

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 4 月 18 日(18.04.2013)



(10) 国際公開番号

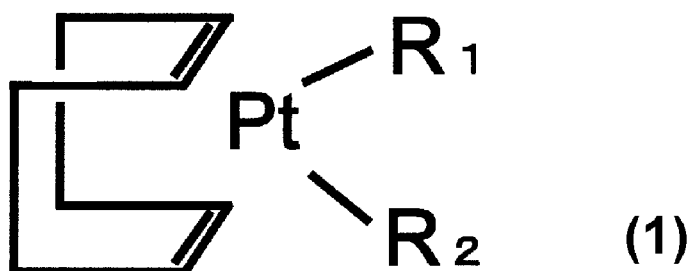
WO 2013/054863 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 15/00 (2006.01) C23C 16/18 (2006.01)
C07C 13/263 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/076387
- (22) 国際出願日: 2012 年 10 月 12 日(12.10.2012)
- (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 2011-226568 2011 年 10 月 14 日(14.10.2011) JP
- (71) 出願人: 田中貴金属工業株式会社 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1006422 東京都千代田区丸の内 2 丁目 7 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 昌幸 (SAITO, Masayuki); 〒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). 鈴木 和治 (SUZUKI, Kazuharu); 〒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). 重富 利幸 (SHIGETOMI, Toshiyuki); 〒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); 〒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ーツ (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

[続葉有]

(54) Title: RAW MATERIAL FOR CHEMICAL VAPOR DEPOSITION WHICH COMPRISES ORGANIC PLATINUM COMPOUND, AND CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD USING SAID RAW MATERIAL FOR CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

(54) 発明の名称: 有機白金化合物からなる化学蒸着用原料及び該化学蒸着用原料を用いた化学蒸着法



(57) Abstract: The present invention is a raw material for chemical vapor deposition, which can be used for the production of a platinum thin film or a platinum compound thin film by a chemical vapor deposition method, and which comprises an organic platinum compound represented by formula (1) in which a cyclooctadiene and an alkyl anion are coordinated with bivalent platinum. In the raw material, it is particularly preferred that the combination of R₁ and R₂ in the formula is any one selected from a combination of a propyl group and a methyl group, a combination of a propyl group and an ethyl group and a combination of an ethyl group and a methyl group. (In the formula, R₁ and R₂ independently represent an alkyl group, wherein R₁ and R₂ are different from each other and the total number of carbon atoms in R₁ and R₂ is 3 to 5.)

(57) 要約: 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化学蒸着用原料において、次式で示される 2 価の白金にシクロオクタジエン及びアルキルアニオンが配位した有機白金化合物からなる化学蒸着用原料である。ここで、R₁ と R₂ とが、プロピルとメチル、プロピルとエチル、又はエチルとメチルの組合せのいずれかのものが特に好ましい。(式中、R₁、R₂ はアルキル基であり、R₁ と R₂ とは相違する。また、R₁、R₂ の炭素数は合計で 3 ～ 5 である。)



WO 2013/054863 A1



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), ユーロ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

有機白金化合物からなる化学蒸着用原料及び該化学蒸着用原料を用いた化学蒸着法

技術分野

[0001] 本発明は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有機白金化合物からなる化学蒸着用原料に関する。詳しくは、適度な安定性を有しつつ、300℃以下の低温でも白金薄膜を形成できる化学蒸着用原料に関する。

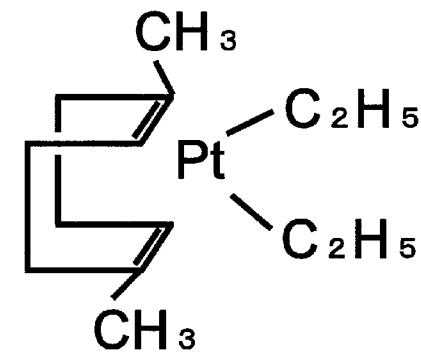
背景技術

[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薄膜を形成する際、Pt薄膜及びNi薄膜電極を、その立体形状に沿いつつ、均一に同一の割合で被覆することが求められている。このような白金薄膜を製造するには、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使用が必要不可欠であると予測されている。FETのゲート電極においても小型化・高性能化に際し、低温で成膜可能であるCVD法等の化学蒸着法が好適である。

