

(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
2010 年 3 月 25 日(25.03.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/032679 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/18 (2006.01) H01L 21/28 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01) H01L 21/285 (2006.01)
C23C 16/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/065851
- (22) 国際出願日: 2009 年 9 月 10 日(10.09.2009)
- (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 2008-242445 2008 年 9 月 22 日(22.09.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 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): 青木 隆典(AOKI, Takanori) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 小林 孝充(KOBAYASHI, Takamitsu)

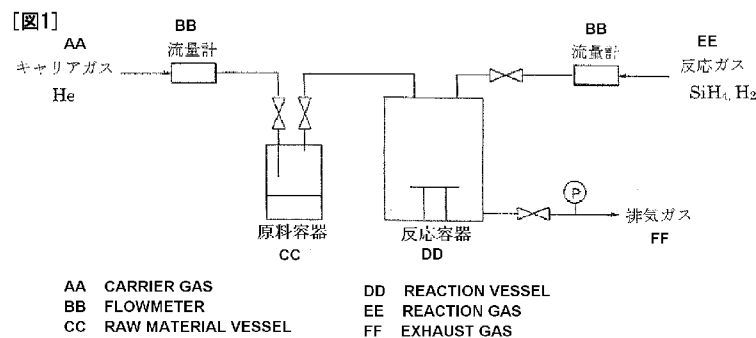
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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,

[続葉有]

(54) Title: MATERIAL USED FOR FORMING NICKEL-CONTAINING FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING THE NICKEL-CONTAINING FILM

(54) 発明の名称: ニッケル含有膜形成材料およびニッケル含有膜の製造方法



(57) Abstract: Provided is a nickel-containing film formation material used for forming by the CVD (chemical vapor deposition), a nickel-containing film in which carbon cannot easily remain and HF cannot easily be produced as a byproduct. Furthermore, provided is a nickel-containing film formation material for forming a nickel-containing film as a nickel silicide film. The nickel-containing film formation material contains at least one type of nickel complex having four ligands. The ligands include at least two types selected from a group consisting of: CO, PF₃, PF₂(CF₃), PF(CF₃)₂, P(CF₃)₃, PF₂R¹, PFR²R³, PF₂NR⁴R⁵, P(CF₃)₂CH₂CH₂P(CF₃)₂, and P(CF₃)₂CF₂CF₂P(CF₃)₂, (wherein R¹ to R⁵ are respectively, H and an alkyl group or a phenyl group having 1 to 6 carbons; and P(CF₃)₂CH₂CH₂P(CF₃)₂ and P(CF₃)₂CF₂CF₂P(CF₃)₂ correspond to 2 ligands).

(57) 要約: [課題] CVD (化学気相成長法) による膜形成において、ニッケル含有膜中に炭素が残存しにくく、かつ HF が副生しにくいニッケル含有膜形成材料を提供すること。さらにはニッケル含有膜がニッケルシリサイド膜であるニッケル含有膜形成材料を提供すること。[解決手段] 本発明のニッケル含有膜形成材料は、配位子を 4 個有するニッケル錯体を少なくとも 1 種含み、前記配位子の種類が、CO、PF₃、PF₂(CF₃)、PF(CF₃)₂、P(CF₃)₃、PF₂R¹、PFR²R³、PF₂NR⁴R⁵、P(CF₃)₂CH₂CH₂P(CF₃)₂ および P(CF₃)₂CF₂CF₂P(CF₃)₂ からなる群 (ただし、R¹~R⁵ は各々独立に、H、炭素数 1~6 のアルキル基またはフェニル基であり、P(CF₃)₂CH₂CH₂P(CF₃)₂ および P(CF₃)₂CF₂CF₂P(CF₃)₂ は、配位子 2 個分に相当する。) より選ばれる 2 種以上であることを特徴とする。

WO 2010/032679 A1

WO 2010/032679 A1



NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, 添付公開書類:

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

ニッケル含有膜形成材料およびニッケル含有膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ニッケル含有膜形成材料およびニッケル含有膜の製造方法に関する。より詳しくは、化学気相成長法（CVD）による膜形成に用いられるニッケル含有膜形成材料および該材料を用いたニッケル含有膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、半導体デバイスにおける技術の進歩は著しく、更なる高速動作を可能とするために、高度化および微細化が急速に行われ、その為の材料開発が盛んに行われている。

[0003] 配線材料には低抵抗材料が次々に導入され、ゲート電極、ソースまたはドレインの拡散層上へシリサイド膜を形成することにより、更なる低抵抗化が行われている。ここで使われているシリサイド膜として、チタンシリサイド膜またはコバルトシリサイド膜よりも低抵抗なニッケルシリサイド膜の導入が検討されている。

[0004] このニッケルシリサイド膜の形成は、これまでスパッタリング法により行われてきた。しかし、スパッタリング法は、半導体素子への物理的な損傷が懸念されると共に、均一な成膜が困難であることなどから、近年、化学気相成長法（以下「CVD」とも記す。）による膜形成が検討されている。

[0005] CVDは、膜形成材料を揮発させてガス状態で流し、反応器内で化学反応を利用して、シリコン基板上に膜を堆積させる方法である。CVDは減圧下での成膜により、低温での成膜を行うことが出来るが、用いる膜形成材料の違いにより、成膜する際の条件が大きく異なる。このとき用いる膜形成材料に求められる特性として、高い蒸気圧を有することなどが挙げられる。

[0006] これまでに提案されているニッケル含有膜形成材料の中で、高い蒸気圧を

有する化合物として、ビス（アルキルシクロペンタジエニル）ニッケル（例えば、特許文献1参照）、シクロペンタジエニルアリルニッケル（例えば、特許文献2参照）、テトラキス（トリフルオロホスフィン）ニッケル（例えば、特許文献3参照）が報告されている。

[0007] しかしながら、ビス（アルキルシクロペンタジエニル）ニッケルまたはシクロペンタジエニルアリルニッケルは、配位子であるシクロペンタジエニルの炭素とニッケルとの相互作用が強いために、形成されたニッケル含有膜に炭素が残存しやすいという課題があった。炭素が残存すると、例えば、ニッケル含有膜の抵抗値が増加する傾向がある。

[0008] また、テトラキス（トリフルオロホスフィン）ニッケルは、配位子であるトリフルオロホスフィンのリンの非共有電子対とニッケルとの相互作用が弱いために形成されたニッケル含有膜に炭素は残存しにくい、膜形成時に配位子のP-F結合の開裂によるHFが副生するという課題があった。HFが副生すると、形成されたニッケル含有膜を損傷する傾向がある。

[0009] そのため、CVDにより形成したニッケル含有膜に炭素が残存しにくく、かつHFが副生しにくい材料の開発が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2003-328130号公報

特許文献2：特開2005-93732号公報

特許文献3：特開2006-45649号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、形成されたニッケル含有膜に炭素が残存しにくく、かつHFが副生しにくいニッケル含有膜形成材料を提供することにある。さらには、ニッケル含有膜がニッケル膜またはニッケルシリサイド膜であるニッケル含有膜形成

