメチルリチウム(CH_3Li)溶液145 mLを45分間かけて滴下した。そして、この溶液を一晩、攪拌を続けながら室温まで昇温させ、得られた反応液（黒色）を氷水で冷却した。更に、滴下ろうとを用いて水：エタノールの混合液（4：1）50 mLを30分かけて滴下した。その後、吸引ろ過で黒色沈殿を除き、ジエチルエーテル層を回収・エバポレーションし、ヘキサンに溶解させてカラムクロマトグラフ（アルミナ/ヘキサン）法にてろ過した後、溶媒をエバポレーションした。得られた黒色液体を昇華法により精製し（加熱温度38～46℃、冷却温度5℃、圧力68～84 Pa、8時間）、白色固体のHDMP 9.06 g (2.95×10^{-2} mol) を得た（収率51%）。

[0029] 第2実施形態：本実施形態では、配位子であるアルキルアニオンとして2つのメチル基を配位させ。他方の配位子として2-メチル-1, 5-ヘキサジエンを配位させた白金錯体（即ち、置換基 R_1 、 R_2 は、いずれもメチル基であり、置換基 R_3 が水素、 R_4 がメチル基である白金錯体：2-メチル-1, 5-ヘキサジエンジメチル白金(II)（以下、Me-HDMPと称する））を製造した。Me-HDMP合成の反応式は次の通りである。以下、各段階について製造工程を説明する。

[0030]

[化7]



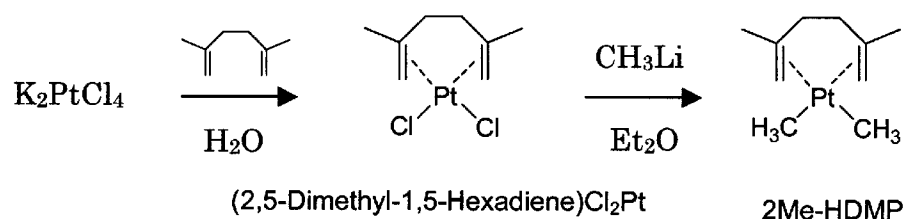
[0031] まず、塩化白金酸カリウム (K_2PtCl_4) 20.14 g ($4.85 \times 10^{-2} \text{mol}$) を水 160 mL に溶解させた溶液に、2-メチル-1,5-ヘキサジエン 7.30 g ($7.59 \times 10^{-2} \text{mol}$) を加えた。更に、酢酸 10 mL を加え、反応液をスターラーで攪拌しながらオイルバスで一定温度に保持して段階的に攪拌した（反応液 35℃ で 31 時間、40℃ で 20 時間、50℃ で 6 時間）。この反応過程で、反応液はほぼ透明となって白色沈殿を得た。この白色沈殿物を吸引ろ過して回収し、水、エタノール、ジエチルエーテルで 2 回ずつ洗浄し、大気乾燥、真空乾燥して白色の 2-メチル-1,5-ヘキサジエン白金 (II) ジクロリド 14.14 g ($3.90 \times 10^{-2} \text{mol}$) を得た（収率 80%）。

[0032] 次に、500 mL の 3 つ口フラスコをアルゴンガスで置換し、これに上記で製造した 2-メチル-1,5-ヘキサジエン白金 (II) ジクロリド 12.00 g ($3.31 \times 10^{-2} \text{mol}$)、乾燥ジエチルエーテル 200 mL を入れ、-70℃ に冷却した。この溶液に 1.07 M のメチルリチウム (CH_3Li) 溶液 84 mL を 45 分間かけて滴下した。そして、この溶液を一晩、攪拌を続けながら室温まで昇温させ、得られた反応液（黒色）を氷水で冷却した。更に、滴下ろうとを用いて水：エタノールの混合液（4：1）25 mL を 20 分かけて滴下した。その後、吸引ろ過で黒色沈殿を除き、ジエチルエーテル層を回収・エバポレーションし、ヘキサンに溶解させてカラムクロマトグラフ（アルミナ/ヘキサン）法にてろ過した後、溶媒をエバポレーションした。得られた黒色液体を昇華法により精製し（加熱温度 36～39℃、冷却温度 15℃、圧力 50～60 Pa、11 時間）、白色固体の Me-HDM

