(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115003855 B
(45)授权公告日 2024.08.16

(21)申请号 202180011325.8
(22)申请日 2021.01.28
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115003855 A
(43)申请公布日 2022.09.02
(30)优先权数据
2020-014865 2020.01.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/002934 2021.01.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/153640 JA 2021.08.05
(73)专利权人 田中贵金属工业株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 原田了辅 津川智广 大武成行 李承俊 小次洋平
(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112
专利代理师 常海涛 金小芳
(51)Int.Cl.
C23C 16/18(2006.01)
C07F 15/00(2006.01)
H01L 21/285(2006.01)
(56)对比文件
CN 1228781 A,1999.09.15
JP 2004149460 A,2004.05.27
审查员 王莉

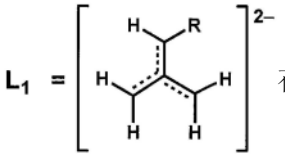
权利要求书4页 说明书20页 附图6页

(54)发明名称

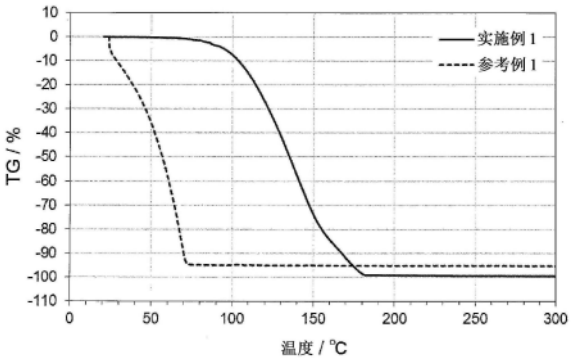
由有机钌化合物构成的化学蒸镀用原料及使用该化学蒸镀用原料的化学蒸镀法

(57)摘要

本发明涉及化学蒸镀法用的有机钌化合物原料。有机钌化合物是三亚甲基甲烷系配体(L_1)、2个羰基配体以及配体X与2价的钌配位而得的由下述化学式1的式子表示。在化学式1中,三亚甲基甲烷系配体(L_1)由下述化学式2的式子表示。另外,配体X为异氰配体、吡啶配体、胺配体、咪唑配体、哒嗪配体、嘧啶配体、吡嗪配体中的任一者,[化学式1]$RuL_1(CO)_2X$[化学式2]



在上式中,配体L_1的取代基R为氢、或者预定的碳原子数的烷基、环状烷基、烯基、炔基、氨基中的任一者。



CN 115003855 B

1.一种化学蒸镀用原料,用于通过化学蒸镀法制造钌薄膜或钌化合物薄膜,

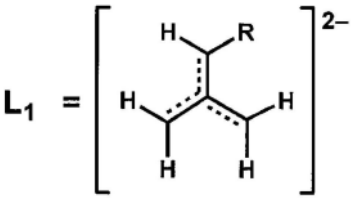
其由三亚甲基甲烷系配体L_1、2个羰基配体以及配体X与2价的钌配位而得的由下述化学式1的式子表示的有机钌化合物构成,

[化学式1]

RuL1(CO)2X

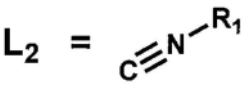
在上述化学式1中,三亚甲基甲烷系配体L_1由下述的化学式2的式子表示,另外,配体X为由下述的化学式3～化学式9的式子表示的异氰配体L_2、吡啶配体L_3、胺配体L_4、咪唑配体L_5、哒嗪配体L_6、嘧啶配体L_7、吡嗪配体L_8中的任一者,

[化学式2]



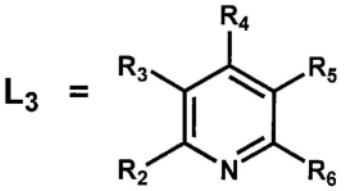
在上式中,配体L_1的取代基R为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的烷基、碳原子数为3以上9以下的环状烷基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链的烯基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链的炔基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链的氨基、碳原子数为6以上9以下的芳基,

[化学式3]



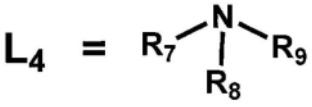
在上式中,配体L_2的取代基R_1为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的烷基、或者碳原子数为3以上9以下的环状烷基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的氨基、碳原子数为6以上9以下的芳基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的烷氧基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的硝基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的氟烷基,

[化学式4]



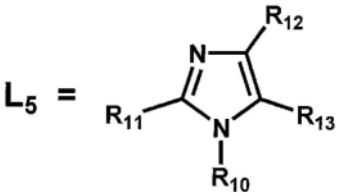
在上式中,配体L_3的取代基R_2～R_6各自为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基或氟烷基、氟基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷氧基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的硝基,

[化学式5]



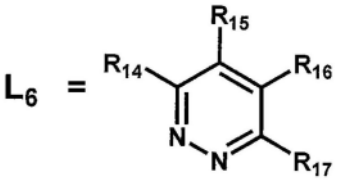
在上式中,配体L_4的取代基R_7~R_9各自为碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基,

[化学式6]



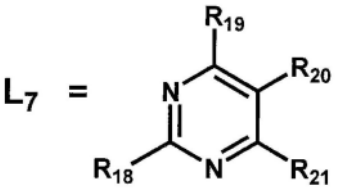
在上式中,配体L_5的取代基R_{10}为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的烷基、碳原子数为3以上8以下的环状烷基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的氟烷基;取代基R_{11}~R_{13}各自为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氨基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷氧基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的硝基、氟基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氟烷基,

[化学式7]



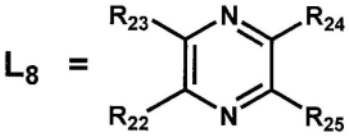
在上式中,配体L_6的取代基R_{14}~R_{17}各自为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氟烷基、氟基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷氧基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的硝基,

[化学式8]



在上式中,配体L_7的取代基R_{18}~R_{21}各自为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氟烷基、氟基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷氧基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的硝基,

[化学式9]



在上式中,配体L_8的取代基R_{22}~R_{25}各自为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氟烷基、氟基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷氧基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的硝基。

2.根据权利要求1所述的化学蒸镀用原料,其中

三亚甲基甲烷系配体L_1的取代基R为以下基团中的任一者:氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基或新戊基。

3.根据权利要求1所述的化学蒸镀用原料,其中

配体X为异氰配体L_2,

R_1为以下基团中的任一者:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基或环己基、三氟甲基或五氟乙基。

4.根据权利要求1所述的化学蒸镀用原料,其中

配体X为吡啶配体L_3,

R_2~R_6全部为氢;或者

R_2、R_4以及R_6均为甲基,R_3和R_5为氢;或者

R_2、R_3、R_5以及R_6均为氢,R_4为甲基、乙基、异丙基、叔丁基、三氟甲基、甲氧基、氰基、硝基中的任一者。

5.根据权利要求1所述的化学蒸镀用原料,其中

配体X为胺配体L_4,

R_7~R_9全部为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基中的任一者;或者

R_7、R_8均为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或叔丁基中的任一者,R_9为氢。

6.根据权利要求1所述的化学蒸镀用原料,其中

配体X为咪唑配体L_5,

R_{10}~R_{13}全部为氢;或者

R_{10}为甲基、乙基、异丙基、叔丁基或三氟甲基中的任一者,R_{11}~R_{13}为氢、甲基或乙基中的任一者;或者

R_{10}为甲基、乙基、异丙基、叔丁基或三氟甲基中的任一者,R_{11}~R_{13}均为氢、甲基或乙基中的任一者。

7.根据权利要求1所述的化学蒸镀用原料,其中

配体X为哒嗪配体L_6,

R_{14}~R_{17}全部为氢;或者

R_{14}为甲基、乙基、异丙基、叔丁基、三氟甲基、氟基、甲氧基、氰基或硝基中的任一者,R_{15}~R_{17}为氢、甲基或乙基中的任一者;或者

R_{15}为甲基、乙基、异丙基或叔丁基中的任一者,R_{14}、R_{16}以及R_{17}均为氢、甲基或乙基中的任一者;或者

R_{15}和R_{16}均为甲基,R_{14}和R_{17}均为氢。

8.根据权利要求1所述的化学蒸镀用原料,其中

配体X为嘧啶配体L_7,

R_{18}~R_{21}全部为氢;或者

R_{19}~R_{21}均为甲基,R_{18}为氢;或者

R_{18}为甲基、乙基、异丙基、叔丁基、三氟基、氟基、甲氧基、氰基或硝基中的任一者,R_{19}~R_{21}为氢、甲基或乙基中的任一者;或者

R_{20}为甲基、乙基、异丙基、叔丁基、三氟基、氟基、甲氧基、氰基或硝基中的任一者,R_{18}、

R_{19}以及R_{21}均为氢、甲基或乙基中的任一者。

9.根据权利要求1所述的化学蒸镀用原料,其中

配体X为吡嗪配体L_8,

R_{22}～R_{25}全部为氢;或者

R_{22}为甲基、乙基、异丙基、叔丁基、三氟甲基、氟基、甲氧基、氰基或硝基中的任一者,R_{23}～R_{25}为氢、甲基或乙基中的任一者;或者

R_{23}为甲基、乙基、异丙基、叔丁基、三氟甲基、氟基、甲氧基、氰基或硝基中的任一者,R_{22}、R_{24}以及R_{25}均为氢、甲基或乙基中的任一者。

10.一种化学蒸镀法,其为将由有机钌化合物构成的原料气化而成为原料气体,将所述原料气体与反应气体一起导入到基板表面并进行加热的钌薄膜或钌化合物薄膜的化学蒸镀法,其中

使用权利要求1或权利要求2所述的化学蒸镀用原料作为所述原料,并使用还原性气体作为所述反应气体。

11.根据权利要求10所述的化学蒸镀法,其中

还原性气体为氢、氨、肼、甲酸、醇中的任一者的气体。

12.一种化学蒸镀法,其为将由有机钌化合物构成的原料气化而成为原料气体,将所述原料气体与反应气体一起导入到基板表面并进行加热的钌薄膜或钌化合物薄膜的化学蒸镀法,其中

使用权利要求1或权利要求2所述的化学蒸镀用原料作为所述原料,并使用氧化性气体或含氧反应剂的气体作为所述反应气体。

13.根据权利要求12所述的化学蒸镀法,其中

氧化性气体为氧、臭氧中的任一者的气体,含氧反应剂的气体为水、醇中的任一者的气体。

14.根据权利要求10所述的化学蒸镀法,其中

成膜温度为150℃以上350℃以下。

15.根据权利要求12所述的化学蒸镀法,其中

成膜温度为150℃以上350℃以下。

由有机钌化合物构成的化学蒸镀用原料及使用该化学蒸镀用原料的化学蒸镀法

技术领域

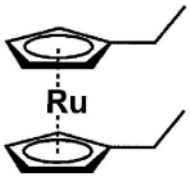
[0001] 本发明涉及由用于通过化学蒸镀法(化学气相蒸镀法(CVD法)、原子层蒸镀法(ALD法))制造钌薄膜或钌化合物薄膜的有机钌化合物构成的化学蒸镀用原料。具体而言,涉及分解温度低且具有适度的热稳定性的化学蒸镀用原料。

背景技术

[0002] 使用由钌或钌化合物构成的薄膜作为DRAM、FERAM等半导体器件的布线/电极材料。作为这些薄膜的制造法,应用了CVD法(化学气相蒸镀法)、ALD法(原子层沉积法)之类的化学蒸镀法。作为这样的化学蒸镀法中所使用的原料(前驱体),一直以来已知的有许多有机钌化合物。

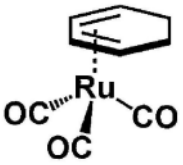
[0003] 作为化学蒸镀用原料的有机钌化合物,例如专利文献1中公开了配位有作为环状二烯基的环戊二烯基或其衍生物的由化学式1表示的二(乙基环戊二烯基)钌(II)。已知的是,该有机钌化合物从很早以前就作为化学蒸镀用的原料化合物。

[0004] [化学式1]

[0005] 

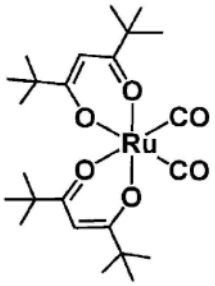
[0006] 另外,以环己二烯基和羰基为配体的化学式2的(1,3-环己二烯)三羰基钌也可以用作作为化学蒸镀用原料的有机钌化合物(专利文献3、非专利文献1)。