材料を提供することにある。

- [0012] また、本発明の他の目的は、上記ニッケル含有膜形成材料を用いたニッケル含有膜の製造方法を提供することにある。さらには、ニッケル含有膜がニッケル膜またはニッケルシリサイド膜であるニッケル含有膜の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明者らは上記課題に対する検討を行った結果、特定の配位子が2種以上配位したニッケル錯体を含むニッケル含有膜形成材料を用いれば、CVDにより安定な膜を形成することができるとともに、形成されたニッケル含有膜に炭素が残存しにくいこと、ならびに膜形成時にHFが副生しにくいことを見出した。さらに、前記ニッケル含有膜形成材料がニッケルシリサイド膜形成に適していることを見出した。本発明のニッケル含有膜形成材料は、いまだ報告されていない。
- [0014] すなわち、本発明は以下に関する。
- [0015] [1]配位子を4個有するニッケル錯体を少なくとも1種含むニッケル含有膜形成材料であって、前記配位子の種類が、CO、PF₃、PF₂(CF₃)、PF(CF₃)₂、P(CF₃)₃、PF₂R¹、PFR²R³、PF₂NR⁴R⁵、P(CF₃)₂CH₂CH₂P(CF₃)₂およびP(CF₃)₂CF₂CF₂P(CF₃)₂からなる群（ただし、R¹～R⁵は各々独立に、H、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基であり、P(CF₃)₂CH₂CH₂P(CF₃)₂およびP(CF₃)₂CF₂CF₂P(CF₃)₂は、配位子2個分に相当する。）より選ばれる2種以上であることを特徴とするニッケル含有膜形成材料。
- [0016] [2]前記配位子の種類が、COおよびPF₃の2種である[1]に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [0017] [3]前記配位子の種類が、COおよびPF₂(CF₃)の2種である[1]に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [0018] [4]前記配位子の種類が、COおよびPF(CF₃)₂の2種である[1]に記載のニッケル含有膜形成材料。

- [0019] [5]前記配位子の種類が、COおよび $P(CF_3)_3$ の2種である[1]に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [0020] [6]前記配位子の種類が、 PF_3 および $PF_2(CF_3)$ の2種である[1]に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [0021] [7]前記配位子の種類が、 PF_3 および PF_2R^1 （ただし、 R^1 は、H、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基である。）の2種である[1]に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [0022] [8]前記配位子の種類が、 PF_3 および $PF_2NR^4R^5$ （ただし、 R^4 および R^5 は各々独立に、H、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基である。）の2種である[1]に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [0023] [9]前記ニッケル錯体が、 $Ni(CO)_2(P(CF_3)_2CH_2CH_2P(CF_3)_2)$ である[1]に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [0024] [10]前記ニッケル錯体が、 $Ni(CO)_2(P(CF_3)_2CF_2CF_2P(CF_3)_2)$ である[1]に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [0025] [11]化学気相成長法（CVD）による膜形成に用いられる[1]～[10]のいずれかに記載のニッケル含有膜形成材料。
- [0026] [12]ニッケル含有膜が、ニッケル膜またはニッケルシリサイド膜である[1]～[11]のいずれかに記載のニッケル含有膜形成材料。
- [0027] [13]前記ニッケルシリサイド膜のSi源が、 Si_aH_{2a+2} （ただし、 a は1～3の整数である。）または R_bSiH_{4-b} （ただし、 b は1～3の整数であり、 R は炭素数1～3のアルキル基を表す。）の構造式で示される少なくとも1種のケイ素化合物である[12]に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [0028] [14]前記ケイ素化合物が、シラン、ジシラン、トリシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、エチルシラン、ジエチルシランまたはトリエチルシランである[13]に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [0029] [15] [1]～[14]のいずれかに記載のニッケル含有膜形成材料を用いて、化学気相成長法（CVD）によりニッケル含有膜を形成することを特徴とするニッケル含有膜の製造方法。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、CVDにより安定なニッケル含有膜を形成することができ、形成されたニッケル含有膜に炭素が残存しにくく、かつ膜形成時にHFが副生しにくい。すなわち、本発明のニッケル含有膜形成材料を用いることで、CVDにより良好なニッケル含有膜、さらには良好なニッケルシリサイド膜を容易に形成することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1] CVD装置の模式図である。

発明を実施するための形態

[0032] 以下、本発明のニッケル含有膜形成材料について、詳細に説明する。

[0033] 本発明のニッケル含有膜形成材料は、特定の配位子を4個有するニッケル錯体を少なくとも1種含み、前記配位子の種類が、CO、PF₃、PF₂(CF₃)、PF(CF₃)₂、P(CF₃)₃、PF₂R¹、PFR²R³、PF₂NR⁴R⁵、P(CF₃)₂CH₂CH₂P(CF₃)₂およびP(CF₃)₂CF₂CF₂P(CF₃)₂からなる群（ただし、R¹～R⁵は各々独立に、H、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基であり、P(CF₃)₂CH₂CH₂P(CF₃)₂およびP(CF₃)₂CF₂CF₂P(CF₃)₂は、配位子2個分に相当する。）より選ばれる2種以上であることを特徴としている。

[0034] 前記配位子の種類としては、CO、PF₃、PF₂(CF₃)、PF(CF₃)₂、P(CF₃)₃、PF₂R¹（ただし、R¹は、H、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基である。）、PFR²R³（ただし、R²およびR³は各々独立に、H、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基である。）、PF₂NR⁴R⁵（ただし、R⁴およびR⁵は各々独立に、H、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基である。）であることが好ましく、CO、PF₃、PF₂(CF₃)、PF(CF₃)₂、P(CF₃)₃、PF₂R¹（ただし、R¹は、H、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基である。）、PF₂NR⁴R⁵（ただし、R⁴およびR⁵は各々独立に、H、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基である。）であることがより好ましい。このような配位子であると、ニッケル錯体

の蒸気圧が高くなる傾向がある。また、このようなニッケル錯体は、揮発性が高くなるため、膜形成材料を揮発させて行う膜形成方法、例えばCVDに好適に用いることができる。

[0035] 本発明のニッケル含有膜形成材料は、例えば、前記配位子の種類がCOおよびPF₃であるニッケル錯体を含む。該ニッケル錯体の好ましい具体例としては、Ni(CO)₃(PF₃)、Ni(CO)₂(PF₃)₂またはNi(CO)(PF₃)₃などが挙げられる。このようなニッケル錯体であると、蒸気圧が高くなる傾向がある。また、このようなニッケル錯体は、揮発性が高くなるため、膜形成材料を揮発させて行う膜形成方法、例えばCVDに好適に用いることができる。

[0036] 本発明のニッケル含有膜形成材料は、例えば、前記配位子の種類がCOおよびPF₂(CF₃)であるニッケル錯体を含む。該ニッケル錯体の好ましい具体例としては、Ni(CO)₂(PF₂(CF₃))₂またはNi(CO)(PF₂(CF₃))₃などが挙げられる。このようなニッケル錯体であると、蒸気圧が高くなる傾向がある。また、このようなニッケル錯体は、揮発性が高くなるため、膜形成材料を揮発させて行う膜形成方法、例えばCVDに好適に用いることができる。

