

(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
2011 年 6 月 3 日(03.06.2011)

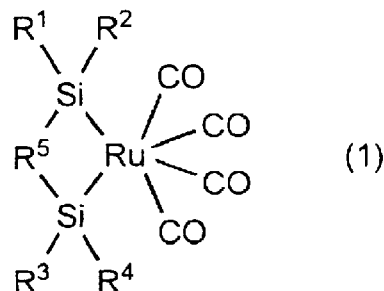
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/065221 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/069930
- (22) 国際出願日: 2010 年 11 月 9 日(09.11.2010)
- (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 2009-267233 2009 年 11 月 25 日(25.11.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J S R 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 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): 齊藤 隆一 (SAITO, Ryuichi) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 鄭 康巨 (CHUNG, Kang-go) [KR/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 西村 秀樹 (NISHIMURA, Hideki) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 酒井 達也 (SAKAI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 衡田 直行 (HIRATA, Naoyuki); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋二丁目 8 番 5 号 多幸ビル九段 4 階 リード国際特許事務所 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, 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, 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 (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))

(54) Title: RUTHENIUM-FILM FORMING MATERIAL AND RUTHENIUM-FILM FORMING METHOD

(54) 発明の名称: ルテニウム膜形成用材料及びルテニウム膜形成方法



(57) Abstract: Disclosed is a ruthenium-film forming material which can be used to obtain a high-quality ruthenium film having few residual impurities and excellent storage stability. The ruthenium-film forming material contains a compound represented by general formula (1). (In general formula (1), R¹-R⁴ each independently represent a hydrogen atom, a halogen atom, a C 1-10 hydrocarbon group or a C 1-10 halogenated hydrocarbon group, and R⁵ represents a C 1-12 divalent hydrocarbon group or a C 1-12 divalent halogenated hydrocarbon group.)

(57) 要約: 保存安定性に優れ、かつ、残留不純物の少ない良質なルテニウム膜を得ることができるルテニウム膜形成用材料を提供する。下記的一般式(1)で表される化合物を含有するルテニウム膜形成用材料。(一般式(1)中、R¹~R⁴は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の炭化水素基、または炭素数1~10のハロゲン化炭化水素基であり、R⁵は、炭素数1~12の2価の炭化水素基、または炭素数1~12の2価のハロゲン化炭化水素基である。)

WO 2011/065221 A1

明 細 書

発明の名称：ルテニウム膜形成用材料及びルテニウム膜形成方法 技術分野

[0001] 本発明は、ルテニウム膜形成用材料及びルテニウム膜形成方法に関する。

背景技術

[0002] DRAM (Dynamic Random Access Memory) に代表される半導体デバイスは、その高集積化と微細化に伴い、デバイスを構成する各金属膜及び金属酸化膜の材料変更が必要となっている。

なかでも、半導体デバイス内の多層配線用途での導電性金属膜の改良が要求されており、新たに導電性の高い銅配線への変換が進んでいる。この銅配線の導電性を高める目的で、多層配線の層間絶縁膜材料には低誘電率材料 (Low- ϵ 材料) が用いられている。しかし、この低誘電率材料中に含まれている酸素原子が銅配線に容易に取り込まれ、その導電性を低下させるといった問題が生じている。その為、低誘電率材料からの酸素の移動を防ぐ目的で、低誘電率材料と銅配線の間にバリア膜を形成する技術が検討されている。このバリア膜の用途に用いられる、誘電体層からの酸素を取り込みにくい材料およびドライエッチングにより容易に加工できる材料として、金属ルテニウム膜が注目されている。さらには上記銅配線をメッキ法にて埋め込むダマシン成膜法において、上記バリア膜とメッキ成長膜の双方の役割を同時に満たす目的から、金属ルテニウムが注目されている。

また、半導体デバイスのキャパシタにおいても、アルミナ、五酸化タンタル、酸化ハフニウム、チタン酸バリウム・ストロンチウム (BST) のような高誘電率材料の電極材料として、金属ルテニウム膜はその高い耐酸化性と高い導電性から注目されている。

[0003] 上記の金属ルテニウム膜の形成には、従来、スパッタリング法が多く用いられてきたが、近年、構造の微細化や、薄膜化や、量産性の向上への対応として、化学気相成長法が検討されている。