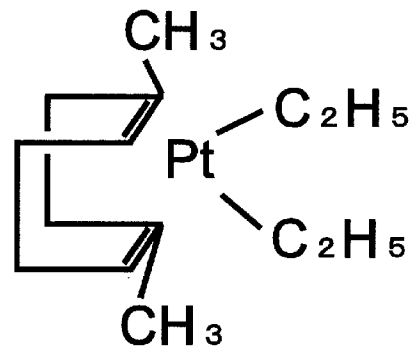
[0003] CVD法により白金薄膜又は白金化合物薄膜を製造するための原料としては、従来から多くの化合物が知られている。例えば、ビス（アセチルアセトナト）白金（II）錯体（特許文献1）、シクロペンタジエニルトリメチル白金（IV）錯体（特許文献2）、テトラキス（トリフルオロホスフィン）白金化合物（特許文献3）等が挙げられる。これらCVD用原料の要求性能としては、一般に、蒸気圧が高く、かつ、分解温度が低いことにより、低温で成膜可能であることが挙げられる。また、取り扱い性を考慮すると、常温において液体状態であることが好ましい。

[0004] かかる要請のもと、より蒸気圧の高いCVD用原料を提供すべく、少なくとも一つの水素原子がアルキル基に置換されたシクロオクタジエニルと、炭素数2～4のアルキルアニオンが、白金原子に配位した化合物が提供されている（特許文献4）。特許文献4に記載されているように、配位子であるシクロオクタジエニルにアルキル基を導入すると、分子量の増加により、白金錯体の蒸気圧が低下するためCVD用原料化合物として好ましくない性質を与える結果となる。しかし、特許文献4では、シクロオクタジエニルにアルキル基を導入することにより白金錯体の熱安定性が向上し、化合物を加熱・気化させる段階での分解を抑制することが可能であるとの記載がなされている。

[化1]



(1,5-ジメチル
-1,5-シクロオクタジエニル)
白金ジエチル



(1,6-ジメチル
-1,5-シクロオクタジエニル)
白金ジエチル

先行技術文献

特許文献

[0005] 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

特許文献4：特開平8-157490号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

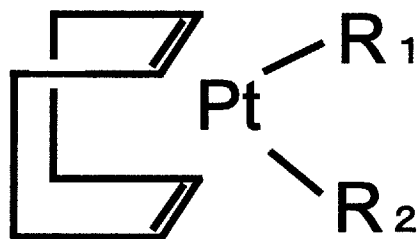
[0006] 以上説明した従来の白金化合物からなる化学蒸着用原料では、CVD化合物に対する要求特性の一部を強化できるものの、その他の要求特性をすべてバランスよく具備するものではなかった。例えば、熱安定性を向上させた特許文献4の白金化合物では、熱安定性が向上するため、白金化合物を気化させる段階での熱分解を抑えることが可能となるが、その安定性の高さから、白金を成膜させる段階において、白金化合物の分解反応が進行しにくくなり、不純物を含まない純粋な白金薄膜を安定的に形成させることが難しい傾向にあった。

[0007] このような背景のもと、本発明は、CVD化合物に対する要求特性をバランスよく具備する白金化合物からなる化学蒸着用の原料を提供する。即ち、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、気化段階では熱分解することなく、成膜段階では容易に分解して高純度の白金薄膜を形成可能な化学蒸着用の原料を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 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化学蒸着用原料において、次式で示される、2価の白金にシクロオクタジエン及びアルキルアニオンが配位した有機白金化合物からなる化学蒸着用原料に関する。

[化2]



(式中、 R_1 、 R_2 はアルキル基であり、 R_1 と R_2 とは相違する。また、 R_1 、 R_2 の炭素数は合計で3～5である。)

[0009] 本発明に係る白金化合物は、2価の白金に配位子としてシクロオクタジエ

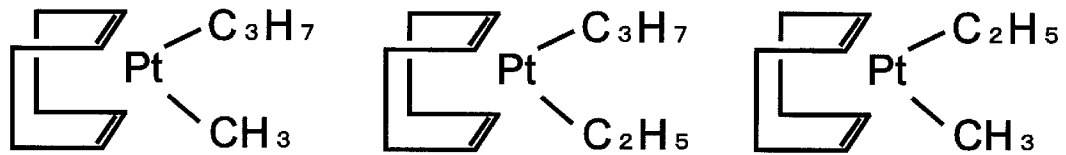
ンとアルキルアニオンを配位させたものである。配位子であるシクロオクタジエンは、前述のように、アルキル基の導入により白金錯体の熱安定性を向上できることが知られているが、本発明の白金化合物には、シクロオクタジエンがアルキル基等で置換されていないものを採用する。本発明のようにアルキル基で置換されていないシクロオクタジエンの配位した錯体であると、錯体の分子量が小さくなるために蒸気圧が高くなるという利点があること、さらに、成膜の際に錯体の分解によって遊離した配位子自身の分子量も小さいため蒸発し易く、白金薄膜の中に不純物として混入する可能性が少なくなる。よって不純物を含まない純粋な白金薄膜の作製が可能である。