[0037] 本発明のニッケル含有膜形成材料は、例えば、前記配位子の種類がCOおよびPF(CF₃)₂であるニッケル錯体を含む。該ニッケル錯体の好ましい具体例としては、Ni(CO)₂(PF(CF₃)₂)₂またはNi(CO)(PF(CF₃)₂)₃などが挙げられる。このようなニッケル錯体であると、蒸気圧が高くなる傾向がある。また、このようなニッケル錯体は、揮発性が高くなるため、膜形成材料を揮発させて行う膜形成方法、例えばCVDに好適に用いることができる。

[0038] 本発明のニッケル含有膜形成材料は、例えば、前記配位子の種類がCOおよびP(CF₃)₃であるニッケル錯体を含む。該ニッケル錯体の好ましい具体例としては、Ni(CO)₂(P(CF₃)₃)₂またはNi(CO)(P(CF₃)₃)₃などが挙げられる。このようなニッケル錯体であると、蒸気圧が高くな

る傾向がある。また、このようなニッケル錯体は、揮発性が高くなるため、膜形成材料を揮発させて行う膜形成方法、例えばCVDに好適に用いることができる。

[0039] 本発明のニッケル含有膜形成材料は、例えば、 $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ を含む。このようなニッケル錯体であると、蒸気圧が高くなる傾向がある。また、このようなニッケル錯体は、揮発性が高くなるため、膜形成材料を揮発させて行う膜形成方法、例えばCVDに好適に用いることができる。

[0040] 本発明のニッケル含有膜形成材料は、例えば、 $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ を含む。このようなニッケル錯体であると、蒸気圧が高くなる傾向がある。また、このようなニッケル錯体は、揮発性が高くなるため、膜形成材料を揮発させて行う膜形成方法、例えばCVDに好適に用いることができる。

[0041] 本発明のニッケル含有膜形成材料は、例えば、前記配位子の種類が PF_3 および $\text{PF}_2(\text{CF}_3)$ であるニッケル錯体を含む。該ニッケル錯体の好ましい具体例としては、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2(\text{CF}_3))_2$ または $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2(\text{CF}_3))$ などが挙げられる。このようなニッケル錯体であると、蒸気圧が高くなる傾向がある。また、このようなニッケル錯体は、揮発性が高くなるため、膜形成材料を揮発させて行う膜形成方法、例えばCVDに好適に用いることができる。

[0042] 本発明のニッケル含有膜形成材料は、例えば、前記配位子の種類が PF_3 および $\text{PF}_2\text{R}'$ （ただし、 R' は、H、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基である。）であるニッケル錯体を含む。前記 R' は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ または C_6H_5 であることが好ましい。このようなニッケル錯体の具体例としては、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2(\text{CH}_3))_2$ 、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2(\text{CH}_3))_3$ 、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2(\text{C}_2\text{H}_5))$ 、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2(\text{C}_2\text{H}_5))_2$ 、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2(\text{C}_3\text{H}_7))_2$ 、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2(\text{C}_3\text{H}_7))_3$ 、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}))$ または $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3$

($\text{PF}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$) が挙げられる。このようなニッケル錯体であると、蒸気圧が高くなる傾向がある。また、このようなニッケル錯体は、揮発性が高くなるため、膜形成材料を揮発させて行う膜形成方法、例えば CVD に好適に用いることができる。

[0043] 本発明のニッケル含有膜形成材料は、例えば、前記配位子の種類が PF_3 および $\text{PF}_2\text{R}^2\text{R}^3$ (ただし、 R^2 および R^3 は各々独立に、H、炭素数 1～6 のアルキル基またはフェニル基を表す。) であるニッケル錯体を含む。 R^2 および R^3 は各々独立に、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ または C_6H_5 であることが好ましい。このようなニッケル錯体の具体例としては、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5))$ 、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5))_2$ 、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PF}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5))_3$ 等が挙げられる。このようなニッケル錯体であると、蒸気圧が高くなる傾向がある。また、このようなニッケル錯体は、揮発性が高くなるため、膜形成材料を揮発させて行う膜形成方法、例えば CVD に好適に用いることができる。

[0044] 本発明のニッケル含有膜形成材料は、例えば、前記配位子の種類が PF_3 および $\text{PF}_2\text{NR}^4\text{R}^5$ (ただし、 R^4 および R^5 は各々独立に、H、炭素数 1～6 のアルキル基またはフェニル基である。) であるニッケル錯体を含む。前記 R^4 および R^5 は各々独立に、H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ または C_6H_5 であることが好ましい。このようなニッケル錯体の具体例としては、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NH}(\text{CH}_3))$ 、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2\text{NH}(\text{CH}_3))_2$ 、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2\text{NH}(\text{CH}_3))_3$ 、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5))$ 、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7))$ 、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9))$ または $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ 等が挙げられる。このようなニッケル錯体であると、蒸気圧が高くなる傾向がある。また、このようなニッケル錯体は、揮発性が高くなるため、膜形成材料を揮発させて行う膜形成方法、例えば CVD に好適に用いることができる。

[0045] 上述したようなニッケル錯体を少なくとも 1 種含むニッケル含有膜形成材

料を用いると、形成されたニッケル含有膜に炭素が残存しにくく、かつ膜形成時にHFが副生しにくい。特にCVDにより安定なニッケル含有膜を容易に形成することができる。

[0046] 本発明のニッケル含有膜形成材料は、上記の2種以上のニッケル錯体を含むことも可能である。また、本発明のニッケル含有膜形成材料は、ヘリウム、ネオン、アルゴンまたはクリプトンなどの希ガスを含むことも可能である。

[0047] 本発明のニッケル含有膜形成材料に含有するニッケル錯体の製造方法は、公知の方法によって製造することが可能である。例えば、テトラカルボニルニッケルまたはジシクロペンタジエニルニッケルなどを目的とするニッケル錯体の配位子との配位子交換により製造することが可能である。

[0048] また、ニッケル錯体は、必要に応じて公知の方法によって精製することも可能である。精製の方法としては、例えば、蒸留または吸着などが挙げられる。

[0049] 本発明のニッケル含有膜形成材料は、CVDによる膜形成に用いられることが好ましいが、ニッケル含有膜形成材料の蒸気を利用する成膜方法であればCVDに限定されるものではない。

[0050] 本発明のニッケル含有膜の製造方法は、上記ニッケル含有膜形成材料を用いて、化学気相成長法（CVD）により膜形成する。

[0051] ニッケル含有膜の製造方法としては、Ni源である上記ニッケル錯体を分解する各種のCVDを利用することができる。すなわち、各種のCVDとして、熱的に分解する熱的CVD、熱及び光により分解する光CVD、プラズマで活性化し光分解するプラズマCVD、レーザーで活性化し光分解するレーザー補助CVD、イオンビームで活性化し光分解するイオンビーム補助CVDなどが挙げられる。これらの各種CVDが、ニッケル含有膜の成膜方法として利用できる。

[0052] ニッケル含有膜を形成する際の反応圧力としては、0.0013～101.3kPaが好ましく、より好ましくは0.013～101.3kPa、さ

らに好ましくは $0.13 \sim 101.3 \text{ kPa}$ である。また、反応温度としては、 $50 \sim 800^\circ\text{C}$ が好ましく、さらに好ましくは $100 \sim 500^\circ\text{C}$ である。