[0007] [化学式2]

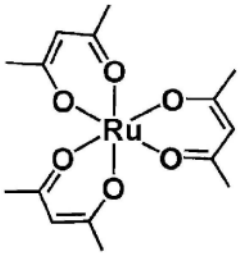
[0008] 

[0009] 此外,作为与钌配位的配体,应用了β-二酮配体的有机钌化合物也是有用的。例如,在专利文献2中,已知有:配位有四甲基庚二酮和羰基的由化学式3表示的二羰基-双(四甲基庚二酮)钌、配位有作为β-二酮配体的3个乙酰丙酮的由化学式4表示的三(乙酰丙酮)钌。另外,专利文献4公开了由化学式5表示的二羰基-双(5-甲基-2,4-己二酮)钌。

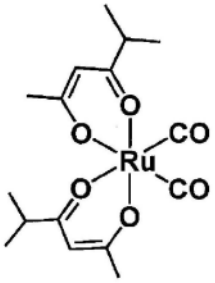
[0010] [化学式3]

[0011] 

[0012] [化学式4]

[0013] 

[0014] [化学式5]

[0015] 

[0016] 现有技术文献

[0017] 专利文献

[0018] 专利文献1:日本特开2000-281694号公报

[0019] 专利文献2:美国专利第6303809号公报

[0020] 专利文献3:美国专利第5962716号公报

[0021] 专利文献4:日本特开2012-006858号公报

[0022] 非专利文献

[0023] 非专利文献1:Materials Research Society Symposium B-Materials, Processes,Intergration and Reliability in Advanced Interconnects for Micro- and Nanoelectronics,2007,990.0990-B08-01

发明内容

[0024] 发明所要解决的课题

[0025] 作为化学蒸镀用的有机钌化合物所需的特性,迄今为止,钌薄膜形成的可行性/效率性和作为原料的可操作性之类的薄膜形成中的基本特性是主体。化学蒸镀法是以下方法:将原料化合物气化而成为原料气体,将其输送到基板上并在基板上分解,从而形成薄膜。在该过程中需要原料化合物迅速气化,因此认为具有容易气化而成为原料气体的蒸气压高的气化特性的化合物是合适的。

[0026] 但是,随着各种半导体器件中的电极/布线的高密度化和高精细化,作为化学蒸镀

用原料的有机钌化合物所要求的特性也变得多样化。

[0027] 作为该要求特性,可以列举出一个例子:可在成膜工序中使用的反应气体的应用范围的扩充。有机钌化合物因加热而发生分解,因此也可能会单独析出钌。但是,为了在适当的成膜温度下使化合物分解并确保成膜速度,通常与原料一起导入反应气体。并且,作为该反应气体,使用氧的情况较多。但是,在下一代的半导体器件中,需要防止薄膜和作为其基底的基板的氧化。为了防止在利用化学蒸镀法进行成膜时薄膜和基板发生氧化,优选使用氢等还原性气体作为反应气体。即,需要即使在氢等还原性气体下也具有高反应性的有机钌化合物。

[0028] 虽然上述传统的有机钌化合物满足基本的要求特性,但是难以满足关于反应气体的应用范围的扩充和热稳定性的要求。例如,化学式1的有机钌化合物的蒸气压高,并且在常温下呈液体状态,因此可操作性优异,在现有的成膜条件下是具有实用性的有机钌化合物。但是,该有机钌化合物必须使用氧作为反应气体,从而无法满足防止基板氧化的要求。

[0029] 上述化学式2的有机钌化合物是高蒸气压的化合物,因此在传统的成膜条件下是合适的化合物。并且,该有机钌化合物也可以使用氢气作为反应气体。但是,在该有机钌化合物的情况下,与氢气的反应性不充分,存在热稳定性的问题。热稳定性低的化合物在除基板表面以外发生化合物的分解,难以稳定地供给原料,从而成品率低并且可操作性也劣化。因此,需要具有适度高的热稳定性的有机钌化合物。

[0030] 对于上述的化学式3、化学式4以及化学式5的有机钌化合物,反应气体的选择项比较广泛,据认为也可以暂且使用氢气。但是,这些有机钌化合物在作为配体的β-二酮配体的结构中含有氧原子,该氧原子与作为金属原子的钌直接配位。在氧原子与钌原子直接配位的有机钌化合物的情况下,与反应气体的氢的反应性不充分,从而该氧原子可能会混入到钌薄膜中。在使用氧作为反应气体的情况下,氧也可能会混入到钌薄膜中。对于氧混入到钌薄膜中的情况,专利文献2中也有提及,可以明确的是钌薄膜中含有3%左右的氧。混入到钌薄膜中的氧可能会影响比电阻的增加等电极材料特性。此外,可以认为这些有机钌化合物实际上与氢气的反应性不充分,因此不适合在氢气下有效地成膜。因此,即使使用化学式3、化学式4以及化学式5的有机钌化合物进行成膜,使用氧气的情况也较多。

[0031] 如上所述,由现有的有机钌化合物构成的化学蒸镀用原料不一定能够满足多样化的要求特性。因此,本发明提供了一种有机钌化合物,该有机钌化合物在重视气化特性和可操作性等作为化学蒸镀用原料的基本特性的同时、对氢气等还原性气体也具有良好的反应性、并且具有适当的热稳定性。

[0032] [用于解决课题的手段]

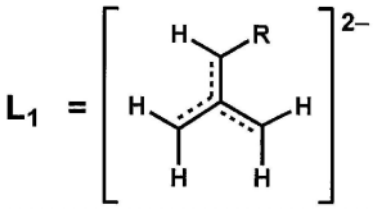
[0033] 解决上述课题的本发明是一种化学蒸镀用原料,其用于通过化学蒸镀法制造钌薄膜或钌化合物薄膜,其由三亚甲基甲烷系配体(L_1)、2个羰基配体以及配体X与2价的钌配位而得的由下述化学式6的式子表示的有机钌化合物构成。

[0034] [化学式6]

[0035] $RuL_1(CO)_2X$

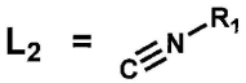
[0036] 在上述化学式6中,三亚甲基甲烷系配体(L_1)由下述化学式7的式子表示。另外,配体X为由下述化学式8~化学式14的式子表示的异氰配体(L_2)、吡啶配体(L_3)、胺配体(L_4)、咪唑配体(L_5)、哒嗪配体(L_6)、嘧啶配体(L_7)、吡嗪配体(L_8)中的任一者。

[0037] [化学式7]

[0038] 

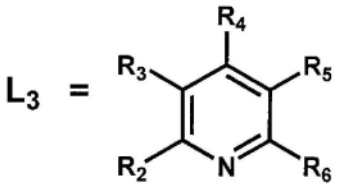
[0039] (在上式中,配体L_1的取代基R为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的烷基、碳原子数为3以上9以下的环状烷基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链的烯基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链的炔基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链的氨基、碳原子数为6以上9以下的芳基。)

[0040] [化学式8]

[0041] 

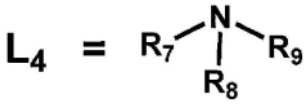
[0042] (在上式中,配体L_2的取代基R_1为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的烷基、或者碳原子数为3以上9以下的环状烷基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的氨基、碳原子数为6以上9以下的芳基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的烷氧基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的硝基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的氟烷基。)

[0043] [化学式9]

[0044] 

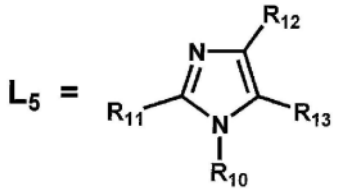
[0045] (在上式中,配体L_3的取代基R_2~R_6各自为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基或氟烷基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷氧基、氟基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的硝基。)

[0046] [化学式10]

[0047] 

[0048] (在上式中,配体L_4的取代基R_7~R_9各自为碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基。)

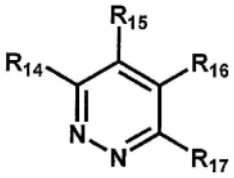
[0049] [化学式11]

[0050] 

[0051] (在上式中,配体L_5的取代基R_{10}为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上8以

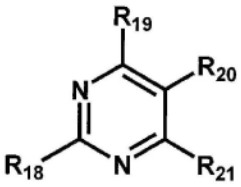
下的直链或支链的烷基、碳原子数为3以上8以下的环状烷基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的氟烷基。取代基R_{11}～R_{13}各自为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氨基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷氧基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的硝基、氟基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氟烷基。)

[0052] [化学式12]

[0053] L_6 = 

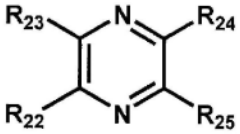
[0054] (在上式中,配体L_6的取代基R_{14}～R_{17}各自为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氟烷基、氟基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷氧基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的硝基。)

[0055] [化学式13]

[0056] L_7 = 

[0057] (在上式中,配体L_7的取代基R_{18}～R_{21}各自为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氟烷基、氟基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷氧基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的硝基。)

[0058] [化学式14]

[0059] L_8 = 

[0060] (在上式中,配体L_8的取代基R_{22}～R_{25}各自为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氟烷基、氟基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷氧基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的硝基。)

[0061] 构成本发明涉及的化学蒸镀用原料的有机钌化合物通过(1)应用三亚甲基甲烷系配体(L_1)作为配体、和(2)组合应用2个羰基配体和配体X(L_2、L_3、L_4、L_5、L_6、L_7、L_8)这2个特征来解决上述课题。以下,对这些特征进行详细地说明。

[0062] (1)三亚甲基甲烷系配体的应用

[0063] 在本发明中,三亚甲基甲烷系配体是指由三亚甲基甲烷(η^4-亚甲基-1,3-丙二基)构成的配体、和由在三亚甲基甲烷中导入了取代基而成的三亚甲基甲烷衍生物构成的配体(化学式7)。相对于传统的化学蒸镀用的有机钌化合物的配体,三亚甲基甲烷系配体具有以下优点。

[0064] 作为三亚甲基甲烷系配体的基础的三亚甲基甲烷是由碳和氢构成的碳骨架较少的三齿配体。因此,该配体不包含可能成为钌薄膜中的杂质的元素。特别是,与β-二酮配体不同的是,三亚甲基甲烷系配体不包含可以与钌直接配位的氧原子。并且,如后所述,由于与氢气的反应性良好,因此难以发生氧向钌薄膜中的混入和基底基板的氧化。根据本发明,可以抑制氧向覆膜中的混入和基板的氧化,从而可以使高品质的钌薄膜成膜。

[0065] 另外,三亚甲基甲烷系配体是与2价的钌配位的配体。与此相对,上述化学式2的己二烯等配体是与0价的钌配位的配体。这里,在与由0价的钌构成的配合物相比时,由2价的钌构成的配合物与配体的结合力倾向于变高。因此,本发明涉及的有机钌化合物是热稳定性适度高的化合物。

[0066] 并且,与传统技术相比,含有高原子价(2价)的钌的有机钌化合物与氢气的反应性提高。因此,本发明涉及的有机钌化合物可以应用氢等还原性气体作为反应气体。

[0067] 本发明涉及的有机钌化合物通过获得上述那样的配合物的结构的优点和氢等还原性气氛下的高反应性,解决了基板和钌薄膜的品质问题。并且,通过确保适度的热稳定性,可以无损失有效地成膜。

[0068] 此外,本发明涉及的有机钌化合物的高蒸气压这种在化学蒸镀用原料中作为前提所要求的特性也是良好的。有机钌化合物的蒸气压倾向于与配体的分子量相对应。三亚甲基甲烷系配体是碳骨架较少的低分子量的配体。因此,与后述的羰基配体也是低分子量的情况相辅相成,能够得到蒸气压高且容易气化的有机钌化合物。

[0069] 如上所述,通过应用三亚甲基甲烷系配体,可以获得与氢气的反应性,并且可以发挥作为化学蒸镀用原料的构成要素的优选的诸多特性。

[0070] 在本发明中,作为三亚甲基甲烷系配体,除了三亚甲基甲烷以外,还可以应用三亚甲基甲烷衍生物。在三亚甲基甲烷中导入取代基是因为:通过对配合物结构赋予非对称性,可以降低熔点、适度地调节分解温度和气化特性。通过降低熔点,可以成为常温下呈液体状态的化学蒸镀用原料。并且,有时可以通过适度地调节分解温度而得到适当的热稳定性,并且可以通过调节气化特性来进行有效地成膜。即,通过应用三亚甲基甲烷衍生物,可以发挥作为化学蒸镀材料的更优选的可操作性、和用于稳定且有效地成膜的热稳定性。