[0010] 一方、シクロオクタジエンにアルキル基を導入した白金化合物であると、白金薄膜形成の際、気化させる段階での熱安定性を向上できる点では好ましいが、その一方で、白金錯体が安定化し過ぎるために、白金を成膜させる段階で熱分解が起こりにくくなり、成膜に必要な加熱温度が高くなる傾向がある。また、成膜時の熱分解により白金錯体から放出されるシクロオクタジエンは、アルキル基を導入したものであると、分子量の増加により沸点が高いものとなり、熱分解後に成膜室から蒸散しにくいものとなり、白金薄膜内に不純物を与える可能性が高くなる。

[0011] もう一方の配位子であるアルキルアニオン R_1 、 R_2 は、互いに相違するものとする。これにより錯体分子の対称性が低下し結晶化が起こりにくくなる。つまり、融点が低い液体状態の白金化合物が得られやすくなる。また、アルキルアニオン R_1 、 R_2 の炭素数は合計で 3～5 とする。適度な炭素数であるため、炭素数が長い場合に生じる白金錯体の安定性の低下や、白金錯体の分子量の増加に伴う蒸気圧の低下を防ぐことが可能である。

[0012] アルキルアニオン R_1 、 R_2 の組合せとしては、プロピルとメチル、プロピルとエチル、又はエチルとメチルのいずれかであることが好ましい（化 3）。これら組合せのアルキルアニオンが配位した白金化合物は、融点が低く、常温において液体状態となりやすい。

[化3]



[0013] 上記した配位子の中心金属となる白金は、2価又は4価の正電荷を持つものが安定であることが知られており、本発明では、合成・精製・保存の過程における化合物の取り扱い性を考慮し、適度な安定性を持つ2価の白金錯体を用いて開発を進めた。

[0014] 本発明に係る有機白金化合物は、CVD法やALD法による白金薄膜形成に有用である。この薄膜形成方法は、原料化合物となる白金錯体を真空中、加熱することにより気化させて原料ガスを発生させる。この原料ガスを加熱した基板表面に吹き付けることにより錯体を熱分解させて白金薄膜を形成させる方法であり、有機白金化合物として以上説明した化合物を用いる。

[0015] 成膜のための加熱温度は150℃～500℃とすることができる。成膜温度を低温側にすることが本発明の目的の一つであることから、加熱温度は150℃～350℃とするのが好ましく、200～350℃がより好ましい。150℃未満では、成膜反応が進行し難く必要な膜厚が得られ難く、高温にし過ぎると、立体化した電極へ均一な薄膜を形成し難くなり、FET素子の性能を維持するのも困難な傾向になるからである。

[0016] 以上説明した本発明の有機白金化合物は、ハロゲン化(1,5-シクロオクタジエニルアルキル白金(II))とアルキルリチウムとを反応させることで製造できる。

発明の効果

[0017] 本発明の有機白金化合物からなる化学蒸着用原料は、蒸気圧が高く、低温での成膜が可能であり、立体構造への成膜も容易であると共に、安定性・取り扱い性に優れており、CVD原料として有用である。特に、3次元構造を有する立体型Ni-Ptシリサイド電極用材料として好適である。

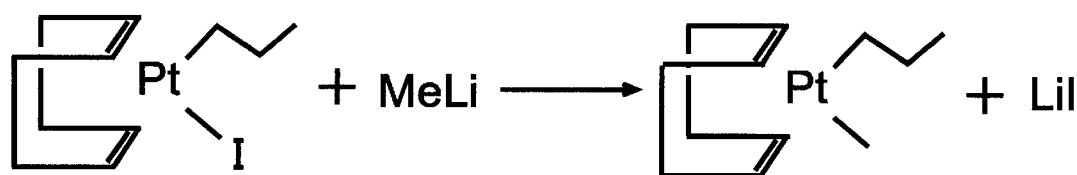
発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明における最良の実施形態について説明する。

[0019] [実施例 1]