P 6. 4 5 g ($2.01 \times 10^{-2} \text{mol}$) を得た (収率 61%)。

[0033] 第3実施形態：本実施形態では、配位子であるアルキルアニオンとして2つのメチル基を配位させ。他方の配位子として2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエンを配位させた白金錯体（即ち、置換基 R_1 、 R_2 は、いずれもメチル基であり、置換基 R_3 、 R_4 がいずれもメチル基である白金錯体：2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエンジメチル白金 (I I) (以下、2Me-HDMP と称する)) を製造した。2Me-HDMP 合成の反応式は次の通りである。以下、各段階について製造工程を説明する。

[0034] [化8]



[0035] まず、塩化白金酸カリウム (K_2PtCl_4) 20.00 g ($4.82 \times 10^{-2} \text{mol}$) を水 160 mL に溶解させた溶液に、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン 7.69 g ($6.98 \times 10^{-2} \text{mol}$) を加えた。更に、酢酸 20 mL を加え、反応液をスターラーで攪拌しながらオイルバスで一定温度に保持して段階的に攪拌した（反応液 35℃ で 44 時間、40℃ で 20 時間、50℃ で 9 時間、65℃ で 16 時間）。この反応過程で、反応液はほぼ透明となって茶色沈殿を得た。この沈殿物を吸引ろ過して回収し、水、エタノール、ジエチルエーテルで 2 回ずつ洗浄し、大気乾燥、真空乾燥して茶色の 2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン白金 (I I) ジクロリド 14.77 g ($3.93 \times 10^{-2} \text{mol}$) を得た (収率 81%)。

[0036] 次に、500 mL の 3 つ口フラスコをアルゴンガスで置換し、これに上記で製造した 2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン白金 (I I) ジクロリド 12.00 g ($3.19 \times 10^{-2} \text{mol}$)、乾燥ジエチルエーテル 200 mL を入れ、-70℃ に冷却した。この溶液に 1.14 M のメチルリチウム (

CH₃Li) 溶液 76 mL を 45 分間かけて滴下した。そして、この溶液を一晩、攪拌を続けながら室温まで昇温させ、得られた反応液（黒色）を氷水で冷却した。更に、滴下ろうとを用いて水：エタノールの混合液（4：1）20 mL を 20 分かけて滴下した。その後、吸引ろ過で黒色沈殿を除き、ジエチルエーテル層を回収・エバポレーションし、ヘキサンに溶解させてカラムクロマトグラフ（アルミナ/ヘキサン）法にてろ過した後、溶媒をエバポレーションした。得られた黒色液体を昇華法により精製し（加熱温度 55℃、冷却温度 15℃、圧力 50～70 Pa、9 時間）、白色固体の 2Me-HDMP 6.15 g (1.83×10^{-2} mol) を得た（収率 57%）。

[0037] 白金錯体の物性評価：第 1～第 3 実施形態で製造した白金錯体について、TG-DTA による物性評価を行った。分析は、アルゴン気流下（200 mL/min）、白金錯体試料を昇温速度 3℃/min にて加熱した際の試料の重量変化を観察した。

[0038] 各白金錯体の重量変化の挙動は類似していた。即ち、60℃付近から徐々に重量減少が始まり、分解開始温度となる 100℃付近で急激に減少量が増加し、150℃付近で重量減少が終了した。その後、500℃まで加熱を行ったが、この間の重量の減少は全く観測されず、150℃付近での重量値を保ったままであった。測定終了後の試料皿には金属光沢を持つ白色粉末が残っており、TG-DTA 測定の際の白金錯体の熱分解で生成した金属白金であると考えられる。この結果から、各白金錯体は、アルゴン雰囲気中でも加熱により分解し金属白金を析出すること、及び、熱分解が 150℃付近で完了しており、錯体から純粋な金属単体の析出が容易に起こることがわかる。尚、各白金錯体の分解開始温度の詳細は、98.9℃（HDMP）、98.2℃（Me-HDMP）、95.2℃（2Me-HDMP）であった。