しかし、一般に、化学気相成長法で形成した金属膜は、微結晶の集合状態が疎であるなど、表面モルフォロジーが悪く、上記モルフォロジーの問題を解決する手段として、ビス（ジピバロイルメタナート）ルテニウムやルテノセン、ビス（アルキルシクロペンタジエニル）ルテニウムを化学気相成長材料に用いることが検討されている（特許文献１～３参照。）。

さらに、これらの化学気相成長材料を製造工程で用いる場合、その製造条件の安定の目的から、材料の良好な保存安定性が要求される。しかし、既存のルテノセンやビス（アルキルシクロペンタジエニル）ルテニウム等は、空気の混入などにより短時間で材料の酸化及びそれによる性能劣化が生じ、その結果、成膜したルテニウムの導電性が低下してしまい、その保存安定性と空気中での安定な取扱い性に問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開平６－２８３４３８号公報

特許文献２：特開平１１－３５５８９号公報

特許文献３：特開２００２－１１４７９５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は上記問題に鑑みなされたもので、その目的は保存安定性に優れ、なおかつ残留不純物の少ない良質なルテニウム膜を得ることができるルテニウム膜形成用材料及び該材料を用いてルテニウム膜を形成する簡易な方法を提供することにある。

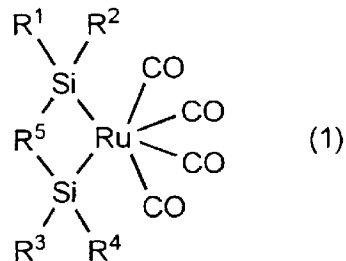
課題を解決するための手段

[0006] 上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を行い、下記式（１）で表される化合物を用いることにより上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下の〔１〕～〔７〕を提供するものである。

〔１〕 下記の一般式（１）で表される化合物を含有するルテニウム膜形成用材料。

〔化１〕



（一般式（１）中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１０の炭化水素基、または炭素数１～１０のハロゲン化炭化水素基、 R^5 は、炭素数１～１２の２価の炭化水素基、または炭素数１～１２の２価のハロゲン化炭化水素基である。）

〔２〕 化学気相成長法用である、前記〔１〕に記載のルテニウム膜形成用材料。

〔３〕 前記〔１〕または〔２〕に記載のルテニウム膜形成用材料を用いる、ルテニウム膜形成方法。

〔４〕 前記〔２〕に記載のルテニウム膜形成用材料を、基体上に供給するルテニウム膜形成用材料供給工程と、該ルテニウム膜形成用材料を加熱分解して、上記基体上にルテニウム膜を形成させる膜形成工程とを含む、ルテニウム膜形成方法。

〔５〕 上記膜形成工程における加熱分解の温度が１００℃～８００℃である、前記〔４〕に記載のルテニウム膜形成方法。

〔６〕 上記膜形成工程における加熱分解を不活性気体または還元性気体中で行う、前記〔４〕または〔５〕に記載のルテニウム膜形成方法。

〔７〕 前記〔１〕に記載のルテニウム膜形成用材料を、基体上に塗布し、次いで熱処理及び／又は光処理して、上記基体上にルテニウム膜を形成させる膜形成工程を含む、ルテニウム膜形成方法。

発明の効果

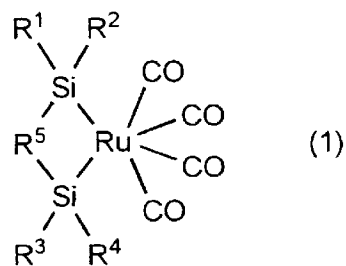
[0007] 本発明のルテニウム膜形成用材料によると、長期間の保存安定性に優れ、しかも残留不純物量が少ない良質なルテニウム膜を得ることができる。また、本発明のルテニウム膜形成用材料を用いて簡易な方法でルテニウム膜を形成することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のルテニウム膜形成用材料は、下記の一般式（１）で表される化合物を含有する。

[化2]



[0009] 一般式（１）中、 $R^1 \sim R^4$ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１０の炭化水素基、または炭素数１～１０のハロゲン化炭化水素基である。