[0071] 在本发明中,当应用三亚甲基甲烷衍生物作为三亚甲基甲烷系配体时,其取代基R为以下基团中的任一者:碳原子数为1以上8以下的直链或支链的烷基、碳原子数为3以上9以下的环状烷基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链的烯基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链的炔基、碳原子数为2以上8以下的直链或支链的氨基、碳原子数为6以上9以下的芳基。更优选为以下基团中的任一者:碳原子数为2以上4以下的直链或支链的烷基、碳原子数为5以上8以下的环状烷基、碳原子数为3以上5以下的直链或支链的烯基、碳原子数为3以上5以下的直链或支链的炔基、碳原子数为3以上5以下的直链或支链的氨基、碳原子数为6以上8以下的芳基。

[0072] 将取代基R限定为以碳和氢为主体的上述烃基是为了从化合物的构成元素中排除对于钌薄膜而言不优选的氧等元素。另外,限制取代基R的烃基的碳原子数是为了在考虑有机钌化合物的热稳定性的同时实现气化特性的优化。

[0073] 三亚甲基甲烷系配体的取代基R具体为:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基(2-methylpropyl:2-甲基丙基)、仲丁基(1-methylpropyl:1-甲基丙基)、叔丁基(1,1-

dimethylethyl:1,1-二甲基乙基)、正戊基、异戊基(3-methylbutyl:3-甲基丁基)、新戊基(2,2-dimethylpropyl:2,2-二甲基丙基)、仲戊基(1-methylbutyl:1-甲基丁基)、叔戊基(1,1-dimethylpropyl:1,1-二甲基丙基)、正己基、异己基(4-methylpentyl:4-甲基戊基)、新己基(2,2-dimethylbutyl:2,2-二甲基丁基)、仲己基(1-methylpentyl:1-甲基戊基)、叔己基(1,1-dimethylpentyl:1,1-二甲基戊基)、环己基、环己基甲基、苯基。更优选为:乙基、正丙基、正丁基、异丁基(2-methylpropyl:2-甲基丙基)、正戊基、异戊基(3-methylbutyl:3-甲基丁基)、新戊基(2,2-dimethylpropyl:2,2-二甲基丙基)。在这些具体例中,特别优选的取代基R为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基或新戊基中的任一者。

[0074] (2)2个羰基配体和配体X的组合应用

[0075] 以上述传统技术中的化学式2的化合物((1,3-环己二烯)三羰基钌)为例,在化学蒸镀用的有机钌化合物中,羰基配体是公知的配体。羰基配体与钌的结合力也良好,可以提高配合物整体的热稳定性。另外,羰基配体也是低分子量的配体,具有可以使化合物的气化特性变得良好的优点。但是,如化学式2的化合物那样,在传统技术中常见的是与3个羰基配体配位而得的化合物。

[0076] 在本发明中,将传统化合物的3个羰基配体当中的一个羰基配体替换为其他配体X。应用这2个羰基配体和配体X的组合的原因在于对配合物结构赋予非对称性。这是因为:意图通过使配合物结构成为非对称来实现热分解性的优化和与反应气体(氢气等)的反应性的提高。

[0077] 作为该配体X,应用异氰配体(L_2)、吡啶配体(L_3)、胺配体(L_4)、咪唑配体(L_5)、哒嗪配体(L_6)、嘧啶配体(L_7)、以及吡嗪配体(L_8)中的任一者。考虑到上述效果,同时通过应用适当分子量的配体来调节蒸气压等气化特性。作为配体X而应用的各配体的具体内容如下所述。

[0078] (2-1)异氰配体(L_2)

[0079] 异氰配体(L_2)是由上述化学式8的式子表示的配体。配体L_2的取代基R_1为:氢、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的烷基、碳原子数为3以上9以下的环状烷基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的氨基、碳原子数为6以上9以下的芳基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的烷氧基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的硝基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的氟烷基。当配体X为异氰配体时,配体L_2的取代基R_1优选为以下基团中的任一者:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环己基、三氟甲基或五氟乙基。

[0080] (2-2)吡啶配体(L_3)

[0081] 吡啶配体(L_3)是由上述化学式9的式子表示的配体。配体L_3的取代基R_2~R_6各自为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基或氟烷基、氟基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷氧基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的硝基。当配体X为吡啶配体时,优选以下任一种情况:R_2~R_6全部为氢;或者R_2、R_4以及R_6均为甲基,R_3和R_5为氢;或者R_2、R_3、R_5以及R_6均为氢,R_4为甲基、乙基、异丙基、叔丁基、三氟甲基、甲氧基、氰基、硝基中的任一者。

[0082] (2-3)胺配体(L_4)

[0083] 胺配体(L_4)是由上述化学式10的式子表示的配体。配体L_4的取代基R_7～R_9各自为碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基。当配体X为胺配体时,优选以下任一种情况:R_7～R_9全部为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基中的任一者;或者R_7、R_8均为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或叔丁基中的任一者,R_9为氢。

[0084] (2-4)咪唑配体(L_5)

[0085] 咪唑配体(L_5)是由上述化学式11的式子表示的配体。配体L_5的取代基R_{10}为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的烷基、碳原子数为3以上8以下的环状烷基、碳原子数为1以上8以下的直链或支链的氟烷基。取代基R_{11}～R_{13}各自为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氨基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷氧基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的硝基、氟基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氟烷基。当配体X为咪唑配体时,优选以下任一种情况:R_{10}～R_{13}全部为氢;或者R_{10}为甲基、乙基、异丙基、叔丁基、三氟甲基中的任一者,R_{11}～R_{13}为氢、甲基或乙基中的任一者;或者R_{10}为甲基、乙基、异丙基或叔丁基、三氟甲基中的任一者,R_{11}～R_{13}均为氢、甲基或乙基中的任一者。

[0086] (2-5)哒嗪配体(L_6)

[0087] 哒嗪配体(L_6)是由上述化学式12的式子表示的配体。配体L_6的取代基R_{14}～R_{17}各自为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氟烷基、氟基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷氧基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的硝基。当配体X为哒嗪配体时,优选以下任一种情况:R_{14}～R_{17}全部为氢;或者R_{14}为甲基、乙基、异丙基、叔丁基、三氟甲基、氟基、甲氧基、氰基或硝基中的任一者,R_{15}～R_{17}为氢、甲基或乙基中的任一者;或者R_{15}为甲基、乙基、异丙基或叔丁基中的任一者,R_{14}、R_{16}以及R_{17}均为氢、甲基或乙基中的任一者;或者R_{15}和R_{16}均为甲基,R_{14}和R_{17}均为氢。

[0088] (2-6)嘧啶配体(L_7)

[0089] 嘧啶配体(L_7)是由上述化学式13的式子表示的配体。配体L_7的取代基R_{18}～R_{21}各自为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氟烷基、氟基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷氧基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的硝基。当配体X为嘧啶配体时,优选以下任一种情况:R_{18}～R_{21}全部为氢;或者R_{19}、R_{20}以及R_{21}均为甲基,R_{18}为氢;或者R_{18}为甲基、乙基、异丙基、叔丁基、三氟基、氟基、甲氧基、氰基或硝基中的任一者,R_{19}～R_{21}为氢、甲基或乙基中的任一者;或者R_{20}为甲基、乙基、异丙基、叔丁基、三氟基、氟基、甲氧基、氰基或硝基中的任一者,R_{18}、R_{19}以及R_{21}均为氢、甲基或乙基中的任一者。

[0090] (2-7)吡嗪配体(L_8)

[0091] 吡嗪配体(L_8)是由上述化学式14的式子表示的配体。配体L_8的取代基R_{22}～R_{25}各自为以下基团中的任一者:氢、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氟烷基、氟基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的烷氧基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的氰基、碳原子数为1以上5以下的直链或支链的硝基。当配体X为吡嗪配体时,优选以下任一种情况:R_{22}～R_{25}全部为氢;或者R_{22}为甲基、乙基、异丙

基、叔丁基、三氟甲基、氟基、甲氧基、氰基或硝基中的任一者，R_{23}～R_{25}为氢、甲基或乙基中的任一者；或者R_{23}为甲基、乙基、异丙基、叔丁基、三氟甲基、氟基、甲氧基、氰基或硝基中的任一者，R_{22}、R_{24}以及R_{25}均为氢、甲基或乙基中的任一者。

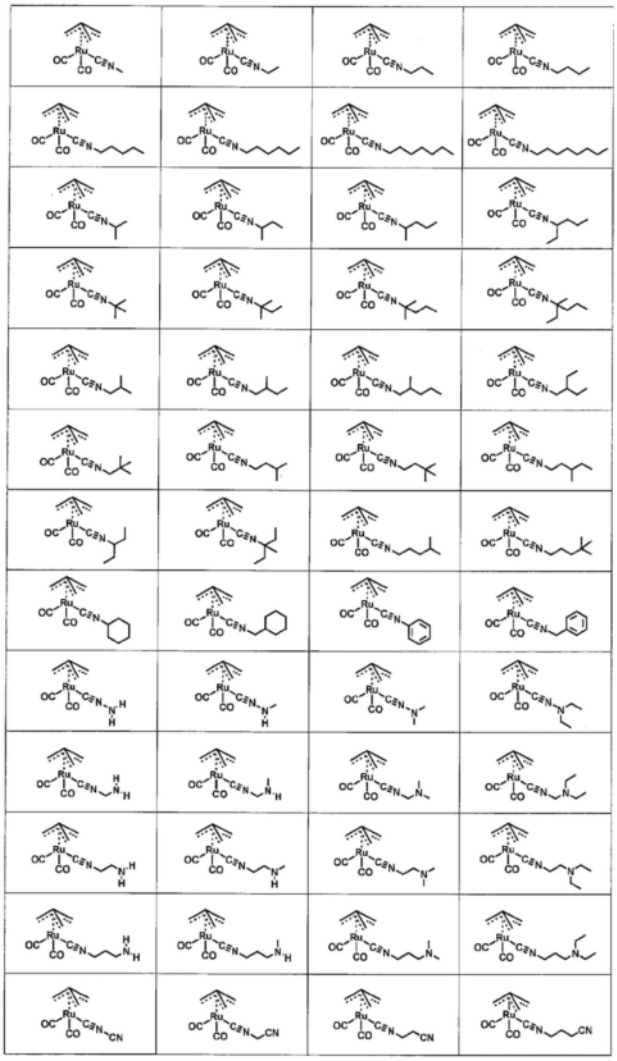
[0092] (3)本发明的有机钌化合物的具体例

[0093] 以上说明的与三亚甲基甲烷系配体(L_1)和配体X(异氰配体(L_2)、吡啶配体(L_3)、胺配体(L_4)、咪唑配体(L_5)、哒嗪配体(L_6)、嘧啶配体(L_7)、吡嗪配体(L_8))配位而得的本发明涉及的有机钌化合物的具体例如下所示。需要说明的是，在以下具体例中，仅记载了三亚甲基甲烷系配体(L_1)的R为氢的情况，但是也包括具有上述取代基R的三亚甲基甲烷衍生物的情况，并且不限于这些。

[0094] [化学式15]

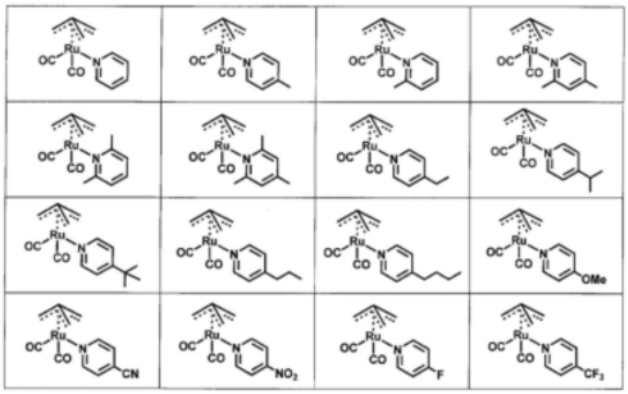
[0095] • 与三亚甲基甲烷和异氰配体配位而得的化合物

[0096]