[0039] また、TG-DTA 測定後の各試料の重量値は、試料の初期重量の 35.73%（HDMP）、47.62%（Me-HDMP）、52.63%（2Me-HDMP）であった。各白金錯体中の白金の理論含有量は 63.48%（HDMP）、60.71%（Me-HDMP）、58.17%（2Me

－HDMP)であることから、TG-DTAの測定中に白金錯体の一部は昇華し蒸発したものと推測できる。ここで、上記のように、測定後に残った白色粉末が純粋な白金金属であると仮定すると、理論含有量との差が白金錯体の昇華によって飛散した白金の重量と見積もることができる。これは初期重量に対して43.71% (HDMP)、21.56% (Me-HDMP)、9.52% (2Me-HDMP)の白金錯体が昇華したことを意味する。

[0040] TG-DTAの測定は大気圧条件下で実施したにもかかわらず、相当量(43.71%)のHDMPが昇華によって飛散している。この結果はHDMPが蒸気圧が高く蒸発しやすい物質であるということを示唆している。また、Me-HDMP、2Me-HDMPは、HDMPよりも昇華量は少なかった(21.56% (Me-HDMP)、9.52% (2Me-HDMP))。これは、Me-HDMP、2Me-HDMPはHDMPよりも分子量が大きいこと、及び、上記の分解開始温度の対比からわかるようにMe-HDMP、2Me-HDMPはHDMPよりも熱分解が起こりやすくなっていること、の2つの理由によるものであると考えられる。しかし、今回観測された昇華量はTG-DTAによって大気圧下での測定により得られた値である。通常の成膜条件である減圧下では分解点よりも低い温度で蒸気を発生させることが可能であるために、熱分解を伴わない安定な状態にて蒸気を発生させることが可能である。

[0041] 尚、製造した各白金錯体は、大気下、室温中で1ヶ月間保存しても変色等の変化は見られなかった。即ち、これらの化合物は、室温下で極めて安定であり空气中に保存することが可能である。

[0042] 各白金錯体の融点は、HDMPで35℃、Me-HDMPで31℃、2Me-HDMPで49℃であった。HDMPに対して、ヘキサジエンの置換基の一方をメチル基としたMe-HDMPはHDMPよりも融点が低くなっている。これは、Me-HDMPはHDMPよりも分子の対称性が低いために融点が低下したためであると考えられる。また、ヘキサジエンの置換基の双方をメチル基とした2Me-MHDMPがHDMPよりも融点が高いのは、

いずれも分子の対称性は同等であるが、ヘキサジエンにメチル基が2つ導入されたために分子量が増加したためと考えられる。これらの白金錯体は、保存時（室温）では固体状態で保存することが可能であり、液体状態で保存する場合に比べてより一層安定に保存することが可能である。また、成膜時には加熱を行うことで容易に融解し、液体となるため、安定した蒸気の発生が可能なバブラー式の気化装置を使用することが可能である。

[0043] 成膜試験：次に、各白金錯体を原料化合物に用いCVD法にて白金薄膜の成膜試験を行った。成膜装置は、チャンバー内の基板ステージのみが加熱されるコールドウォールタイプの装置を用いた。原料化合物の蒸気を基板上に運ぶためのキャリアガス（窒素）はマスフローコントローラーで一定流量となるよう制御している。また、原料化合物の分解を促進し金属の析出を容易にするために反応ガス（水素）をマスフローコントローラーを用いて一定流量で基板上に吹きかけている。

[0044] 白金薄膜はシリコン基板上にテトラエトキシシラン（TEOS）を用いて酸化ケイ素膜を堆積させた基板（15mm×15mm）に成膜した。成膜条件は、次の通りである。