[0053] 本発明のニッケル含有膜形成材料を用いて形成したニッケル含有膜としては、ニッケル膜またはニッケルシリサイド膜が好ましい。

[0054] ニッケル膜またはニッケルシリサイド膜は、上記ニッケル錯体をNi源として用いることが必須である。また、ニッケルシリサイド膜のSi源としては、好ましくは $\text{Si}_a\text{H}_{2a+2}$ （ただし、 a は1～3の整数である。）または $\text{R}_b\text{Si}_i\text{H}_{4-b}$ （ただし、 b は1～3の整数であり、 R は炭素数1～3のアルキル基を表す。）の構造式で示される少なくとも1種のケイ素化合物であり、さらに好ましくは、シラン、ジシラン、トリシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、エチルシラン、ジエチルシラン、トリエチルシランである。このようなケイ素化合物をニッケルシリサイド膜のSi源として用いると、蒸気圧が高くなる傾向がある。

[0055] ニッケル膜またはニッケルシリサイド膜の製造方法としては、Ni源である上記ニッケル錯体を分解する各種のCVDを利用することができる。すなわち、各種のCVDとして、熱的に分解する熱的CVD、熱及び光により分解する光CVD、プラズマで活性化し光分解するプラズマCVD、レーザーで活性化し光分解するレーザー補助CVD、イオンビームで活性化し光分解するイオンビーム補助CVDなどが挙げられる。これらの各種CVDが、ニッケル膜またはニッケルシリサイド膜の成膜に利用することができる。また、ニッケルシリサイド膜のSi源である上記ケイ素化合物を分解する場合も同様の方法で各種のCVDを利用することができる。

[0056] ニッケル膜またはニッケルシリサイド膜を形成する際の反応圧力としては、 $0.0013 \sim 101.3 \text{ kPa}$ が好ましく、より好ましくは $0.013 \sim 101.3 \text{ kPa}$ 、さらに好ましくは $0.13 \sim 101.3 \text{ kPa}$ である。また、反応温度としては、 $50 \sim 800^\circ\text{C}$ が好ましく、さらに好ましくは $100 \sim 500^\circ\text{C}$ である。

- [0057] 本発明のニッケル含有膜形成材料を用いて製造するニッケル含有膜は、還元剤の存在下に製造すると、Ni または Si が還元されやすくなる。還元剤としては、例えば、水素などが挙げられる。

実施例

- [0058] 以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

- [0059] [合成例 1]

・Ni(CO)₃(PF₃)の合成

この錯体は、Inorganic Chemistry vol. 4、651 (1965) に記載の方法に準じて合成した。まず、500ml ステンレス製耐圧容器にNi(CO)₄ 6.5 g を入れ、PF₃ 25 g を導入して密閉した。その後、容器を100℃で2時間加熱した。加熱後、蒸留により無色液体を分取した。分取した無色液体をGC-MS (HP製HP6890/JEOL製JMS-Automass II)、ICP-AES (SII製VISTA-PRO) および有機元素分析装置 (LECO製CHNS-932) により分析したところ、Ni(CO)₃(PF₃) であることを確認した (2.8 g、収率30%)。

- [0060] [合成例 2]

・Ni(CO)₂(PF₃)₂の合成

この錯体は、Inorganic Chemistry vol. 4、651 (1965) に記載の方法に準じて合成した。まず、500ml ステンレス製耐圧容器にNi(CO)₄ 6.5 g を入れ、PF₃ 37 g を導入して密閉した。その後、容器を100℃で2時間加熱した。加熱後、蒸留により無色液体を分取した。分取した無色液体をGC-MS (HP製HP6890/JEOL製JMS-AUTOMASS II)、ICP-AES (SII製VISTA-PRO) および有機元素分析装置 (LECO製CHNS-932) により分析したところ、Ni(CO)₂(PF₃)₂ であることを確認した (7.5 g、収率68%)。

- [0061] [合成例 3]

・Ni(CO)(PF₃)₃の合成

この錯体は、Inorganic Chemistry vol. 4、651（1965）に記載の方法に準じて合成した。まず、500mlステンレス製耐圧容器に $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 6.5 gを入れ、 PF_3 49 gを導入して密閉した。その後、容器を100℃で2時間加熱した。加熱後、蒸留により無色液体を分取した。分取した無色液体をGC-MS（HP製HP6890/JEOL製JMS-AUTOMASSII）、ICP-AES（SII製VISTA-PRO）および有機元素分析装置（LECO製CHNS-932）により分析したところ、 $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_3)_3$ であることを確認した（7.8 g、収率58%）。

[0062] [合成例4]

・ $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_2(\text{CF}_3))_3$ の合成

この錯体は、Inorganic Chemistry vol. 4、651（1965）に記載の方法に準じて合成した。まず、500mlステンレス製耐圧容器に $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 6.5 gを入れ、 $\text{PF}_2(\text{CF}_3)$ 58 gを導入して密閉した。その後、容器を100℃で3時間加熱した。加熱後、蒸留により無色液体を分取した。分取した無色液体をGC-MS（HP製HP6890/JEOL製JMS-AUTOMASSII）、ICP-AES（SII製VISTA-PRO）および有機元素分析装置（LECO製CHNS-932）により分析したところ、 $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_2(\text{CF}_3))_3$ であることを確認した（14 g、収率35%）。

[0063] [合成例5]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_3)_2$ の合成

この錯体は、Inorganic Chemistry vol. 4、651（1965）に記載の方法に準じて合成した。まず、500mlステンレス製耐圧容器に $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 6.5 gを入れ、 $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ 100 gを導入して密閉した。その後、容器を100℃で3時間加熱した。加熱後、蒸留により無色液体を分取した。分取した無色液体をGC-MS（HP製HP6890/JEOL製JMS-AUTOMASSII）、ICP-AES（SII製VISTA-PRO）および有機元素分析装置（LECO製CHNS-932）により分析した

ところ、 $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_3)_2$ であることを確認した（14 g、収率46％）。

[0064] [合成例6]

・ $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2(\text{CF}_3))_2$ の合成

この錯体は、Inorganic Chemistry vol. 4、651（1965）に記載の方法に準じて合成した。まず、500mlステンレス製耐圧容器に $\text{Ni}(\text{PF}_2(\text{CF}_3))_4$ 25 gを入れ、 PF_3 50 gを導入して密閉した。その後、容器を100℃で3週間加熱した。加熱後、蒸留により無色液体を分取した。分取した無色液体をGC-MS（HP製HP6890/JEOL製JMS-AUTOMASSII）、ICP-AES（SII製VISTA-PRO）および有機元素分析装置（LECO製CHNS-932）により分析したところ、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2(\text{CF}_3))_2$ であることを確認した（17 g、収率83％）。

[0065] [合成例7]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ の合成

この錯体は、Journal of the American Chemical Society vol. 85、3522（1963）に記載の方法に準じて合成した。まず、窒素雰囲気下、1000mlフラスコに、脱水乾燥したジエチルエーテル 700mlおよび $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 12 gを入れ、 $\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$ 26 gを加えて、60℃で20時間攪拌した。反応後、蒸留により無色液体を分取した。分取した無色液体をGC-MS（HP製HP6890/JEOL製JMS-AUTOMASSII）、ICP-AES（SII製VISTA-PRO）および有機元素分析装置（LECO製CHNS-932）により分析したところ、 $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ であることを確認した（16 g、収率48％）。