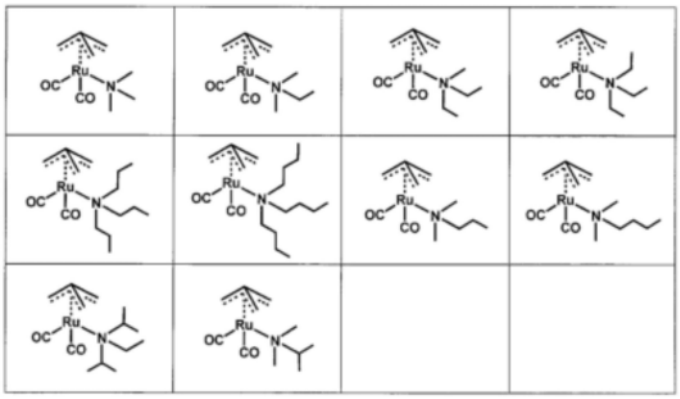
[0097] [化学式16]

[0098] • 与三亚甲基甲烷、羰基配体以及吡啶配体配位而得的化合物

[0099] 

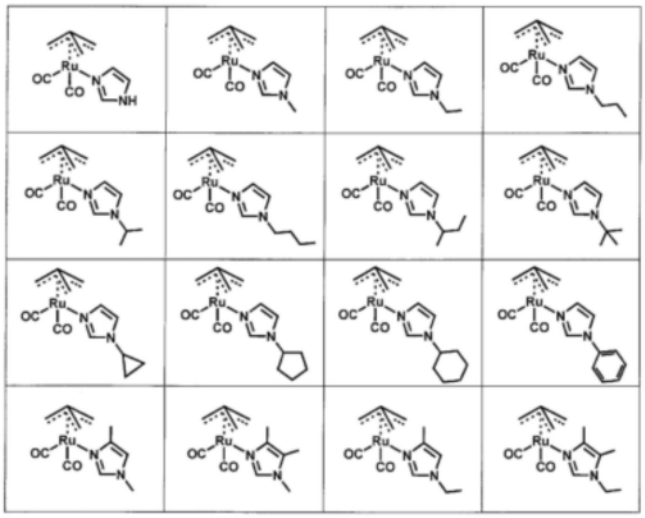
[0100] [化学式17]

[0101] • 与三亚甲基甲烷、羰基配体以及胺配体配位而得的化合物

[0102] 

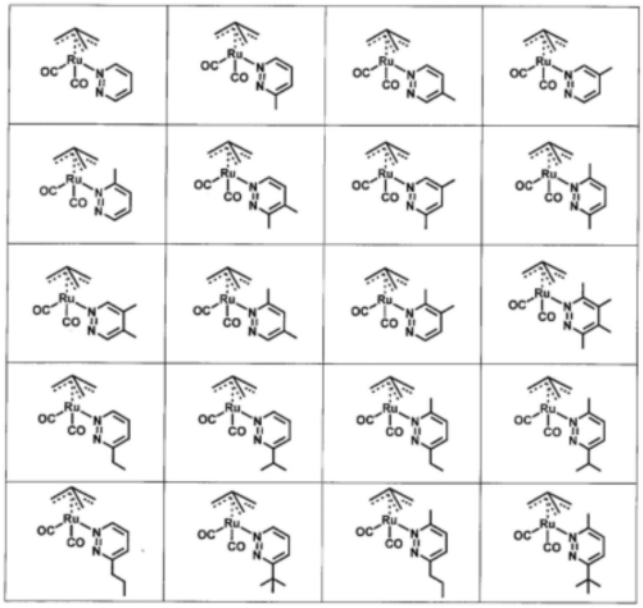
[0103] [化学式18]

[0104] • 与三亚甲基甲烷、羰基配体以及咪唑配体配位而得的化合物

[0105] 

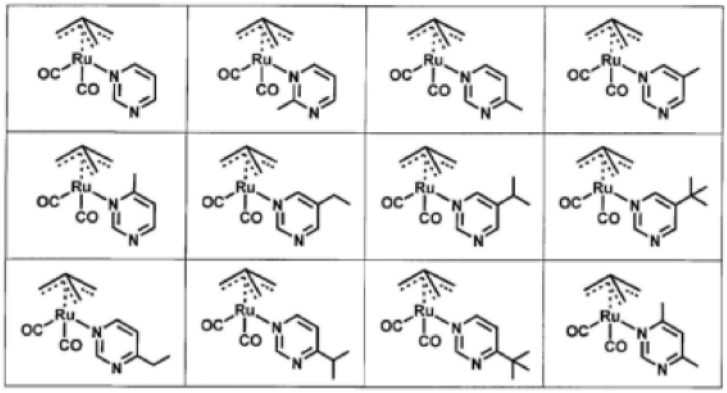
[0106] [化学式19]

[0107] • 与三亚甲基甲烷、羰基配体以及哒嗪配体配位而得的化合物

[0108] 

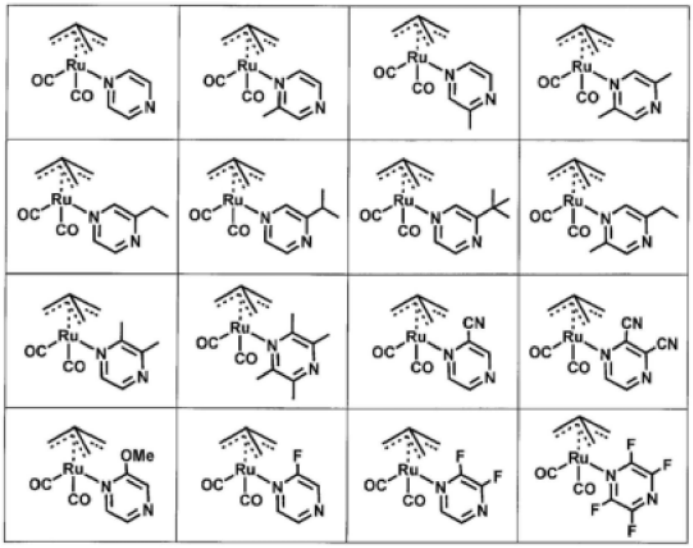
[0109] [化学式20]

[0110] • 与三亚甲基甲烷、羰基配体以及嘧啶配体配位而得的化合物

[0111] 

[0112] [化学式21]

[0113] • 与三亚甲基甲烷、羰基配体以及吡嗪配体配位而得的化合物

[0114] 

[0115] 接下来,对应用了本发明涉及的化学蒸镀用原料的钌薄膜或钌化合物薄膜的化学

蒸镀法进行说明。在本发明涉及的化学蒸镀法中,通过加热由之前说明的有机钌化合物构成的原料并使其气化以产生原料气体,将该原料气体输送到基板表面上并使有机钌化合物热分解以形成钌薄膜。

[0116] 关于该化学蒸镀法中的原料的形态,由于本发明所应用的有机钌化合物的蒸气压高,因此能够容易气化成原料气体。另外,通过溶解在适当的溶剂中并加热该溶液,也可以得到原料气体。作为此时的原料的加热温度,优选设为0℃以上150℃以下。

[0117] 将气化后的原料与适当的载气合流并输送到基板上。本发明的有机钌化合物以惰性气体(氩气、氮气等)作为载气,即使不使用反应气体也能够使钌成膜。但是,为了使钌薄膜有效地成膜,优选应用反应气体。因此,优选将上述原料气体与反应气体一起输送到基板上。

[0118] 将原料气体与反应气体一起输送到反应器,并在基板表面被加热,从而形成钌薄膜。在使用本发明涉及的化学蒸镀用原料的成膜中,可以使用氢等还原性气体作为反应气体。作为还原性气体,除了氢以外,还可以应用氨、肼、甲酸、醇(甲醇、乙醇、异丙醇)等气体。

[0119] 另外,在使用本发明的有机钌化合物的钌薄膜等的成膜中,也可以将氧化性气体或含氧反应剂的气体作为反应气体。如上所述,氧等氧化性气体可以产生基板的氧化和向薄膜中混入氧的情况,但是在不需要担心这些的情况下,通过将氧化性气体等作为反应气体,可以有效地成膜。另外,即使以氧等作为反应气体,本发明的有机钌化合物也倾向于比较难以产生氧化物。因此,氧等氧化性气体也可以用作反应气体。作为氧化性气体,可以使用氧、臭氧等。另外,含氧反应剂是指含有作为构成元素的氧原子、且在有机钌化合物的分解反应中具有活性的化合物。作为利用含氧反应剂的反应气体,可以列举出气体状的水、醇等。

[0120] 成膜时的成膜温度优选设为150℃以上350℃以下。当小于150℃时,有机钌化合物的分解反应难以进行,从而无法有效地成膜。另一方面,当成膜温度超过350℃而成为高温时,难以均匀地成膜,并且存在可能损坏基板等问题。需要说明的是,该成膜温度通常根据基板的加热温度来调节。

[0121] 发明的效果

[0122] 如上所述,从蒸气压等观点来看,本发明的有机钌化合物的配体也具有合适的构成。因此,一直以来化学蒸镀用原料所要求的气化特性也良好。

[0123] 另外,在构成本发明涉及的化学蒸镀用原料的有机钌化合物中,通过选定与钌配位的配体,从而具有适度高的热稳定性。并且,可以将氢气等的反应性也良好的还原性气体作为反应气体进行成膜。根据本发明,能够在氢气等还原性气氛下以高品质且高效率地使钌薄膜成膜,从而能够在高维度上抑制基板的氧化和向薄膜中混入氧。综上所述,本发明涉及的化学蒸镀用原料对于近年来高度微细化的半导体器件的电极形成是有用的。

附图说明

[0124] [图1]为示出实施例1的有机钌化合物的DSC曲线的图。

[0125] [图2]为示出实施例3的有机钌化合物的DSC曲线的图。

[0126] [图3]为示出实施例6的有机钌化合物的DSC曲线的图。

[0127] [图4]为示出参考例1的有机钌化合物的DSC曲线的图。

[0128] [图5]为示出比较例1的有机钌化合物的DSC曲线的图。

[0129] [图6]为示出实施例1和参考例1的各有机钌化合物的TG曲线的图。

[0130] [图7]为示出实施例1的有机钌化合物的TG-DTA曲线的图。

[0131] [图8]为示出实施例3的有机钌化合物的TG-DTA曲线的图。

[0132] [图9]为示出实施例6的有机钌化合物的TG-DTA曲线的图。

[0133] [图10]为示出在第1实施方式(反应气体:氢)中成膜的实施例1的钌薄膜的膜厚方向剖面的SEM图像。

[0134] [图11]为示出在第2实施方式(反应气体:氧)中成膜的实施例1的钌薄膜的膜厚方向剖面的SEM图像。

具体实施方式

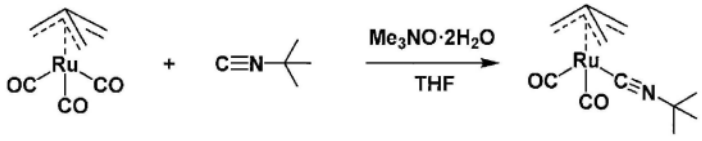
[0135] 第1实施方式:以下,对本发明的最良好的实施方式进行说明。在本实施方式中,确认了是否能够合成本发明涉及的有机钌化合物。并且,对合成的有机钌化合物进行物性评价,进一步进行了钌薄膜的成膜试验。

[0136] 在本实施方式中合成的有机钌化合物中,三亚甲基甲烷系配体(L_1)为三亚甲基甲烷(R=氢)。并且,确认了能够合成以下各种有机钌化合物:作为配体X,配位有异氰配体(L_2)的有机钌化合物(实施例1~6)、配位有吡啶配体(L_3)的有机钌化合物(实施例7、8)、配位有胺配体(L_4)的有机钌化合物(实施例9)、配位有咪唑配体(L_5)的有机钌化合物(实施例10、11)、配位有哒嗪配体(L_6)的有机钌化合物(实施例12)、配位有嘧啶配体(L_7)的有机钌化合物(实施例13)、以及配位有吡嗪配体(L_8)的有机钌化合物(实施例14)。

[0137] [有机钌化合物的合成]