[0045] 試料加熱温度：40℃

基板加熱温度200、225、250、275、300℃

キャリアガス（窒素）流量：10sccm

反応ガス（水素）流量：50sccm

圧力：50Pa

成膜時間：30分

[0046] 上記の各温度にて成膜試験を行ったところ、いずれの白金錯体原料でも、全ての温度で白金薄膜を製造することができた。製造された白金薄膜は、白色金属光沢を有し、XPSによる測定からも白金に由来するピークのみが観測され、炭素など不純物に由来するピークは観測されなかった。即ち、この白金薄膜は、純粋な白金の金属膜であることが確認できた。また、SEMにて白金薄膜の観察を行ったところ、白金薄膜の厚みが100nmであること

、さらに、薄膜の表面は平滑であり粗さは1 nm以下であることを確認した。

[0047] そして、製造した白金薄膜の比抵抗の測定を四探針法により測定したところ、いずれも $25 \mu\Omega \text{ cm}$ 以下であった。白金金属単体の比抵抗($10.5 \mu\Omega \text{ cm}$ (20°C))と比較すると、本実施形態の薄膜の測定値は若干大きな値ではあるが、低温にて成膜を行った白金薄膜としては抵抗が低いといえる。

[0048] 以上の成膜試験の結果から、各実施形態に係る白金錯体は、水素を反応ガスとして用いることで 200°C の低温での成膜が可能であることが明らかになった。これらの白金錯体は室温で安定な化合物でありながら、加熱により速やかに熱分解反応が進行し、金属白金を容易に析出する性質を持ちCVD法による金属薄膜の製造に適している。また、白金錯体の熱分解によって生じる有機成分(配位子であるヘキサジエン、メタン)はいずれも沸点が低く、成膜を実施する減圧条件下では速やかに蒸発・拡散するため、析出した金属薄膜内に取り込まれることがなく純粋な金属膜の作製が可能であった。

[0049] 尚、上記の通り、各実施形態に係る白金錯体は、いずれも全ての条件で白金薄膜の成膜が可能であったが、低温での成膜性は、 $\text{HDMP} < \text{Me-MHDMP} < 2\text{Me-MHDMP}$ の順番で良好であった。また、白金薄膜の比抵抗については $\text{HDMP} > \text{Me-MHDMP} > 2\text{Me-MHDMP}$ となる傾向が見られた。これは、上記TG-DTA測定の結果で述べたように、錯体の分子量が増加するに従い、重量減少の開始温度及び終了温度が低く、熱分解が起こりやすくなるためであり、より低温で成膜が可能であり比抵抗も低くなったと考えられる。

[0050] 比較例：ここでは、上記各実施形態に係る白金錯体に対する比較として、従来の白金化合物であるビス(アセチルアセトナト)白金(II)錯体について、物性評価、薄膜形成を行った。

[0051] まず、TG-DTA測定を行った。ビス(アセチルアセトナト)白金(II)錯体の場合、 150°C 付近から重量減少が始まり、 225°C 付近で急激

に減少量が増加し、245℃にて重量減少が終了する。このとき初期重量の99.96%にあたる重量減少が起こっていた。これは試料が熱分解（白金の析出）することなく全て蒸発（昇華）したことを示しており、アルゴン雰囲気下では245℃まで熱分解することなく安定に存在することを示している。この結果を、HDMPの場合（加熱分解が150℃で完了していたこと）と対比すると、ビス（アセチルアセトナト）白金（II）錯体を用いて成膜を行うにはHDMPよりも100℃以上高い加熱温度が必要と予測される。

[0052] 次に、ビス（アセチルアセトナト）白金（II）錯体を用いて、白金薄膜の成膜を試みた。成膜条件は、基板温度を350℃とした以外は、本実施形態と同様とした。しかし、この成膜試験では、ビス（アセチルアセトナト）白金（II）錯体は気化するものの、基板上での分解が生ぜず白金薄膜は形成されなかった。この白金化合物は、本実施形態のように、350℃以下の温度で成膜することが不可能であることが確認された。