本実施形態では、配位子であるアルキルアニオン（アルキル基）としてメチル基とプロピル基を配位させた、1, 5-シクロオクタジエニルメチルプロピル白金（II）を製造した。化合物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。

[化4]

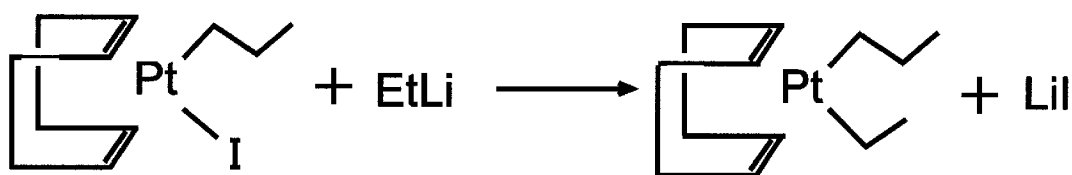


[0020] Ar 雰囲気にしたフラスコ内に、ヨウ化(1, 5-シクロオクタジエニルプロピル白金(II)) 4.73 g (0.01 mol)、乾燥ジエチルエーテル 70 ml を投入した。得られた懸濁液を -20℃ に冷却し、1.6 mol/l のメチルリチウム 7.5 ml (0.012 mol、溶媒としてジエチルエーテルを使用) を、5 分間かけて滴下した。メカニカルスターラーで一晩攪拌を続けた後、塩化アンモニウム (1.5 g) 水溶液 (20 ml) を滴下して反応を停止させた。吸引ろ過により反応溶液に含まれる黒色沈殿を除去し、エバポレーターを用いて溶媒のジエチルエーテルを留去した。得られた粗生成物は、黄色液体 (3.30 g) であった。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(充填材: アルミナ、溶離液: ペンタン)により精製し、-80℃ にて再結晶(溶媒: ペンタン)を行うことにより室温にて透明の液体となる目的化合物(融点: 5℃ 以下) 2.40 g (収率 66.4%) が得られた。

[0021] [実施例 2]

アルキルアニオン（アルキル基）としてプロピル基及びエチル基を配位させた、1, 5-シクロオクタジエニルエチルプロピル白金（II）を製造した。

[化5]



[0022] Ar雰囲気にしたフラスコ内に、ヨウ化（1，5－シクロオクタジエニルプロピル白金（I I））4．73 g（0．01 mol）、乾燥ジエチルエーテル70 mlを投入した。得られた懸濁液を－20℃に冷却し、0．5 mol/lのエチルリチウム溶液24 ml（0．012 mol、溶媒としてベンゼン：シクロヘキサン＝9：1混合溶媒を使用）を、15分間かけて滴下した。メカニカルスターラーで一晩攪拌を続けた後、塩化アンモニウム（1．5 g）水溶液（20 ml）を滴下して反応を停止させた。吸引ろ過により反応溶液に含まれる黒色沈殿を除去し、エバポレーターを用いて溶媒を留去した。得られた粗生成物は、黄色液体（3．74 g）であった。粗生成物をカラムクロマトグラフィー（充填材：アルミナ、溶離液：ペンタン）により精製し、－80℃にて再結晶（溶媒：ペンタン）を行うことにより室温にて透明の液体となる目的化合物（融点：23℃）2．43 g（収率64．7％）が得られた。

[0023] 以上説明した製造工程の好適条件としては、反応温度を室温以下にすることが挙げられる。室温以下であると、副反応が抑制され、目的化合物を高い収率で得ることが可能であるためである。また、アルキルリチウムは、一度に大量に投入せず、滴下することが好ましい。大量に投入すると、大量の反応熱が生じる。これにより反応溶液の温度が上昇し、目的化合物とは異なる副生成物が生じるためである。また、ハロゲン化（1，5－シクロオクタジエニルアルキル白金（I I））とアルキルリチウムの添加量は、モル比で1：1～1：1．5であることが好ましい。この添加量の範囲内であると、アルキル化反応を充分に進行させることが可能である共に、アルキルリチウムを過剰に加えることにより発生する副反応物の生成を押さえることが可能と

なり、目的錯体を高収率で合成することが可能となるためである。

[0024] [比較例]