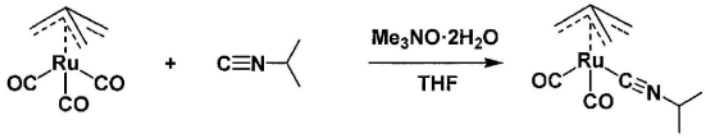
[0138] 实施例1:向装有700ml的四氢呋喃的烧瓶中加入16.8g(70.0mmol)的[三羰基-(η^4-亚甲基-1,3-丙二基)钌]、14.5g(75.0mmol)的(2-异氰基-2-甲基丙烷)、7.89g(105mmol)的三甲胺N-氧化物二水合物,在60℃加热12小时。减压蒸馏除去溶剂,向所得的残渣中添加正戊烷进行萃取,并减压蒸馏除去所得的溶液。通过对所得的黄色固体进行升华提纯,从而得到了18.8g(63.8mmol)的作为目标产物的白色固体(产率91%)。本实施例的合成反应如下。

[0139] [化学式22]

[0140] 

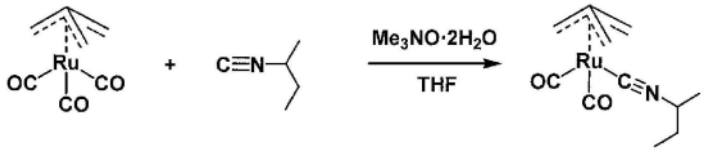
[0141] 实施例2:向装有40ml的四氢呋喃的烧瓶中加入1.0g(4.2mmol)的[三羰基-(η^4-亚甲基-1,3-丙二基)钌]、0.50g(7.2mmol)的(2-异氰基丙烷)、3.0g(9.2mmol)的三甲胺N-氧化物二水合物,在60℃加热16小时。减压蒸馏除去溶剂,向所得的残渣中添加正戊烷进行萃取,并减压蒸馏除去所得的溶液。通过氧化铝柱将所得的固体提纯,从而得到了0.68g(2.5mmol)的作为目标产物的白色固体(产率61%)。本实施例的合成反应如下。

[0142] [化学式23]

[0143] 

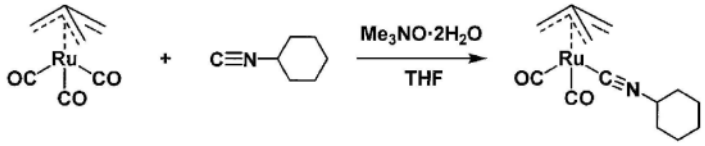
[0144] 实施例3:向装有40ml的四氢呋喃的烧瓶中加入1.0g(4.2mmol)的[三羰基-(η4-亚甲基-1,3-丙二基)钌]、0.69g(8.4mmol)的2-异氰基丁烷、3.0g(9.2mmol)的三甲胺N-氧化物二水合物,在60℃加热18小时。减压蒸馏除去溶剂,向所得的残渣中添加正戊烷进行萃取,并减压蒸馏除去所得的溶液。通过氧化铝柱将所得的残渣提纯,从而得到了0.25g(0.84mmol)的作为目标产物的无色液体(产率20%)。本实施例的合成反应如下。

[0145] [化学式24]

[0146] 

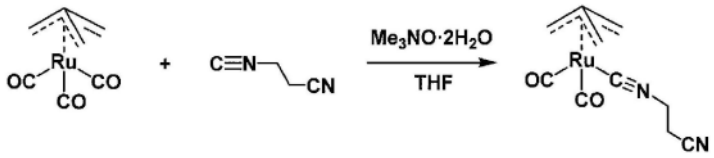
[0147] 实施例4:向装有40ml的四氢呋喃的烧瓶中加入1.0g(4.2mmol)的[三羰基-(η4-亚甲基-1,3-丙二基)钌]、0.87g(8.0mmol)的异氰基环己烷、3.0g(9.2mmol)的三甲胺N-氧化物二水合物,在60℃加热10小时。减压蒸馏除去溶剂,向所得的残渣中添加正戊烷进行萃取,并减压蒸馏除去所得的溶液。通过氧化铝柱将所得的残渣提纯,从而得到了0.55g(1.7mmol)的作为目标产物的白色固体(产率41%)。本实施例的合成反应如下。

[0148] [化学式25]

[0149] 

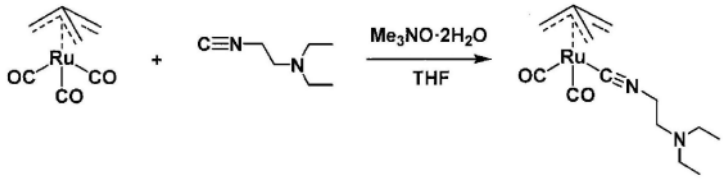
[0150] 实施例5:向装有100ml的四氢呋喃的烧瓶中加入3.67g(15.3mmol)的[三羰基-(η4-亚甲基-1,3-丙二基)钌]、2.15g(26.8mmol)的3-异氰基丙腈、2.0g(18.4mmol)的三甲胺N-氧化物二水合物,在60℃加热12小时。减压蒸馏除去溶剂,将所得的固体溶解在正己烷中,并利用氧化铝柱进行提纯。通过减压蒸馏除去所得的溶液,从而得到了2.38g(8.2mmol)的作为目标产物的白色固体(产率53%)。本实施例的合成反应如下。

[0151] [化学式26]

[0152] 

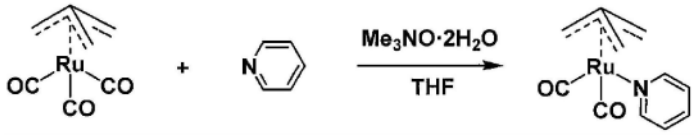
[0153] 实施例6:向装有150ml的四氢呋喃的烧瓶中加入4.0g(15.0mmol)的[三羰基-(η4-亚甲基-1,3-丙二基)钌]、3.78g(30.0mmol)的3-(N-二乙基氨基)丙腈、1.70g(22.5mmol)的三甲胺N-氧化物二水合物,在60℃加热18小时。减压蒸馏除去溶剂,将所得的油溶解在正己烷中,并利用氧化铝柱进行提纯。通过减压蒸馏除去所得的溶液,从而得到了3.03g(8.98mmol)的作为目标产物的无色液体(产率60%)。本实施例的合成反应如下。

[0154] [化学式27]

[0155] 

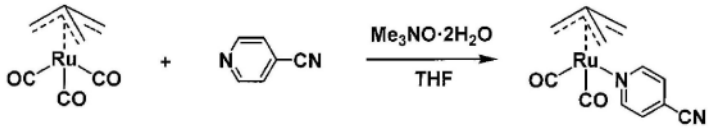
[0156] 实施例7:向装有40ml的四氢呋喃的烧瓶中加入1.0g(4.2mmol)的[三羰基-(η4-亚甲基-1,3-丙二基)钌]、3.3g(42mmol)的吡啶、3.0g(9.2mmol)的三甲胺N-氧化物二水合物,在室温搅拌18小时。减压蒸馏除去溶剂,将所得的残渣溶解在正己烷中,并利用氧化铝柱进行提纯。通过减压蒸馏除去所得的溶液,从而得到了0.66g(2.3mmol)的作为目标产物的黄色固体(产率55%)。本实施例的合成反应如下。

[0157] [化学式28]

[0158] 

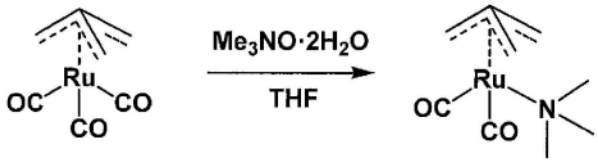
[0159] 实施例8:向装有25ml的四氢呋喃的烧瓶中加入0.60g(2.5mmol)的[三羰基-(η4-亚甲基-1,3-丙二基)钌]、0.52g(5.0mmol)的4-氰基吡啶、0.30g(3.8mmol)的三甲胺N-氧化物二水合物,在60℃加热12小时。减压蒸馏除去溶剂,将所得的固体溶解在正己烷中,并利用氧化铝柱进行提纯。通过减压蒸馏除去所得的溶液,从而得到了0.39g(1.3mmol)的作为目标产物的黄色固体(产率50%)。本实施例的合成反应如下。

[0160] [化学式29]

[0161] 

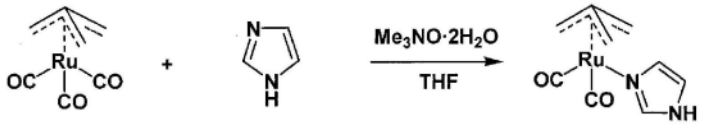
[0162] 实施例9:向装有25ml的四氢呋喃的烧瓶中加入0.66g(2.5mmol)的[三羰基-(η4-亚甲基-1,3-丙二基)钌]和0.56g(5.0mmol)的三甲胺N-氧化物二水合物,在60℃加热1小时。减压蒸馏除去溶剂,将所得的固体溶解在正己烷中,并利用氧化铝柱进行提纯。通过减压蒸馏除去所得的溶液,从而得到了0.27g(1.0mmol)的作为目标产物的白色固体(产率40%)。本实施例的合成反应如下。

[0163] [化学式30]

[0164] 

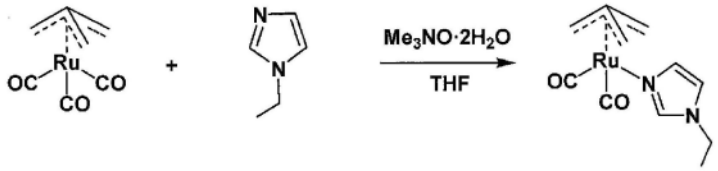
[0165] 实施例10:向装有25ml的四氢呋喃的烧瓶中加入0.66g(2.5mmol)的[三羰基-(η4-亚甲基-1,3-丙二基)钌]、0.34g(5.0mmol)的咪唑、0.19g(2.5mmol)的三甲胺N-氧化物二水合物,在60℃加热3小时。减压蒸馏除去溶剂,将所得的固体溶解在正己烷中,并利用氧化铝柱进行提纯。通过减压蒸馏除去所得的溶液,从而得到了0.21g(0.75mmol)的作为目标产物的黄色固体(产率30%)。本实施例的合成反应如下。

[0166] [化学式31]

[0167] 

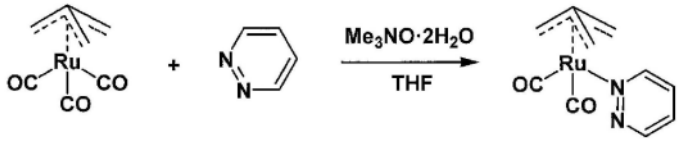
[0168] 实施例11:向装有50ml的四氢呋喃的烧瓶中加入1.2g(5.0mmol)的[三羰基-(η⁴-亚甲基-1,3-丙二基)钌]、1.44g(15mmol)的(1-乙基咪唑)、0.60g(7.5mmol)的三甲胺N-氧化物二水合物,在60℃加热1小时。减压蒸馏除去溶剂,将所得的残渣溶解在正己烷中,并利用氧化铝柱进行提纯。通过减压蒸馏除去所得的溶液,从而得到了0.99g(3.2mmol)的作为目标产物的黄色液体(产率65%)。本实施例的合成反应如下。

[0169] [化学式32]

[0170] 

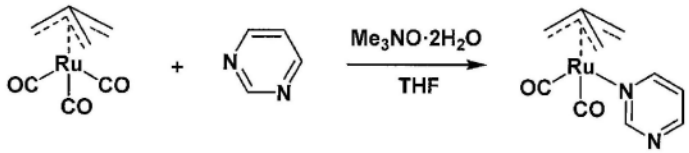
[0171] 实施例12:向装有40ml的四氢呋喃的烧瓶中加入0.66g(2.5mmol)的[三羰基-(η⁴-亚甲基-1,3-丙二基)钌]、0.40g(5.0mmol)的哒嗪、0.19g(5.0mmol)的三甲胺N-氧化物二水合物,在60℃加热3小时。减压蒸馏除去溶剂,将所得的固体溶解在正己烷中,并利用氧化铝柱进行提纯。通过减压蒸馏除去所得的溶液,从而得到了0.23g(0.80mmol)的作为目标产物的黄色固体(产率32%)。本实施例的合成反应如下。