[0053] また、従来の白金化合物として、シクロペンタジエニルトリメチル白金（I）錯体を用いて、白金薄膜の成膜を試みた。成膜条件は、試料加熱温度が25℃、度基板温度を300℃とし、10 s c c mの水素をキャリアガスならびに反応ガスとして使用した。成膜時の圧力は65 Paである。この条件にて30分間成膜を行ったが、基板上には金属膜の形成は認められなかった。

[0054] 上記の通り、本実施形態の白金錯体は、従来の白金化合物とは異なり、低温での白金薄膜の形成を可能とする。尚、本実施形態の白金錯体は、室温下、空気、湿気、光に対して安定であり長期間の保存が可能である。また、気化を行う際のキャリアガスは無毒で安価なアルゴンあるいは窒素が使用可能である。さらには成膜を実施する際に有毒物質の発生も起こらないことから取扱いが容易であり実用性に優れたCVD用の白金化合物であるといえる。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明に係る白金錯体は、蒸気圧が高く、分解温度が低いことから、低温

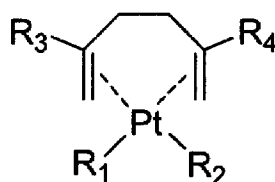
で高精度の白金薄膜を形成できる。本発明は、特に、立体構造への成膜に有効であり、電界効果トランジスタ（F E T）の３次元構造を有する立体電極等への白金膜形成に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 化学蒸着法により白金薄膜又は白金化合物薄膜を製造するための有機白金化合物において、

次式で示される、2価の白金に、ヘキサジエン又はヘキサジエン誘導体、及び、アルキルアニオンが配位した有機白金化合物。

[化1]



(式中、置換基である R_1 、 R_2 はアルキル基である。 R_1 、 R_2 は相違するものでも良い。また、 R_3 、 R_4 は水素又はアルキル基である。 R_3 、 R_4 は相違するものでも良い。)

[請求項2] 置換基 R_1 、 R_2 は、少なくともいずれかがメチル基、エチル基、プロピル基のいずれかである請求項1記載の有機白金化合物。

[請求項3] 置換基 R_3 、 R_4 は、少なくともいずれかがメチル基である請求項1又は請求項2記載の有機白金化合物。

[請求項4] 置換基 R_1 、 R_2 は、いずれもメチル基であり、置換基 R_3 、 R_4 は、いずれも水素である請求項1記載の有機白金化合物。

[請求項5] 置換基 R_1 、 R_2 は、メチル基、エチル基、プロピル基のいずれかで R_1 、 R_2 が同一のものであり、置換基 R_3 、 R_4 は、少なくともいずれかがメチル基である請求項1記載の有機白金化合物。

[請求項6] 原料化合物となる有機白金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、前記有機白金化合物を分解して白金を析出させる白金薄膜又は白金化合物薄膜の化学蒸着法において、

前記有機白金化合物として請求項1～請求項5のいずれかに記載の有機白金化合物を用い、前記有機白金化合物を分解する化学蒸着法。

[請求項7] 有機白金化合物を分解するための反応雰囲気は、還元性雰囲気である

請求項 6 記載の化学蒸着法。

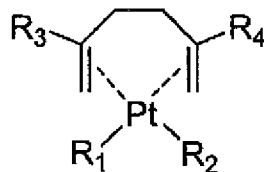
[請求項 8] 還元性雰囲気として、水素、アンモニアを導入する請求項 6 又は請求項 7 記載の化学蒸着法。

補正された請求の範囲
[2012年8月24日(24.08.2012)国際事務局受理]

- [請求項1] (削除)
- [請求項2] (削除)
- [請求項3] (削除)
- [請求項4] (削除)
- [請求項5] (削除)
- [請求項6] (補正後) 原料化合物となる有機白金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、前記有機白金化合物を分解して白金を析出させる白金薄膜又は白金化合物薄膜の化学蒸着法において、

前記有機白金化合物として、次式で示される、2価の白金に、ヘキサジエン又はヘキサジエン誘導体、及び、アルキルアニオンが配位した有機白金化合物を用い、前記有機白金化合物を分解する化学蒸着法。