[0066] [合成例8]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ の合成

この錯体は、Journal of the American Chemical Society vol. 85、35

22 (1963)に記載の方法に準じて合成した。まず、窒素雰囲気下、1000mlフラスコに、脱水乾燥したジエチルエーテル 700mlおよび $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 12gを入れ、 $\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$ 31gを加えて、60℃で21時間攪拌した。反応後、蒸留により無色液体を分取した。分取した無色液体をGC-MS (HP製HP6890/JEOL製JMS-AUTOMASSII)、ICP-AES (SII製VISTA-PRO)および有機元素分析装置 (LECO製CHNS-932)により分析したところ、 $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ であることを確認した(25g、収率65%)。

[0067] [合成例9]

・ $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NH}(\text{CH}_3))$ の合成

この錯体は、Journal of the American Chemical Society vol. 93、1130 (1971)を参考に配位子合成をした後、Inorganic Chemistry vol. 4、651 (1965)に記載の方法に準じて合成した。まず、500mlステンレス耐圧容器に、クロロジフルオロホスフィン 8.5gとメチルアミン 5.1gとを導入して密閉した。その後、室温で15分間攪拌した。反応後、反応物を-96℃でトラップし、 $\text{PF}_2\text{NH}(\text{CH}_3)$ 5.2gを得た。得られた $\text{PF}_2\text{NH}(\text{CH}_3)$ の同定は、FT-IR (サーモエレクトロン製Thermo-Nicolet AVATAR360)およびNMR (JEOL製JNM-AL400)で行った。次に、500mlステンレス製耐圧容器に $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ 13gを入れ、 $\text{PF}_2\text{NH}(\text{CH}_3)$ 5.2gを導入して密閉した。その後、容器を100℃で24時間加熱した。反応後、蒸留により無色液体を分取した。分取した無色液体をGC-MS (HP製HP6890/JEOL製JMS-AUTOMASSII)、ICP-AES (SII製VISTA-PRO)および有機元素分析装置 (LECO製CHNS-932)により分析したところ、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NH}(\text{CH}_3))$ であることを確認した(9.0g、収率69%)。

[0068] [合成例10]

・ $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ の合成

この錯体は、Journal of the American Chemical Society vol. 93、1130 (1971) を参考に配位子合成をした後、Inorganic Chemistry vol. 4、651 (1965) に記載の方法に準じて合成した。まず、500ml ステンレス製耐圧容器に、クロロジフルオロホスフィン 8.5g とジエチルアミン 12g とを導入して密閉した。その後、室温で15分間攪拌した。反応後、反応物を -96°C でトラップし、 $\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 9.1g を得た。同定は、FT-IR (サーモエレクトロン製 Thermo-Nicolet AVATAR 360) および NMR (JEOL 製 JNM-AL400) で行った。次に、500ml ステンレス耐圧容器に $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ 16g を入れ、 $\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 9.1g を導入して密閉した。その後、容器を 100°C で24時間加熱した。反応後、蒸留により無色液体を分取した。分取した無色液体を GC-MS (HP 製 HP 6890 / JEOL 製 JMS-AUTOMASS II)、ICP-AES (SII 製 VISTA-PRO) および有機元素分析装置 (LECO 製 CHNS-932) により分析したところ、 $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ であることを確認した (13g、収率 72%)。

[0069] [実施例 1]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)$ の成膜評価

合成例 1 で得た $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)$ について、示差熱重量同時測定装置 (SII 製 TG/DTA 6200) を用いて、 500°C まで加熱した時の揮発率を求めたところ、99.5 質量%であった。揮発残渣が非常に少なく、ニッケル含有膜形成材料として適していることがわかった。

[0070] [実施例 1-1]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)$ を用いたニッケルシリサイド膜形成

図 1 に示した CVD 装置を用いて、合成例 1 で得た $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)$ の成膜評価を行った。 $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)$ を原料容器に入れ、その容器を 30°C に保持し、キャリアガスとしてヘリウムを $10\text{ml}/\text{min}$ 、Si 源

として SiH_4 と H_2 との混合ガス（ $\text{SiH}_4 : \text{H}_2 = (1 : 9)$ （容量比））を 20 ml/min の流量で流し、反応容器に導入した。このとき、系内は 20 kPa に減圧され、反応容器内の基板温度は $150 \sim 350^\circ\text{C}$ であった。

[0071] その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X線光電子分析装置（XPS）（KRATOS製AXIS-NOVA）により膜の組成を調べたところ、ニッケルおよびケイ素の存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらにX線回折装置（XRD）（リガク製RAD- γ X）の分析から、この膜がニッケルシリサイド膜であることが確認された。また、CVD装置からの排気ガスの分析でHFはほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR（サーモエレクトロン製Nicolet 380）で行った。

[0072] [実施例1-2]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)$ を用いたニッケル膜形成

SiH_4 と H_2 との混合ガスの代わりに H_2 ガスを用いた以外は実施例1-1と同様に成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X線光電子分析装置（XPS）（KRATOS製AXIS-NOVA）により膜の組成を調べたところ、ニッケルの存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらにX線回折装置（XRD）（リガク製RAD- γ X）の分析から、この膜がニッケル膜であることが確認された。また、CVD装置からの排気ガスの分析でHFはほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR（サーモエレクトロン製Nicolet 380）で行った。

[0073] [実施例2]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_2$ の成膜評価

合成例2で得た $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_2$ について、示差熱重量同時測定装置（SII製TG/DTA6200）を用いて、 500°C まで加熱した時の揮発率を求めたところ、 99.2 質量%であった。揮発残渣が非常に少なく、ニッケル含有膜形成材料として適していることがわかった。

[0074] [実施例2-1]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_2$ を用いたニッケルシリサイド膜形成

合成例2で得た $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_2$ を用いた以外は、実施例1-1と同様に成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X線光電子分析装置(XPS)(KRATOS製AXIS-NOVA)により膜の組成を調べたところ、ニッケルおよびケイ素の存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらにX線回折装置(XRD)(リガク製RAD- γ X)の分析から、この膜がニッケルシリサイド膜であることが確認された。また、CVD装置からの排気ガスの分析でHFはほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR(サーモエレクトロン製Nicolet 380)で行った。

[0075] [実施例2-2]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_2$ を用いたニッケル膜形成

SiH_4 と H_2 との混合ガスの代わりに H_2 ガスを用いた以外は実施例2-1と同様に成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X線光電子分析装置(XPS)(KRATOS製AXIS-NOVA)により膜の組成を調べたところ、ニッケルの存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらにX線回折装置(XRD)(リガク製RAD- γ X)の分析から、この膜がニッケル膜であることが確認された。また、CVD装置からの排気ガスの分析でHFはほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR(サーモエレクトロン製Nicolet 380)で行った。

[0076] [実施例3]

・ $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_3)_3$ の成膜評価

合成例3で得た $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_3)_3$ について、示差熱重量同時測定装置(SII製TG/DTA6200)を用いて、500℃まで加熱した時の揮発率を求めたところ、98.9質量%であった。揮発残渣が非常に少なく、ニッケル含有膜形成材料として適していることがわかった。

[0077] [実施例3-1]