[0172] [化学式33]

[0173] 

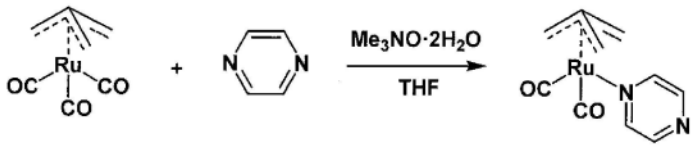
[0174] 实施例13:向装有40ml的四氢呋喃的烧瓶中加入0.66g(2.5mmol)的[三羰基-(η⁴-亚甲基-1,3-丙二基)钌]、0.40g(5.0mmol)的嘧啶、0.19g(5.0mmol)的三甲胺N-氧化物二水合物,在60℃加热3小时。减压蒸馏除去溶剂,将所得的固体溶解在正己烷中,并利用氧化铝柱进行提纯。通过减压蒸馏除去所得的溶液,从而得到了0.22g(0.75mmol)的作为目标产物的黄色固体(产率30%)。本实施例的合成反应如下。

[0175] [化学式34]

[0176] 

[0177] 实施例14:向装有40ml的四氢呋喃的烧瓶中加入0.66g(2.5mmol)的[三羰基-(η⁴-亚甲基-1,3-丙二基)钌]、0.40g(5.0mmol)的吡嗪、0.19g(5.0mmol)的三甲胺N-氧化物二水合物,在60℃加热3小时。减压蒸馏除去溶剂,将所得的固体溶解在正己烷中,并利用氧化铝柱进行提纯。通过减压蒸馏除去所得的溶液,从而得到了0.22g(0.75mmol)的作为目标产物的黄色固体(产率30%)。本实施例的合成反应如下。

[0178] [化学式35]

[0179] 

[0180] 如以上各实施例所述,可以确认:在本实施方式中,能够合成三亚甲基甲烷系配体(L_1)和各种配体X(异氰配体(L_2)、吡啶配体(L_3)、胺配体(L_4)、咪唑配体(L_5)、哒嗪配体(L_6)、嘧啶配体(L_7)、吡嗪配体(L_8))与钌配位而得的有机钌化合物。

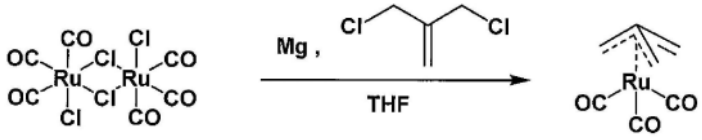
[0181] [物性评价]

[0182] 在本实施方式制造的有机钌化合物当中,对于实施例1(二羰基-(2-异氰基-2-甲基丙烷)-(η^4-亚甲基-1,3-丙二基)钌:配体X=L_2、R_1=叔丁基)、实施例3(二羰基-(2-异氰基-2-丁基)-(η4-亚甲基-1,3-丙二基钌:配体X=L_2、R_1=仲丁基)、实施例6(二羰基-(2-异氰基-2甲基)-(η^4-亚甲基-1,3-丙二基)钌:配体X=L_3、R_2~R_6全部为氢)的有机钌化合物,进行了热稳定性和气化特性的评价。

[0183] 另外,在该实施方式中,为了与上述各实施例进行比较,作为参考例1,如下所述合成了与作为三亚甲基甲烷系配体(L_1)的三亚甲基甲烷(R=氢)配位并且与3个羰基配位而得的(η^4-亚甲基-1,3-丙二基)三羰基钌。

[0184] 参考例1:将50.0g(97.5mmol)的三羰基-二氯代钌二聚物悬浮在1700ml的四氢呋喃中,并加入300ml的3-氯-2-(氯甲基)-1-丙烯为29.2g(231.6mmol)的四氢呋喃溶液。缓慢加入19.7g(800mmol)的镁屑(magnesium turnings),然后在室温搅拌3小时。向反应混合物中加入5mL的甲醇淬灭(quenching),并减压蒸馏除去溶剂。将所得的残渣用30mL的戊烷萃取3次,减压蒸馏除去溶剂。通过对所得的油升华提纯,从而得到了16.3g(68.3mmol)的作为目标产物的无色液体(产率35%)。合成反应如下。

[0185] [化学式36]

[0186] 

[0187] 热稳定性的研究

[0188] 通过利用差式扫描量热测定(DSC)测定分解开始温度来进行热稳定性的评价。DSC通过采用NETZSCH公司制造的DSC3500-ASC作为测定装置,样品重量设为1.0mg,载气设为氮气,扫描速度设为5℃/分钟,从-50℃~400℃进行测定。

[0189] 在该研究中,对上述作为传统技术而列举出的(1,3-环已二烯)三羰基钌(化学式2)也进行了DSC(比较例1)。通过DSC测定的各有机钌化合物的分解温度如下述表1所述。另外,实施例1、实施例3、实施例6、参考例1、比较例1的有机钌化合物的DSC的结果如图1~图5所示。

[0190] [表1]

[0191]

	分解温度
实施例1	231.6℃
实施例3	240.0℃
实施例6	200.0℃

参考例1	282.2℃
比较例1	190.1℃

[0192] 如上所述,作为比较例1的(1,3-环己二烯)三羰基钌(化学式2)的分解温度为190.1℃。与此相对,实施例1、3、6的有机钌化合物的分解温度为200℃以上,可以认为热稳定性高于比较例。需要说明的是,参考例1的有机钌化合物的分解温度也高于比较例1,可以认为从热稳定性的观点来看是良好的。

[0193] 气化特性的研究

[0194] 接下来,对于实施例1、3、6以及参考例1的有机钌化合物,利用热量-差式量热分析(TG-DTA)对气化特性进行了比较研究。对于TG-DTA,使用BRUKER公司制造的TG-DTA2000SA,将5mg的样品重量填充到铝制小容器(cell)中,在氮气气氛下,在升温速度为5℃/分钟、测定温度范围为室温~500℃的条件下观察了热量和重量变化。将实施例1与参考例1的有机钌化合物的TG曲线进行比较而得的结果如图6所示。另外,实施例1、实施例3、实施例6的TG-DTA的结果如图7~图9所示。

[0195] 参考例1的有机钌化合物(羰基配体为3配位)在常温附近在测定开始时几乎同时气化。可以认为参考例1的有机钌化合物的蒸气压高,但是也可以认为是过高。即,可以认为参考例1的有机钌化合物的热稳定性是良好的,但是从气化特性(蒸气压)的观点来看稍微存在难点。

[0196] 与此相对,实施例1的有机钌化合物(配体X=异氰配体)在直到60℃附近气化受到抑制而保持稳定。另外,当观察TG曲线的斜率时,实施例1发生了快速气化。根据该结果,可以认为,通过将配体X(异氰配体)导入到参考例的仅与羰基配体配位的化合物中,可以调节气化特性。据认为,在实施例1中,室温环境下的气化受到抑制,从而更容易进行化学蒸镀用原料成膜时的温度调节管理和品质管理。另外,在实施例1中,成膜时发生快速气化,容易气化成为原料气体。

[0197] 关于实施例3、6,也确认了:在常温不会气化,而通过加热容易气化。

[0198] [成膜试验]

[0199] 对于本实施方式的实施例1的有机钌化合物(二羰基-(2-异氰基-2-甲基丙烷)-(η^4-亚甲基-1,3-丙二基)钌)进行成膜试验,并对于其成膜性进行了研究。另外,为了进行比较,对作为传统的化学蒸镀用原料的二羰基-双(5-甲基-2,4-己二酮)钌(化学式5、专利文献4)也进行了成膜试验(比较例2)。

[0200] 以本实施方式涉及的有机钌化合物为原料,通过CVD装置(热壁式CVD成膜装置)形成了钌薄膜。成膜条件如下所述。

[0201] 基板材质:Si

[0202] 载气(氮气):10sccm、200sccm

[0203] 反应气体(氢气):10sccm、200sccm

[0204] 成膜压力:50torr

[0205] 成膜时间:15分钟、30分钟

[0206] 成膜温度:260℃、250℃

[0207] 使钌薄膜在上述条件下成膜,并测定膜厚和电阻值。对于钌薄膜的膜厚,根据使用Hitachi High-Tech Science Corporation制造的EA1200VX而得的XRF(X射线反射荧光法)

的结果,测定多处的膜厚,并计算其平均值。另外,电阻值利用4探针法来测定。该测定结果如表2所示。图10示出利用扫描电子显微镜(SEM)观察实施例1的钌薄膜的膜厚方向剖面而得的结果。

[0208] [表2]

[0209]

试样	基板材质	氮气(sccm)	氢气(sccm)	成膜压力(torr)	成膜时间(分钟)	成膜温度(℃)	Ru厚度(nm)	比电阻(μΩ•cm)
实施例1	Si	10	200	50	15	260	18.7	20.1
		200					5.9	33.9
			10				5.8	55.8
比较例2		10	200		30	250	17.8	65.3

[0210] 如图10所示,可以确认:实施例1的有机钌化合物形成了表面平滑且均匀的钌薄膜。本发明涉及的有机钌化合物与作为反应气体的氢的反应性高,能够有效地成膜。对于成膜试验的结果,将作为传统的化学蒸镀用原料的比较例2与本发明进行比较。本发明与反应气体氢气的反应性高于比较例2,能够在短时间内形成具有足够膜厚的钌薄膜,从而能够有效地成膜。

[0211] 另外,关于薄膜的品质,可以确认:与比较例2相比,是比电阻显著低的高品质的钌薄膜。与比较例2的化合物不同的是,本发明的有机钌化合物不包含可以与钌直接配位的氧原子,与氢等的反应性良好。因此,氧混入到钌薄膜中的可能性小,可以使比电阻低的高品质的钌薄膜成膜。

[0212] 第2实施方式:在本实施方式中,以第1实施方式的实施例1和比较例2的有机钌化合物为原料,并应用氧作为反应气体,进行了钌薄膜的成膜试验。在成膜中,使用了与第1实施方式相同的CVD装置(热壁式CVD成膜装置)。成膜条件如下所述。

[0213] 基板材质:Si

[0214] 载气(氮气):50sccm

[0215] 反应气体(氧气):10sccm

[0216] 成膜压力:2torr

[0217] 成膜时间:30分钟

[0218] 成膜温度:260℃、250℃

[0219] 使钌薄膜在上述条件下成膜,并测定了膜厚和电阻值。钌薄膜的膜厚和电阻值的测定方法与第1实施方式相同。该测定结果如表3所示。另外,图11示出实施例1的钌薄膜的SEM图像。

[0220] [表3]

[0221]

试样	基板材质	氨气(sccm)	氧气(sccm)	成膜压力(torr)	成膜时间(分钟)	成膜温度(℃)	Ru厚度(nm)	比电阻(μΩ•cm)
实施例1	Si	50	10	2	30	260	36.5	43.7
比较例2						250	21.6	46.4

[0222] 从表3和图11可以看出:实施例1的有机钌化合物即使以氧为反应气体,也可以使钌薄膜成膜。在本实施方式中,也可以形成表面平滑且均匀的钌薄膜。另外,与比较例2的有机钌化合物相比,实施例1的有机钌化合物能够以高的成膜速度有效地成膜。并且,可以认为,与比较例2的钌薄膜相比,实施例1的钌薄膜是比电阻低的高品质的覆膜。关于该比电阻的差异,据认为这是因为:根据实施例1的有机钌化合物,即使以氧为反应气体,也可以抑制钌氧化物的生成。

[0223] 工业实用性

[0224] 构成本发明涉及的化学蒸镀用的原料的有机钌化合物的热稳定性高,即使应用氢等还原性气体作为反应气体,也能够使钌薄膜成膜。另外,即使以氧作为反应气体,也能够使钌薄膜良好地成膜。本发明涉及的化学蒸镀用原料具有合适的蒸气压并且可操作性良好。本发明适合用作DRAM等半导体器件的布线/电极材料。