引用文献4記載の（1，5－ジメチルー1，5－シクロオクタジエニル）白金ジエチルを製造した。 K_2PtCl_4 10 gを水200 mlに溶解し、*n*－プロピルアルコール100 mlを加え、1，5－ジメチルー1，5－シクロオクタジエン20 ml及び塩化第一錫0.18 gを加えた。この混合物を約2日間攪拌した後、濾過し、得られた固形物にアセトンを加え懸濁した溶液にヨウ化ナトリウム7.2 gを加え攪拌した。次に、アセトンを減圧下で留去し、残渣を水で洗浄後乾燥し8.5 gの（1，5－ジメチルー1，5－シクロオクタジエニル）ジヨード白金（1，5－DMCOPtI₂）を合成した。1，5－DMCOPtI₂に、乾燥ジエチルエーテル100 mlを加え、ヨウ化エチルマグネシウムエーテル溶液（Grignard試薬）100 mlを加え3時間攪拌した。冷却しながら、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて加水分解した後、濾過し、濾液をエーテル層と水層に分けた。水層をジエチルエーテル100 mlで抽出し、エーテル層を合せて無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エーテルを減圧下（30℃／2 torr）で留去し、化合物である黄色液体2.3 gを得た。

[0025] 物性評価（熱分解特性）：実施例1、2及び比較例の化合物について、TG-DTAによる熱分解特性の評価を行った。分析は、アルゴン気流下（200 mL／min）、白金化合物を昇温速度3℃／minにて25℃から500℃まで加熱した際の試料の重量変化を観察した。実施例1及び実施例2の化合物の重量減少の開始温度は、それぞれ124.5℃及び120.1℃であった。TG-DTAによる測定結果を表1に示す。

[0026] [表1]

	重量減少開始温度	重量減少終了温度	残留物重量
実施例1	125 ℃	177 ℃	46.37 wt%
実施例2	120 ℃	181 ℃	49.47 wt%
比較例	80 ℃	130 ℃	0.00 wt%

[0027] T Gで観測された実施例 1、2 の化合物の重量減少は、実施例 1 が 1 7 7 °C、実施例 2 が 1 8 1 °C で終了している。その後も 5 0 0 °C まで T G の測定を継続したが重量減少は一切観測されなかった。また、測定終了後に残った残留物の重量についてみると、実施例 1 で 4 6 . 3 7 %、実施例 2 で 4 9 . 4 7 % となり、実施例 1、2 の化合物に含まれる白金の理論含有量（実施例 1 : 5 3 . 9 8 %、実施例 2 : 5 1 . 9 6 %）に近い値を示した。また、残留物は白色金属光沢を示す固体であることから、熱分解によって生じた金属白金であると推察できる。

[0028] T G - T D A の測定結果をまとめると、実施例 1、2 の化合物は 1 8 0 °C 付近の低い温度で熱分解が終了すること。さらに熱分解により生じる残留物は純度の高い白金金属であることが分かった。よって実施例 1、2 の化合物は低温成膜に適した白金錯体であることが分かる。

[0029] 一方、比較例の化合物は、T G で観測された重量減少の終了温度が低い（約 1 3 0 °C）ものの、重量減少終了後に残留物が全く残っていなかった。この結果は、比較例の化合物が 1 3 0 °C に到達する間に熱分解が全く進行せず、代わりに測定に使用したすべての試料が蒸発してしまったことを示している。つまり、比較例の化合物が熱分解しにくく、低温での白金薄膜形成に適していないことを示している。

[0030] 気化試験：実施例 1、2 の化合物を用いて、気化試験を行った。試験の実施条件は以下の通りである。試料の仕込み重量を 1 0 0 m g、圧力を 8 0 P a、加熱温度を 7 0 °C とした。試料の仕込み重量に対する減少量の割合（減少率とする）を算出し、化合物の蒸発の難易性について比較を行った。なお、減少率は加熱開始から 6 0 分後、9 0 分後の値を算出した。

[0031] [表2]

	加熱温度	減少率	
		6 0 分後	9 0 分後
実施例 1	7 0 °C	9 4 wt %	1 0 0 wt %
実施例 2	7 0 °C	8 0 wt %	1 0 0 wt %

[0032] 60分後の減少率の結果から実施例1の化合物は実施例2の化合物よりも気化しやすいことが分かった。これは、実施例1の化合物のほうが実施例2の化合物よりも分子量が小さく蒸気圧が高いために蒸発による減少量が増えたためと考えられる。また、90分後の減少率の結果から、実施例1、2の化合物は熱分解を起こすことなく仕込んだ試料の全てを気化させることが可能であることが分かった。以上のことから、実施例1、2の化合物は、白金成膜段階（加熱温度：180℃付近）では分解反応が速やかに進行する一方、気化段階（加熱温度：70℃、圧力：80Pa）では分解反応は進行せず化合物を安定に気化させることが可能であることを確認できた。