・ $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_3)_3$ を用いたニッケルシリサイド膜形成

合成例 3 で得た $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_3)_3$ を用いた以外は、実施例 1-1 と同様に成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X 線光電子分析装置 (XPS) (KRATOS 製 AXIS-NOVA) により膜の組成を調べたところ、ニッケルおよびケイ素の存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらに X 線回折装置 (XRD) (リガク製 RAD- γ X) の分析から、この膜がニッケルシリサイド膜であることが確認された。また、CVD 装置からの排気ガスの分析で HF はほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR (サーモエレクトロン製 Nicolet 380) で行った。

[0078] [実施例 3-2]

・ $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_3)_3$ を用いたニッケル膜形成

SiH_4 と H_2 との混合ガスの代わりに H_2 ガスを用いた以外は実施例 3-1 と同様に成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X 線光電子分析装置 (XPS) (KRATOS 製 AXIS-NOVA) により膜の組成を調べたところ、ニッケルの存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらに X 線回折装置 (XRD) (リガク製 RAD- γ X) の分析から、この膜がニッケル膜であることが確認された。また、CVD 装置からの排気ガスの分析で HF はほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR (サーモエレクトロン製 Nicolet 380) で行った。

[0079] [実施例 4]

・ $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_2(\text{CF}_3))_3$ カルボニルトリス (トリフルオロメチルジフルオロホスフィン) ニッケルの成膜評価

合成例 4 で得た $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_2(\text{CF}_3))_3$ について、示差熱重量同時測定装置 (SII 製 TG/DTA 6200) を用いて、 500°C まで加熱した時の揮発率を求めたところ、99.1 質量%であった。揮発残渣が非常に少なく、ニッケル含有膜形成材料として適していることがわかった。

[0080] [実施例 4-1]

・ $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_2(\text{CF}_3))_3$ を用いたニッケルシリサイド膜形成

合成例 4 で得た $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_2(\text{CF}_3))_3$ を用い、原料容器の最初の保持温度を 60°C にした以外は、実施例 1-1 と同様にして成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X 線光電子分析装置 (XPS) (KRATOS 製 AXIS-NOVA) により膜の組成を調べたところ、ニッケルおよびケイ素の存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらに X 線回折装置 (XRD) (リガク製 RAD- γ X) の分析から、この膜がニッケルシリサイド膜であることが確認された。また、CVD 装置からの排気ガスの分析で HF はほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR (サーモエレクトロン製 Nicolet 380) で行った。

[0081] [実施例 4-2]

・ $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_2(\text{CF}_3))_3$ を用いたニッケル膜形成

SiH_4 と H_2 との混合ガスの代わりに H_2 ガスを用いた以外は実施例 4-1 と同様に成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X 線光電子分析装置 (XPS) (KRATOS 製 AXIS-NOVA) により膜の組成を調べたところ、ニッケルの存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらに X 線回折装置 (XRD) (リガク製 RAD- γ X) の分析から、この膜がニッケル膜であることが確認された。また、CVD 装置からの排気ガスの分析で HF はほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR (サーモエレクトロン製 Nicolet 380) で行った。

[0082] [実施例 5]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_3)_2$ の成膜評価

合成例 5 で得た $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_3)_2$ について、示差熱重量同時測定装置 (SII 製 TG/DTA 6200) を用いて、 500°C まで加熱した時の揮発率を求めたところ、99.5 質量%であった。揮発残渣が非常に少なく、ニッケル含有膜形成材料として適していることがわかった。

[0083] [実施例 5-1]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_3)_2$ を用いたニッケルシリサイド膜形成

合成例 5 で得た $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_3)_2$ を用い、原料容器の最初の保持温度を 60°C にした以外は、実施例 1-1 と同様にして成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X 線光電子分析装置 (XPS) (KRATOS 製 AXIS-NOVA) により膜の組成を調べたところ、ニッケルおよびケイ素の存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらに X 線回折装置 (XRD) (リガク製 RAD- γ X) の分析から、この膜がニッケルシリサイド膜であることが確認された。また、CVD 装置からの排気ガスの分析で HF はほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR (サーモエレクトロン製 Nicolet 380) で行った。

[0084] [実施例 5-2]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_3)_2$ を用いたニッケル膜形成

SiH_4 と H_2 との混合ガスの代わりに H_2 ガスを用いた以外は実施例 5-1 と同様に成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X 線光電子分析装置 (XPS) (KRATOS 製 AXIS-NOVA) により膜の組成を調べたところ、ニッケルの存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらに X 線回折装置 (XRD) (リガク製 RAD- γ X) の分析から、この膜がニッケル膜であることが確認された。また、CVD 装置からの排気ガスの分析で HF はほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR (サーモエレクトロン製 Nicolet 380) で行った。

[0085] [実施例 6]

・ $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2(\text{CF}_3))_2$ の成膜評価

合成例 6 で得た $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2(\text{CF}_3))_2$ について、示差熱重量同時測定装置 (SII 製 TG/DTA 6200) を用いて、 500°C まで加熱した時の揮発率を求めたところ、99.0 質量%であった。揮発残渣が非常に少なく、ニッケル含有膜形成材料として適していることがわかった。

[0086] [実施例 6-1]

・ $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2(\text{CF}_3))_2$ を用いたニッケルシリサイド膜形成

合成例 6 で得た $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2(\text{CF}_3))_2$ を用い、原料容器の最初の保持温度を 60°C にした以外は、実施例 1-1 と同様にして成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X 線光電子分析装置 (XPS) (KRATOS 製 AXIS-NOVA) により膜の組成を調べたところ、ニッケルおよびケイ素の存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらに X 線回折装置 (XRD) (リガク製 RAD- γ X) の分析から、この膜がニッケルシリサイド膜であることが確認された。また、CVD 装置からの排気ガスの分析で HF はほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR (サーモエレクトロン製 Nicolet 380) で行った。

[0087] [実施例 6-2]

・ $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2(\text{CF}_3))_2$ を用いたニッケル膜形成

SiH_4 と H_2 との混合ガスの代わりに H_2 ガスを用いた以外は実施例 6-1 と同様に成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X 線光電子分析装置 (XPS) (KRATOS 製 AXIS-NOVA) により膜の組成を調べたところ、ニッケルの存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらに X 線回折装置 (XRD) (リガク製 RAD- γ X) の分析から、この膜がニッケル膜であることが確認された。また、CVD 装置からの排気ガスの分析で HF はほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR (サーモエレクトロン製 Nicolet 380) で行った。

[0088] [実施例 7]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ の成膜評価

合成例 7 で得た $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ について、示差熱重量同時測定装置 (SII 製 TG/DTA 6200) を用いて、 500°C まで加熱した時の揮発率を求めたところ、98.9 質量%であった。揮発残渣が非常に少なく、ニッケル含有膜形成材料として適していることがわかった。

[0089] [実施例 7-1]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ を用いたニッケルシリサイド膜形成

合成例 7 で得た $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ を用い、原料容器の最初の保持温度を 60°C にした以外は、実施例 1-1 と同様にして成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X 線光電子分析装置 (XPS) (KRATOS 製 AXIS-NOVA) により膜の組成を調べたところ、ニッケルおよびケイ素の存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらに X 線回折装置 (XRD) (リガク製 RAD- γ X) の分析から、この膜がニッケルシリサイド膜であることが確認された。また、CVD 装置からの排気ガスの分析で HF はほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR (サーモエレクトロン製 Nicolet 380) で行った。