实施例 1

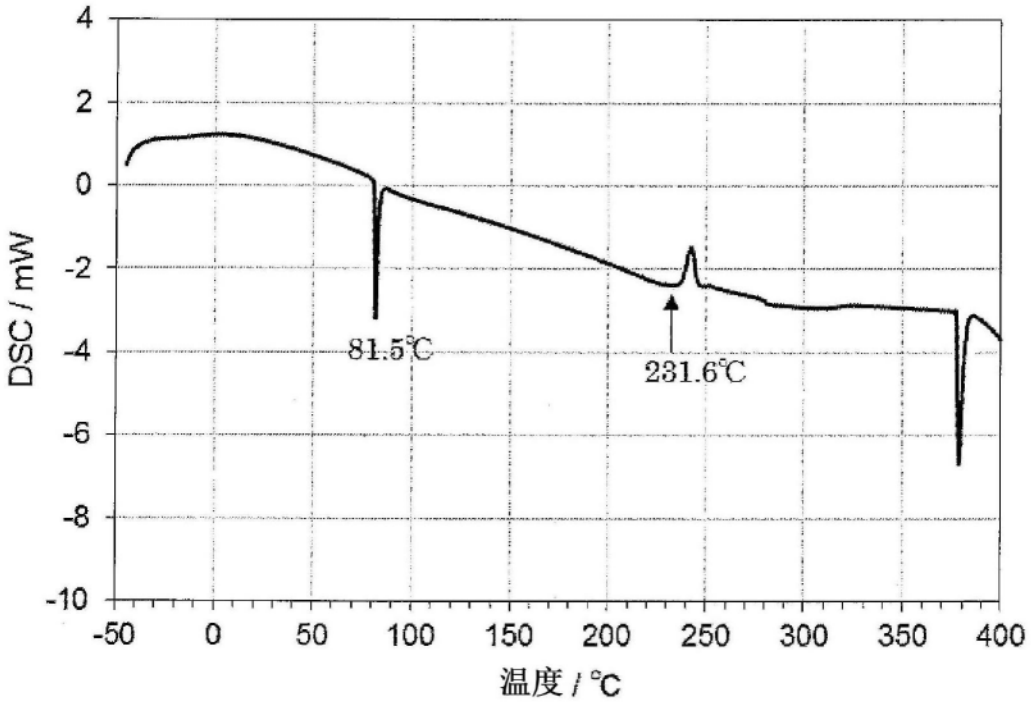


图1

实施例 3

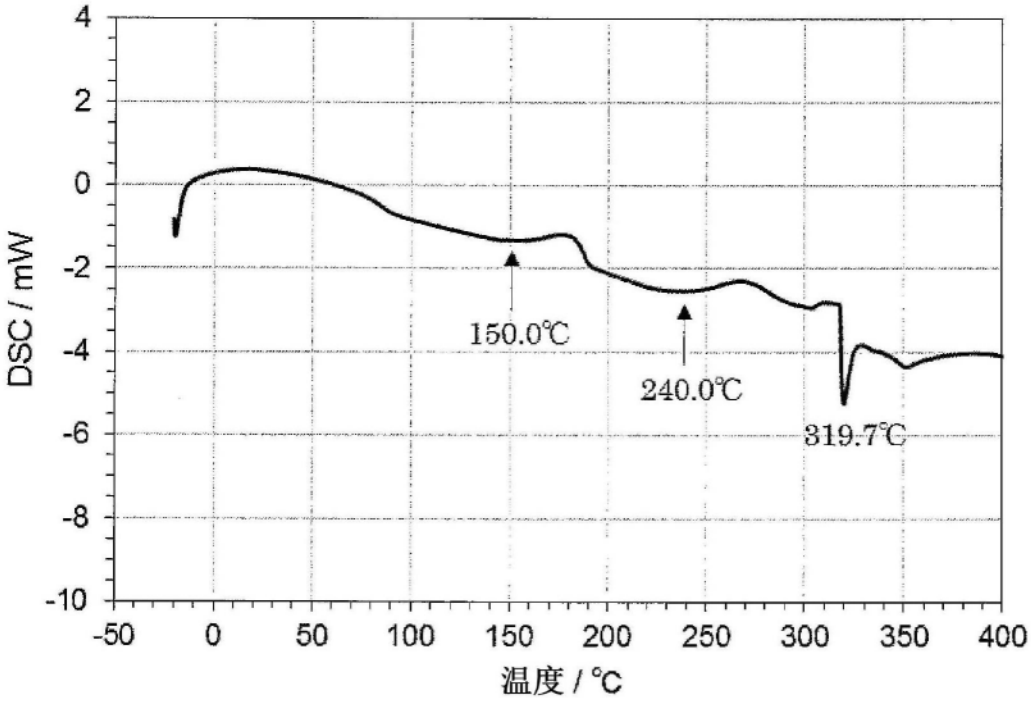


图2

实施例 6

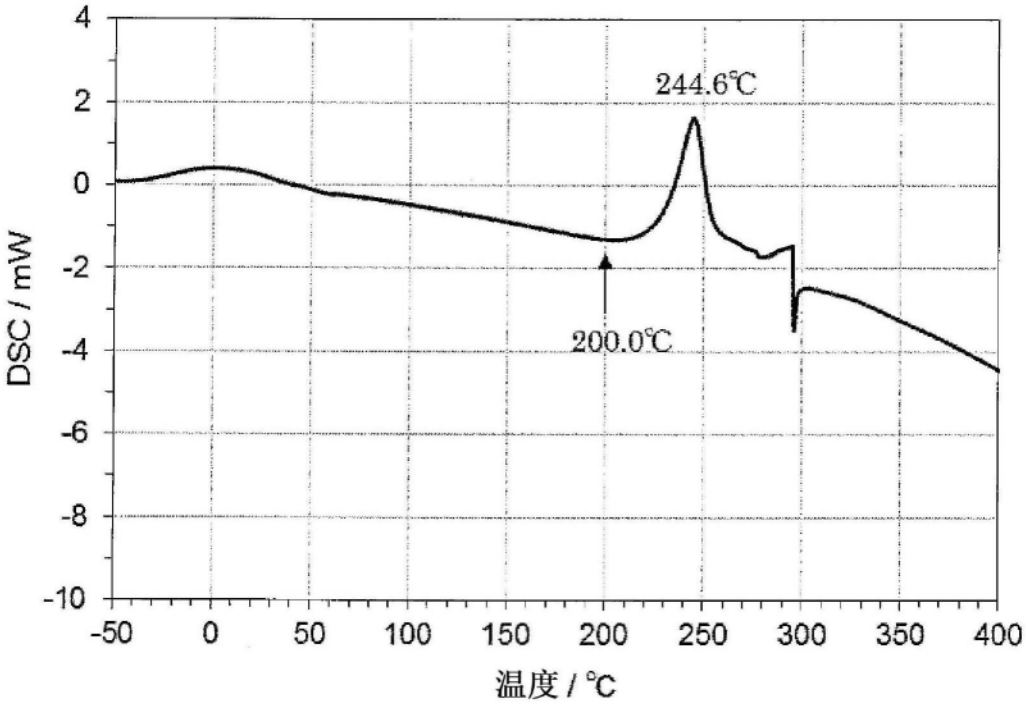


图3

参考例 1

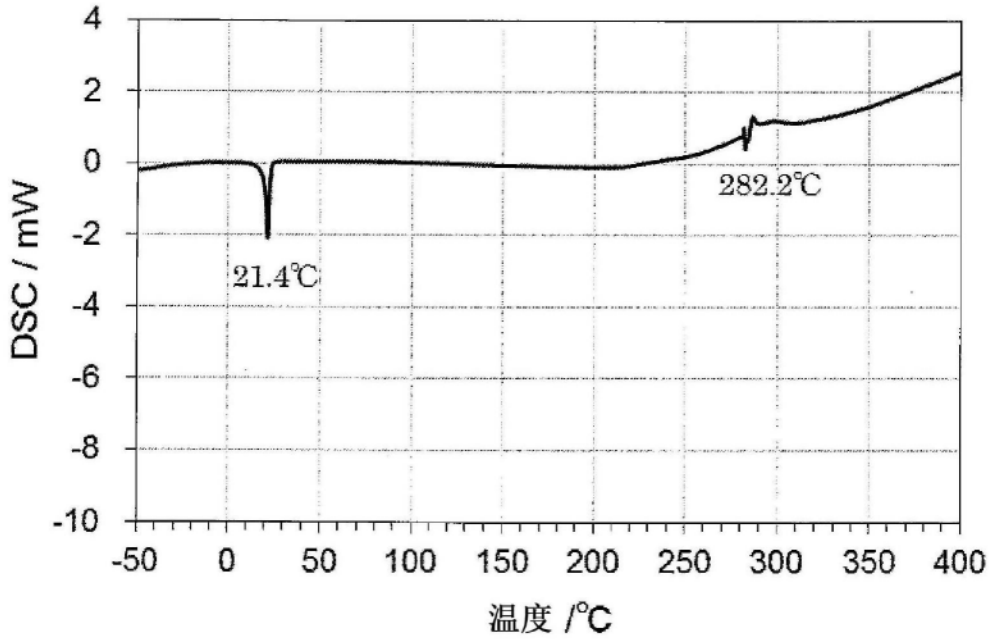


图4

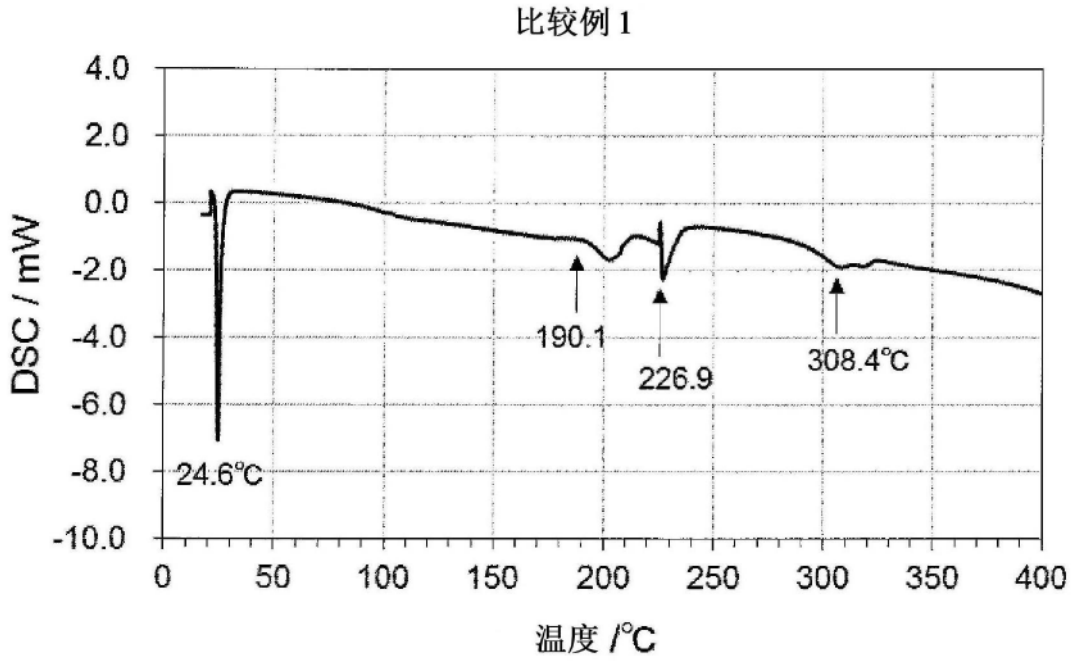

比较例1
4.0
2.0
0.0
-2.0
-4.0
-6.0
-8.0
-10.0
DSC / mW
24.6℃
190.1
226.9
308.4℃
0
50
100
150
200
250
300
350
400
温度 /℃