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。中でも、フッ素原子、塩素原子が好ましい。

また、炭素数１～１０の炭化水素基としては、炭素数１～７の炭化水素基が好ましい。

その具体例としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、メチルフェニル基を挙げることができる。

また、炭素数１～１０のハロゲン化炭化水素基としては、炭素数１～６のハロゲン化炭化水素基が好ましい。その具体例としては、例えばクロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、フルオロメチル基、ジフル

オロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペンタフルオロフェニル基を挙げることができる。

[0010] 一般式(1)中、 R^5 は、炭素数1～12の2価の炭化水素基、または炭素数1～12の2価のハロゲン化炭化水素基である。

[0011] 炭素数1～12の2価の炭化水素基としては、炭素数1～12の2価の直鎖または分岐鎖の炭化水素基、炭素数3～12の2価の脂環式炭化水素基、炭素数6～12の2価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0012] 上記炭素数1～12の2価の直鎖または分岐鎖の炭化水素基としては、炭素数1～8の2価の直鎖または分岐鎖の炭化水素基が好ましい。

上記炭素数1～12の2価の直鎖または分岐鎖の炭化水素基における、炭化水素基の例としては、メチレン基、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基が挙げられる。

上記アルキレン基の好適な具体例としては、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基等が挙げられる。

上記アルケニレン基の好適な具体例としては、ビニレン基、プロペニレン基、ブタジエニレン基等が挙げられる。

上記アルキニレン基の好適な具体例としては、エチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基等が挙げられる。

[0013] 前記炭素数3～12の2価の脂環式炭化水素基としては、炭素数3～8の2価の脂環式炭化水素基が好ましい。

炭素数3～12の2価の脂環式炭化水素基における、「脂環式炭化水素基」の具体例としては、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基；シクロブテニレン基、シクロペンテニレン基、シクロヘキセニレン基等のシクロアルケニレン基等が挙げられる。当該脂環式炭化水素基の結合部位は、脂環上のいずれの

炭素原子上でもよい。

[0014] 前記炭素数 6 ～ 12 の 2 価の芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基等が挙げられる。

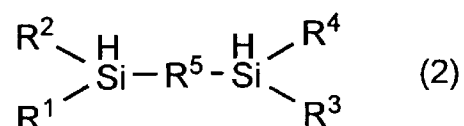
また、前記「炭素数 1 ～ 12 の 2 価の炭化水素基」の好適な具体例としては、アルケニレン基、アリーレン基が挙げられる。中でも、ビニレン基、フェニレン基が特に好ましい。

[0015] また、 R^5 で示す炭素数 1 ～ 12 の 2 価のハロゲン化炭化水素基としては、上述の炭素数 1 ～ 12 の 2 価の炭化水素基中の水素原子の一部または全部がハロゲン原子に置換された基が挙げられる。

置換するハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。中でも、フッ素原子、塩素原子が好ましい。

[0016] 上記一般式 (1) で表される化合物の合成法は、例えば、ドデカカルボニルトリルテニウムと下記の一般式 (2) で表わされる化合物とを反応させて得ることができる。

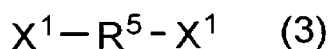
[化3]



一般式 (2) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、上記一般式 (1) 中と同義である。

また、上記一般式 (2) で表わされる化合物は、下記の一般式 (3) で表わされる化合物と、下記の一般式 (4) で表わされる化合物とを反応させて得ることができる。

[化4]

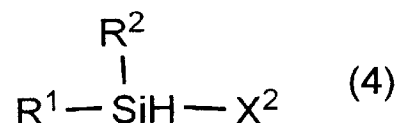


一般式 (3) 中、 X^1 はハロゲン原子であり、 R^5 は上記一般式 (1) 中と同義である。

X^1 で表されるハロゲン原子の例としては、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ

る。中でも、反応性及びコストの観点から臭素が好ましい。

[化5]



一般式（４）中、 X^2 はハロゲン原子であり、 R^1 、 R^2 は上記一般式（１）中と同義である。

X^2 で表されるハロゲン原子の例としては、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。中でも、反応性及びコストの観点から塩素が好ましい。