[0090] [実施例 7-2]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ を用いたニッケル膜形成

SiH_4 と H_2 との混合ガスの代わりに H_2 ガスを用いた以外は実施例 7-1 と同様に成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X 線光電子分析装置 (XPS) (KRATOS 製 AXIS-NOVA) により膜の組成を調べたところ、ニッケルの存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらに X 線回折装置 (XRD) (リガク製 RAD- γ X) の分析から、この膜がニッケル膜であることが確認された。また、CVD 装置からの排気ガスの分析で HF はほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR (サーモエレクトロン製 Nicolet 380) で行った。

[0091] [実施例 8]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ の成膜評価

合成例 8 で得た $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ について、示差熱重量同時測定装置 (SII 製 TG/DTA 6200) を用いて、 500°C まで加熱した時の揮発率を求めたところ、98.8 質量%であ

った。揮発残渣が非常に少なく、ニッケル含有膜形成材料として適していることがわかった。

[0092] [実施例 8-1]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ を用いたニッケルシリサイド膜形成

合成例 8 で得た $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ を用い、原料容器の最初の保持温度を 60°C にした以外は、実施例 1-1 と同様にして成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X 線光電子分析装置 (XPS) (KRATOS 製 AXIS-NOVA) により膜の組成を調べたところ、ニッケルおよびケイ素の存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらに X 線回折装置 (XRD) (リガク製 RAD- γ X) の分析から、この膜がニッケルシリサイド膜であることが確認された。また、CVD 装置からの排気ガスの分析で HF はほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR (サーモエレクトロン製 Nicolet 380) で行った。

[0093] [実施例 8-2]

・ $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ を用いたニッケル膜形成

SiH_4 と H_2 との混合ガスの代わりに H_2 ガスを用いた以外は実施例 8-1 と同様に成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X 線光電子分析装置 (XPS) (KRATOS 製 AXIS-NOVA) により膜の組成を調べたところ、ニッケルの存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらに X 線回折装置 (XRD) (リガク製 RAD- γ X) の分析から、この膜がニッケル膜であることが確認された。また、CVD 装置からの排気ガスの分析で HF はほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR (サーモエレクトロン製 Nicolet 380) で行った。

[0094] [実施例 9]

・ $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NH}(\text{CH}_3))$ の成膜評価

合成例 9 で得た $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NH}(\text{CH}_3))$ について、示差熱重量同時測定装置 (SII 製 TG/DTA 6200) を用いて、 500°C まで加熱した時の揮発率を求めたところ、 99.0 質量%であった。揮発残渣が非常に少なく、ニッケル含有膜形成材料として適していることがわかった。

[0095] [実施例 9-1]

・ $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NH}(\text{CH}_3))$ を用いたニッケルシリサイド膜形成

合成例 9 で得た $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NH}(\text{CH}_3))$ を用い、原料容器の最初の保持温度を 60°C にした以外は、実施例 1-1 と同様にして成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X線光電子分析装置 (XPS) (KRATOS 製 AXIS-NOVA) により膜の組成を調べたところ、ニッケルおよびケイ素の存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらに X線回折装置 (XRD) (リガク製 RAD- γ X) の分析から、この膜がニッケルシリサイド膜であることが確認された。また、CVD 装置からの排気ガスの分析で HF はほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR (サーモエレクトロン製 Nicolet 380) で行った。

[0096] [実施例 9-2]

・ $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NH}(\text{CH}_3))$ を用いたニッケル膜形成

SiH_4 と H_2 との混合ガスの代わりに H_2 ガスを用いた以外は実施例 9-1 と同様に成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X線光電子分析装置 (XPS) (KRATOS 製 AXIS-NOVA) により膜の組成を調べたところ、ニッケルの存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらに X線回折装置 (XRD) (リガク製 RAD- γ X) の分析から、この膜がニッケル膜であることが確認された。また、CVD 装置からの排気ガスの分析で HF はほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR (サーモエレクトロン製 Nicolet 380) で行った。

[0097] [実施例 10]

・ $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ の成膜評価

合成例 10 で得た $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ について、示差熱熱重量同時測定装置 (SII 製 TG/DTA 6200) を用いて、 500°C まで加熱した時の揮発率を求めたところ、 99.1 質量%であった。揮発残渣が非常に少なく、ニッケル含有膜形成材料として適していることがわかった。

[0098] [実施例 10-1]

・ $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ を用いたニッケルシリサイド膜形成

合成例 10 で得た $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ を用い、原料容器の最初の保持温度を 60°C にした以外は、実施例 1-1 と同様にして成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X線光電子分析装置 (XPS) (KRATOS 製 AXIS-NOVA) により膜の組成を調べたところ、ニッケルおよびケイ素の存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらに X線回折装置 (XRD) (リガク製 RAD- γ X) の分析から、この膜がニッケルシリサイド膜であることが確認された。また、CVD 装置からの排気ガスの分析で HF はほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分析は、FT-IR (サーモエレクトロン製 Nicolet 380) で行った。

[0099] [実施例 10-2]

・ $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ を用いたニッケル膜形成

SiH_4 と H_2 との混合ガスの代わりに H_2 ガスを用いた以外は実施例 10-1 と同様に成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X線光電子分析装置 (XPS) (KRATOS 製 AXIS-NOVA) により膜の組成を調べたところ、ニッケルの存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらに X線回折装置 (XRD) (リガク製 RAD- γ X) の分析から、この膜がニッケル膜であることが確認された。また、CVD 装置からの排気ガスの分析で HF はほとんど確認されなかった。当該排気ガスの分

析は、FT-IR（サーモエレクトロン製 Nicolet 380）で行った。
。

[0100] [比較例 1]

・Ni(PF₃)₄の成膜評価

[比較例 1-1]

・Ni(PF₃)₄を用いたニッケルシリサイド膜形成

Ni(PF₃)₄を用い、原料容器の最初の保持温度を60℃にした以外は、実施例 1-1 と同様に成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X線光電子分析装置(XPS)(KRATOS製 AXIS-NOVA)により膜の組成を調べたところ、ニッケルおよびケイ素の存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらにX線回折装置(XRD)(リガク製 RAD-γX)の分析から、この膜がニッケルシリサイド膜であることが確認された。しかしながら、CVD装置からの排気ガスの分析でHFが副生していることを確認した。当該排気ガスの分析は、FT-IR(サーモエレクトロン製 Nicolet 380)で行った。

[0101] [比較例 1-2]