[化1]



(式中、置換基である R_1 、 R_2 はアルキル基である。 R_1 、 R_2 は相違するものでも良い。また、 R_3 、 R_4 は水素又はアルキル基である。 R_3 、 R_4 は相違するものでも良い。)

- [請求項7] 有機白金化合物を分解するための反応雰囲気は、還元性雰囲気である請求項6に記載の化学蒸着法。
- [請求項8] (補正後) 還元性雰囲気として、水素、アンモニアを導入する請求項7に記載の化学蒸着法。
- [請求項9] (追加) 置換基 R_1 、 R_2 は、少なくともいずれかがメチル基、エチル基、プロピル基のいずれかである請求項6～請求項8のいずれかに

記載の化学蒸着法。

[請求項10] (追加) 置換基 R_3 、 R_4 は、少なくともいずれかがメチル基である請求項9に記載の化学蒸着法。

[請求項11] (追加) 置換基 R_1 、 R_2 は、いずれもメチル基であり、置換基 R_3 、 R_4 は、いずれも水素である請求項6～請求項8のいずれかに記載の化学蒸着法。

[請求項12] (追加) 置換基 R_1 、 R_2 は、メチル基、エチル基、プロピル基のいずれかで R_1 、 R_2 が同一のものであり、置換基 R_3 、 R_4 は、少なくともいずれかがメチル基である請求項6～請求項8のいずれかに記載の化学蒸着法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F15/00 (2006.01) i, C23C16/18 (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)

C07F15/00, C23C16/18

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)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3622367 A (Mobil Oil Corp.), 23 November 1971 (23.11.1971), column 1, line 57 to column 3, line 60; column 8, example 6 & GB 1299413 A	1-5
X	US 3635761 A (Mobil Oil Corp.), 18 January 1972 (18.01.1972), column 1, line 61 to column 3, line 66; columns 6 to 7, example 5 & GB 1299413 A	1-5
X	MOKUOLU, Q. F. et al, "Early-late, mixed-metal compounds supported by amidophosphine", Dalton Trans., 2004, No.13, p.1960-1970, particularly, p.1968	1, 2, 4

☒ 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
18 June, 2012 (18.06.12)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060255

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	VAUGHAN, T. F. et al, "Comparison of the Reactivity of Platinum(II) and Platinum(0) Complexes with Iminophosphine and Phosphinocarbonyl Ligands", Organometallics, October 2011, Vol.30, No.19, p.5170-5180, particularly, p.5177	1, 2, 4
A	US 2007/0269981 A1 (LAVOIE, A. R.), 22 November 2007 (22.11.2007), claims; paragraph [0040] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C07F15/00(2006.01)i, C23C16/18(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（I P C））

Int.Cl. C07F15/00, C23C16/18

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）

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
X	US 3622367 A (Mobil Oil Corporation) 1971.11.23 第1欄第57行-第3欄第60行, 第8欄実施例6 & GB 1299413 A	1-5
X	US 3635761 A (Mobil Oil Corporation) 1972.01.18 第1欄第61行-第3欄第66行, 第6-7欄実施例5 & GB 1299413 A	1-5
X	MOKUOLU, Q. F. et al, "Early-late, mixed-metal compounds supported by amidophosphine", Dalton Trans., 2004, No.13, p.1960-1970, 特に p.1968	1, 2, 4

☒ 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

18.06.2012

国際調査報告の発送日

26.06.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

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）

爾見 武志

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4 H

9547

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
P, X	VAUGHAN, T. F. et al, "Comparison of the Reactivity of Platinum(II) and Platinum(0) Complexes with Iminophosphine and Phosphinocarbonyl Ligands", Organometallics, October 2011, Vol.30, No.19, p.5170-5180, 特に p.5177	1, 2, 4
A	US 2007/0269981 A1 (LAVOIE, A. R.) 2007.11.22 特許請求の範囲, [0040] (ファミリーなし)	1-8