[0033] 成膜試験：実施例1、2及び比較例の化合物を原料としてCVD法にて白金薄膜の成膜試験を行った。成膜は、ガラスパイプ内に原料化合物と成膜を行う基板を設置し、パイプ内を真空にした後、原料化合物ならびに基板を設置した部位のパイプ外壁をヒーターにて加熱し、試料の気化ならびに熱分解を行うホットウォールタイプの成膜装置を用いて実施した。

[0034] 白金薄膜はシリコン基板上にテトラエトキシシラン（TEOS）を用いて二酸化ケイ素膜（膜厚100nm）を積層させた基板（基板サイズ：15mm×15mm）上に成膜した。成膜条件は、次の通りである。

[0035] 白金薄膜の成膜条件

試料加熱温度：50℃

基板加熱温度：175、200、225、250、275、300℃

反応ガス：水素

流量：10sccm

圧力：60Pa

成膜時間：30分

[0036] 製膜した白金薄膜の厚みを走査型電子顕微鏡（SEM）により計測した。また、四探針法により白金薄膜の比抵抗を測定した。測定結果を表3に示す。

[0037]

[表3]

	実施例 1		実施例 2		比較例	
基板温度 (℃)	膜厚 (nm)	比抵抗 ($\mu \Omega \text{ cm}$)	膜厚 (nm)	比抵抗 ($\mu \Omega \text{ cm}$)	膜厚 (nm)	比抵抗 ($\mu \Omega \text{ cm}$)
300	34	53	37	51	21	132
275	31	57	35	55	18	154
250	28	66	32	56	14	207
200	18	83	27	51	9	256
175	26	91	26	74	成膜できず	測定不可

[0038] 175℃での成膜試験の結果から実施例1、2の化合物は、比較例の化合物よりも低温での成膜が可能であることが示された。また、実施例1、2の化合物で成膜した白金薄膜は、比較例1の化合物で成膜した白金薄膜よりも小さな比抵抗を示しており、不純物が少ない白金薄膜であることが分かった。以上の結果から、実施例1、2の化合物は低温での白金薄膜の製造に適した原料化合物であることが明らかになった。

産業上の利用可能性

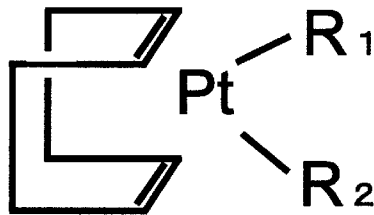
[0039] 本発明に係る有機白金化合物からなる化学蒸着用原料は、CVD化合物に対する要求特性をバランスよく具備し、蒸気圧が高く、低温での成膜が可能である。本発明は、立体構造を有する電極材料の製造にも対応可能である。

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化学蒸着用原料において、

次式で示される、2価の白金にシクロオクタジエン及びアルキルアニオンが配位した有機白金化合物からなる化学蒸着用原料。

[化1]



(式中、R₁、R₂はアルキル基であり、R₁とR₂とは相違する。また、R₁、R₂の炭素数は合計で3～5である。)

[請求項2] R₁とR₂とが、プロピルとメチル、プロピルとエチル、又はエチルとメチルの組合せのいずれかである請求項1に記載の化学蒸着用原料。

[請求項3] 有機白金化合物からなる原料を気化して原料ガスとし、前記原料ガスを基板表面に導入しつつ加熱する白金薄膜又は白金化合物薄膜の化学蒸着法において、

前記原料として請求項1又は請求項2に記載の化学蒸着用原料を用いる化学蒸着法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/076387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F15/00 (2006.01) i, C07C13/263 (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, C07C13/263, C23C16/00-16/56

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

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

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

WPI, JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-157490 A (Mitsubishi Materials Corp.), 18 June 1996 (18.06.1996), all pages (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 November, 2012 (01.11.12)

Date of mailing of the international search report
11 December, 2012 (11.12.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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, C07C13/263(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, C07C13/263, C23C16/00-16/56

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 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI, JSTPlus(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 8-157490 A（三菱マテリアル株式会社）1996.06.18, 全頁（ファ ミリーなし）	1-3

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 1 . 1 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 1 . 1 2 . 2 0 1 2

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）

伊藤 光貴

4 G

4 4 8 9

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