・Ni(PF₃)₄を用いたニッケル膜形成

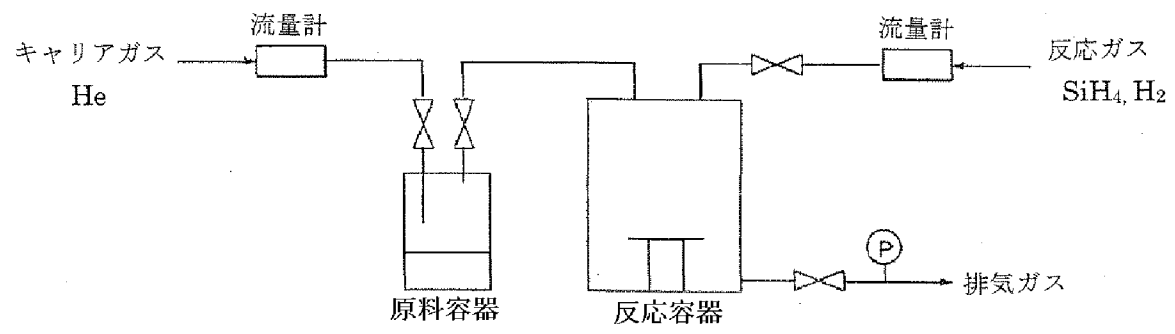
SiH₄とH₂との混合ガスの代わりにH₂ガスを用いた以外は比較例 1-1 と同様に成膜した。その結果、基板上に膜の堆積が確認され、X線光電子分析装置(XPS)(KRATOS製 AXIS-NOVA)により膜の組成を調べたところ、ニッケルの存在が確認された。また、炭素はほとんど確認されなかった。さらにX線回折装置(XRD)(リガク製 RAD-γX)の分析から、この膜がニッケル膜であることが確認された。しかしながら、CVD装置からの排気ガスの分析でHFが副生していることを確認した。当該排気ガスの分析は、FT-IR(サーモエレクトロン製 Nicolet 380)で行った。

請求の範囲

- [請求項1] 配位子を4個有するニッケル錯体を少なくとも1種含むニッケル含有膜形成材料であって、
- 前記配位子の種類が、 CO 、 PF_3 、 $\text{PF}_2(\text{CF}_3)$ 、 $\text{PF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ 、 PF_2R^1 、 PFR^2R^3 、 $\text{PF}_2\text{NR}^4\text{R}^5$ 、 $\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$ および $\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$ からなる群（ただし、 $\text{R}^1\sim\text{R}^5$ は各々独立に、 H 、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基であり、 $\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$ および $\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$ は配位子2個分に相当する。）より選ばれる2種以上であることを特徴とするニッケル含有膜形成材料。
- [請求項2] 前記配位子の種類が、 CO および PF_3 の2種である請求項1に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [請求項3] 前記配位子の種類が、 CO および $\text{PF}_2(\text{CF}_3)$ の2種である請求項1に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [請求項4] 前記配位子の種類が、 CO および $\text{PF}(\text{CF}_3)_2$ の2種である請求項1に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [請求項5] 前記配位子の種類が、 CO および $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ の2種である請求項1に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [請求項6] 前記配位子の種類が、 PF_3 および $\text{PF}_2(\text{CF}_3)$ の2種である請求項1に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [請求項7] 前記配位子の種類が、 PF_3 および PF_2R^1 （ただし、 R^1 は、 H 、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基である。）の2種である請求項1に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [請求項8] 前記配位子の種類が、 PF_3 および $\text{PF}_2\text{NR}^4\text{R}^5$ （ただし、 R^4 および R^5 は、各々独立に H 、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基である。）の2種である請求項1に記載のニッケル含有膜形成材料。

- [請求項9] 前記ニッケル錯体が、 $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ である請求項1に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [請求項10] 前記ニッケル錯体が、 $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2)$ である請求項1に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [請求項11] 化学気相成長法(CVD)による膜形成に用いられる請求項1～10のいずれかに記載のニッケル含有膜形成材料。
- [請求項12] ニッケル含有膜が、ニッケル膜またはニッケルシリサイド膜である請求項1～11のいずれかに記載のニッケル含有膜形成材料。
- [請求項13] 前記ニッケルシリサイド膜のSi源が、 $\text{Si}_a\text{H}_{2a+2}$ (ただし、 a は1～3の整数である。)または $\text{R}_b\text{SiH}_{4-b}$ (ただし、 b は1～3の整数であり、 R は炭素数1～3のアルキル基を表す。)の構造式で示される少なくとも1種のケイ素化合物である請求項12に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [請求項14] 前記ケイ素化合物が、シラン、ジシラン、トリシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、エチルシラン、ジエチルシランまたはトリエチルシランである請求項13に記載のニッケル含有膜形成材料。
- [請求項15] 請求項1～14のいずれかに記載のニッケル含有膜形成材料を用いて、化学気相成長法(CVD)によりニッケル含有膜を形成することを特徴とするニッケル含有膜の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/18(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, C23C16/42(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)

C23C16/00-16/56, C01G53/00, C23C16/42, 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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

JSTPlus, (JDreamII)CAplus (STN), Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2003-054931 A (JSR Corp.), 26 February 2003 (26.02.2003), paragraphs [0005] to [0024] (Family: none)	1, 2, 12 11, 13-15 3-10
Y A	JP 2006-228859 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 31 August 2006 (31.08.2006), claims; examples (Family: none)	11, 13-15 3-10
A	Berry Alan D, Reactions of nickel atoms with substituted ethylenes, Organometallics, 2, 1983, p895-p898	1-15

☒ 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
04 December, 2009 (04.12.09)

Date of mailing of the international search report
15 December, 2009 (15.12.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065851

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-192661 A (Fujitsu Ltd.) , 21 August 2008 (21.08.2008) , entire text (Family: none)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065851

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The search has revealed that the inventions of claims 1, 2 do not have any special technical feature since they are disclosed in JP 2003-054931 A (JSR Corp.), 26 February 2003 (26.02.2003), [0005]-[0024].

Accordingly, there is no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 between the inventions of claims 1, 2, claim 3 having a special technical feature, and claims 11-15 serially dependent on claim 3 (main group of inventions) and the inventions of claims 4-10.

Consequently, it is obvious that the inventions of claims 1-3, 11-15, 4-10 do not satisfy the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C16/18(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, C23C16/42(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（I P C））

Int.Cl. C23C16/00-16/56, C01G53/00, C23C16/42, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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）

JSTPlus, (JDreamII)CAplus(STN), Science Direct

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 Y A	JP 2003-054931 A（ジェイエスアール株式会社）2003.02.26, 【0005】－【0024】（ファミリーなし）	1, 2, 12 11, 13-15 3-10
Y A	JP 2006-228859 A（松下電器産業株式会社）2006.08.31, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	11, 13-15 3-10

☒ 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

0 4 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 5 . 1 2 . 2 0 0 9

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

亀代 陽子

4 G

3 9 4 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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	Berry Alan D, Reactions of nickel atoms with substituted ethylenes, Organometallics, 2, 1983, p895-p898	1-15
A	JP 2008-192661 A (富士通株式会社) 2008.08.21, 全文 (ファミリーなし)	1-15

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

調査の結果、JP 2003-054931 A（ジェイエスアール株式会社）2003.02.26, 【0005】－【0024】に開示されていることから、請求項1、2に係る発明は特別な技術的特徴を有しないものであることが明らかとなった。

したがって、請求項1、2、特別な技術的特徴を有すると認められる請求項3に係る発明、請求項3に直列的に従属する請求項11－15に係る発明（主発明）と請求項4－10に係る発明との間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見出すことはできない。

よって、請求項1－3、11－15と4－10に係る発明は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。