[0017] 上記一般式（１）で表される化合物の具体例としては、例えば、１，１，３，３－テトラメチルー２，２，２，２－テトラカルボニルー１，３－ジヒドローベンゾ[d][2，１，３]ルテナジシロール、１，１，３，３－テトラクロロー２，２，２，２－テトラカルボニルー１，３－ジヒドローベンゾ[d][2，１，３]ルテナジシロール、１，１，３，３－テトラキストリフルオロメチルー２，２，２，２－テトラカルボニルー１，３－ジヒドローベンゾ[d][2，１，３]ルテナジシロール、１，１，３，３－テトラメチルー２，２，２，２－テトラカルボニルを挙げることができる。

[0018] これらの化合物は単独でまたは２種以上を組み合わせ、ルテニウム膜形成用材料として使用することができる。１種類の化合物を単独でルテニウム膜形成用材料として使用することが好ましい。

[0019] また、本発明のルテニウム膜形成用材料は、溶媒に溶解させて用いることもできる。該溶媒は、上記一般式（１）で表される化合物を溶解するものであれば特に限定されない。該溶媒としては、例えば、炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、エーテル溶媒、アルコール溶媒、ケトン溶媒等を挙げることができる。

上記炭化水素溶媒としては、例えば、*n*－ペンタン、シクロペンタン、*n*－ヘキサン、シクロヘキサン、*n*－ヘプタン、シクロヘプタン、*n*－オクタン、シクロオクタン、デカン、シクロデカン、ジシクロペンタジエンの水素

化物、ベンゼン、トルエン、キシレン、デュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン等を挙げることができる。

[0020] ハロゲン化炭化水素溶媒としては、例えば、ジメチルジクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、テトラクロロベンゼン、ブromoベンゼン、フルオロベンゼン等を挙げることができる。

上記エーテル溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ビス（2-メトキシエチル）エーテル、p-ジオキサン、ブチルグリシジルエーテル、アニソール、2-メチルアニソール、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、フェントール、2-メチルフェントール、3-メチルフェントール、4-メチルフェントール、ベラトロール、2-エトキシアニソール、1, 4-ジメトキシベンゼン等を挙げることができる。

[0021] 上記アルコール溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、アリルアルコール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、n-ヘプタノール、オクタノール、ジエチレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、プロピレングリコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、フェノール、3-クロロ-1-プロパノール等を挙げることができる。

上記エステル溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、クロロ酢酸エチル、アセト酢酸エチル、クロロ炭酸メチルエステル、クロロ炭酸エチルエステル等を挙げることができる。

上記ケトン溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、ジエチルケトン、メチルヘキシルケトン、シクロヘキサノン等

を挙げることができる。

これら溶媒は単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

[0022] これらのうち、溶解性と、得られる組成物溶液の安定性の点から、炭化水素溶媒、エーテル溶媒、エステル溶媒、ケトン溶媒、またはこれらの溶媒の中から選ばれる2種以上からなる混合溶媒を用いるのが好ましい。

炭化水素溶媒の好ましい例としては、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘプタン、*n*-オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンが挙げられる。エーテル溶媒の好ましい例としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、アニソール、2-メチルアニソール、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、フェントール、ベラトロール、2-エトキシアニソール又は1, 4-ジメトキシベンゼンが挙げられる。エステル溶媒の好ましい例としては、酢酸エチルが挙げられる。ケトン溶媒の好ましい例としては、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトンが挙げられる。

本発明のルテニウム膜形成用材料における溶媒を除いた成分の合計質量が組成物の総質量に占める割合（以下、「固形分濃度」という。）は、好ましくは0.1～70質量%であり、より好ましくは20～50質量%である。

本発明のルテニウム膜形成用材料は、上記式（1）で表わされる化合物以外に、その他のルテニウム化合物を含むことができる。その他のルテニウム化合物としては、ルテニウムドデカカルボニル、（2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエン）トリカルボニルルテニウム、（1, 3-ブタジエン）トリカルボニルルテニウム、（1, 3-シクロヘキサジエン）トリカルボニルルテニウム、（1, 4-シクロヘキサジエン）トリカルボニルルテニウム、及び（1, 5-シクロオクタジエン）トリカルボニルルテニウムなどが挙げられる。