图5

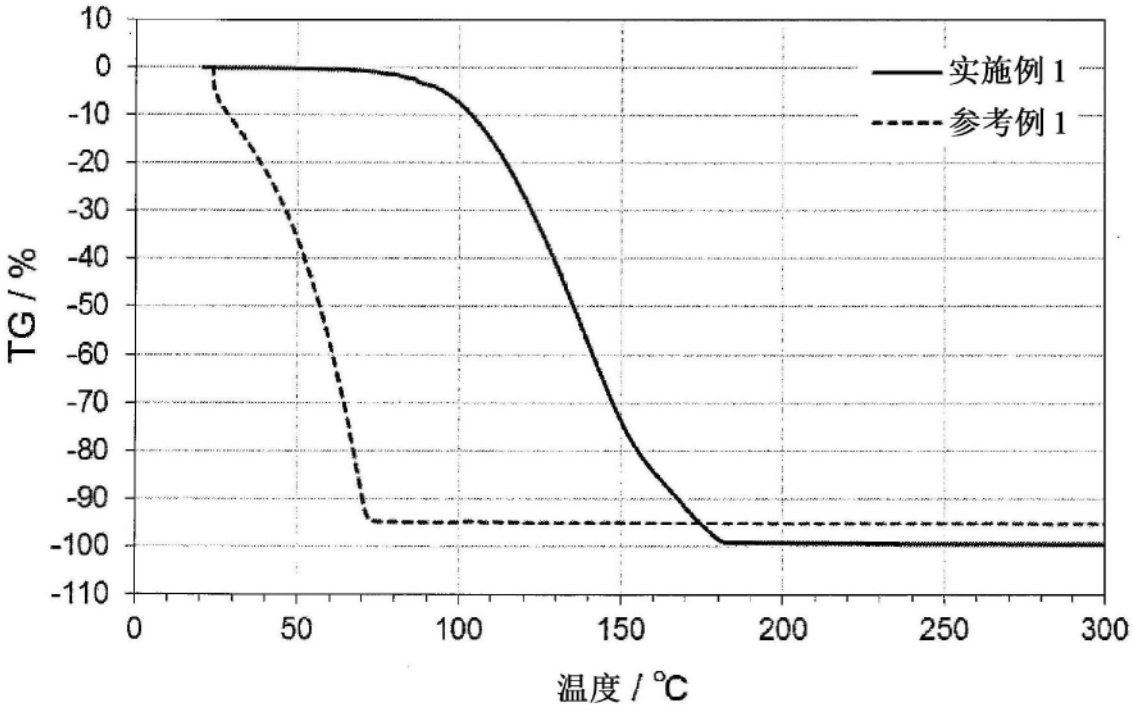

10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
TG / %
实施例1
参考例1
0
50
100
150
200
250
300
温度 / ℃

图6

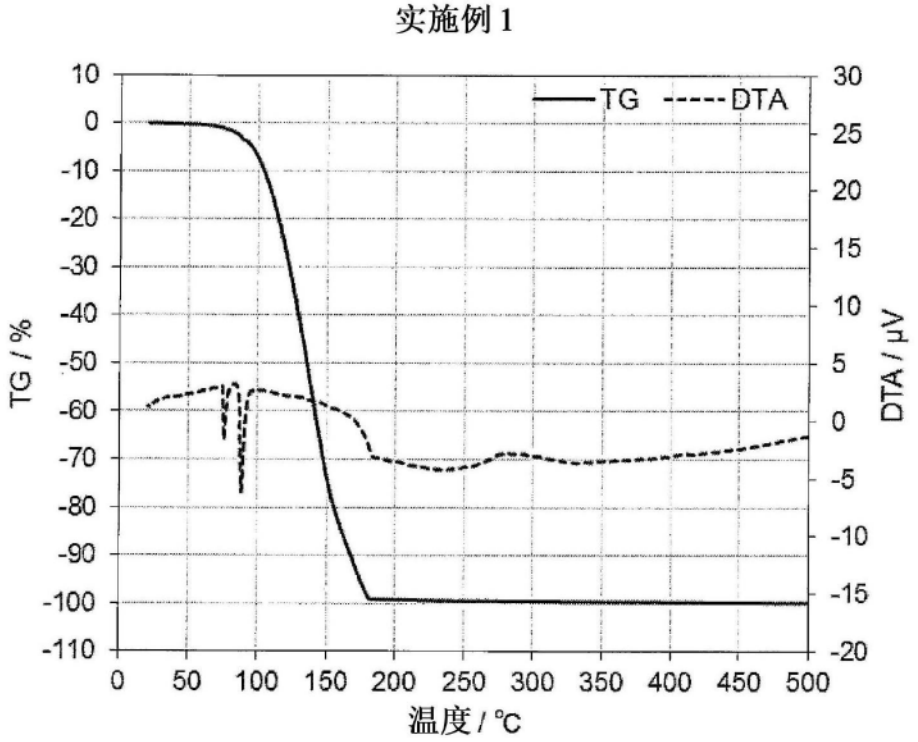

实施例 1
TG
DTA
TG / %
DTA / μV
温度 / ℃
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
30
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500

图7

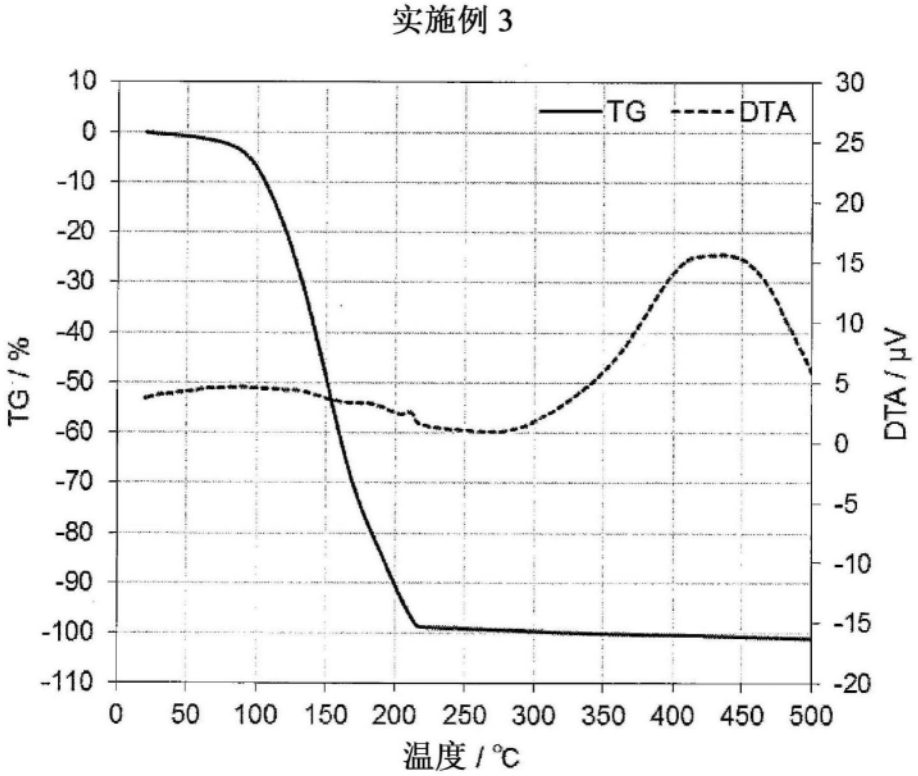

实施例 3
TG
DTA
TG / %
DTA / μV
温度 / ℃
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
30
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500

图8

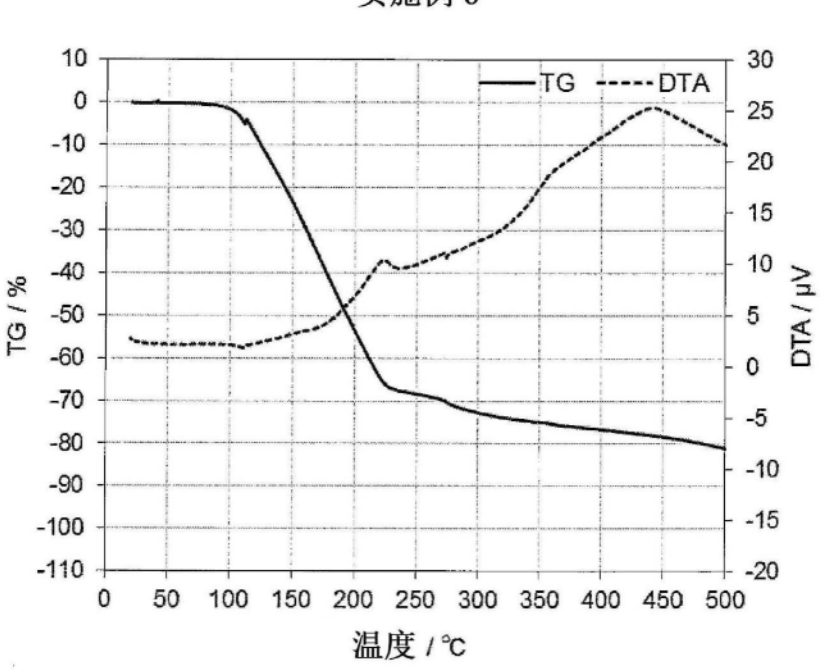

实施例 6
TG
DTA
TG / %
DTA / μV
温度 / ℃
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
-100
-110
30
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500

图9

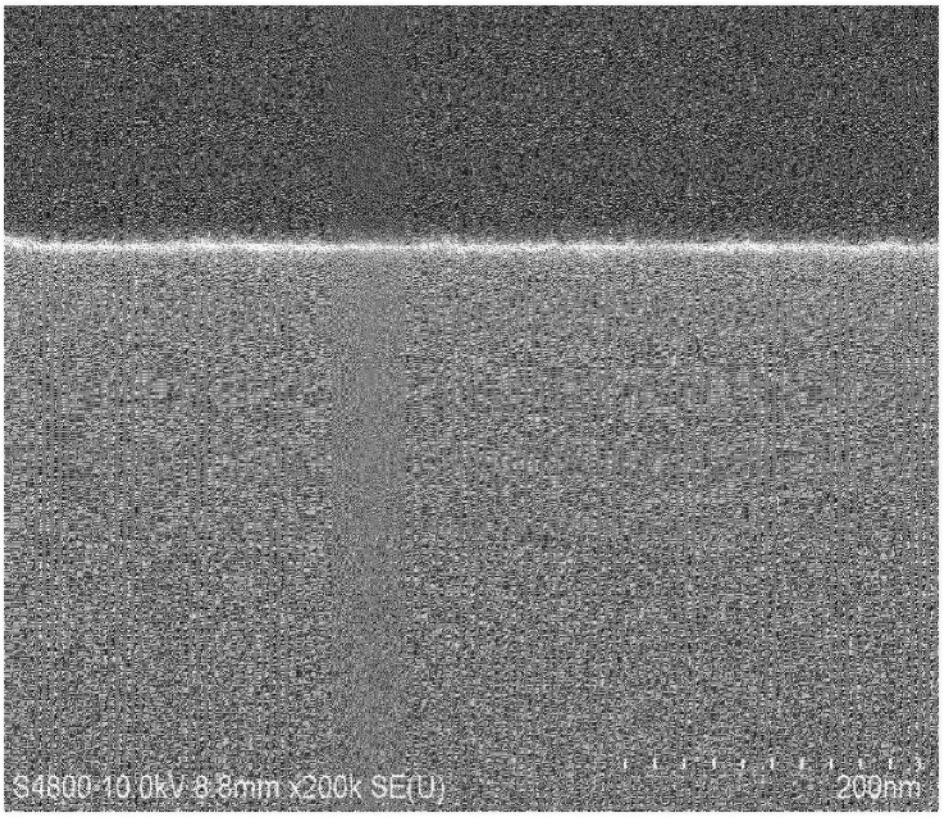

S4800 10.0kV 8.8mm x200k SE(U)
200nm

图10

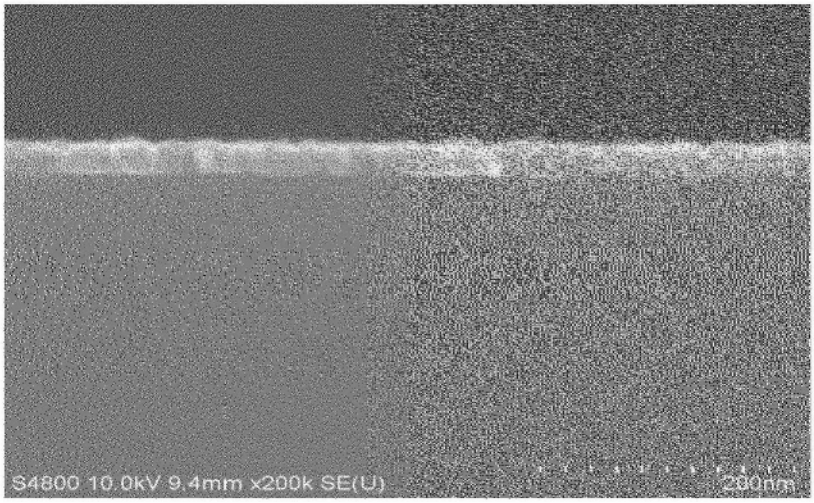


图11