本発明のルテニウム膜形成用材料の溶媒を除いた成分の合計量中の上記一般式（1）で表される化合物の割合は、好ましくは30～100質量%、よ

り好ましくは50～100質量%、さらに好ましくは70～100質量%、さらに好ましくは80～100質量%、特に好ましくは90～100質量%である。

[0023] 本発明のルテニウム膜形成方法は、上記のルテニウム膜形成用材料を使用するものである。

本発明のルテニウム膜形成方法は、上記のルテニウム膜形成用材料を使用する他は、それ自体公知の方法を使用できるが、例えば次の（a）または（b）の方法で実施することができる。

[0024] （a）化学気相成長法による方法

この方法は、本発明のルテニウム膜形成用材料を基体（例えば、基板）上に供給し、次いで、基体上に供給されたルテニウム膜形成用材料を加熱分解させて、基体上にルテニウム膜を形成させる方法である。

（b）塗布による方法

この方法は、本発明のルテニウム膜形成用材料を、基体（例えば、基板）上に塗布し、次いで、基体上に塗布されたルテニウム膜形成用材料を熱処理及び／又は光処理して、基体上にルテニウム膜を形成させる方法である。

[0025] 本発明のルテニウム膜形成方法において使用できる基体の材料としては、例えば、ガラス、シリコン半導体、石英、金属、金属酸化物、合成樹脂等の適宜の材料を使用できるが、ルテニウム化合物を熱分解する工程の温度に耐えられる材料であることが好ましい。

上記基体としては、例えば、Ta、Ti、Zr、Hf、Pt、Ir、Cu、Au、Al等の金属膜、Ta₂N、TiN、ZrN、AlN等の金属窒化膜、及び、絶縁膜が挙げられる。

上記絶縁膜としては、例えば、熱酸化膜、PETEOS膜（Plasma Enhanced-TEOS膜）、HDP膜（High Density Plasma Enhanced-TEOS膜）、熱CVD法により得られる酸化シリコン膜、ホウ素リンシリケート膜（BPSG膜）、FSGと呼ばれる絶縁膜、誘電率の低い絶縁膜等が挙げられる。

上記熱酸化膜は、高温にしたシリコンを酸化性雰囲気にし、シリコンと酸素、あるいはシリコンと水分を化学反応させることにより形成されたものである。

上記PETEOS膜は、テトラエチルオルトシリケート（TEOS）を原料として、促進条件としてプラズマを利用して、化学気相成長法で形成されたものである。

上記HDP膜はテトラエチルオルトシリケート（TEOS）を原料として、促進条件として高密度プラズマを利用して、化学気相成長法で形成されたものである。

上記熱CVD法により得られる酸化シリコン膜は、常圧CVD法（AP-CVD法）又は減圧CVD法（LP-CVD法）により形成されたものである。

上記ホウ素リンシリケート膜（BPSG膜）は、常圧CVD法（AP-CVD法）又は減圧CVD法（LP-CVD法）により得ることができる。

上記FSGと呼ばれる絶縁膜は、促進条件として高密度プラズマを利用して、化学気相成長法で成膜することができる。

[0026] 上記誘電率の低い絶縁膜としては、例えば有機SOG、水素含有SOG、有機高分子からなる低誘電率材料、SiOF系低誘電率材料、またはSiOC系低誘電率材料等からなる絶縁膜を挙げることができる。ここで、「SOG」とは”Spin On Glass”の略であり、基体上に前駆体を塗布し、次いで熱処理等により成膜される絶縁膜の材料を意味する。

上記有機SOGは、例えばメチル基等の有機基を含有するケイ素酸化物から構成されるものである。有機SOGからなる絶縁膜は、基体上に例えばテトラエトキシシランとメチルトリメトキシシランの混合物等を含有する前駆体を塗布し、次いで熱処理等を行うことにより得ることができる。

上記水素含有SOGは、ケイ素－水素結合を含有するケイ素酸化物から構成されるものである。水素含有SOGからなる絶縁膜は、基体上に例えばトリエトキシシラン等を含有する前駆体を塗布し、次いで熱処理等を行うこと

により得ることができる。

上記有機高分子からなる低誘電率材料としては、例えばポリアリーレン、ポリイミド、ポリベンゾシクロブテン、ポリフッ化エチレン等を主成分とする低誘電率材料を挙げることができる。該材料からなる絶縁膜は、基体上に例えばポリアリーレン等を含有する前駆体を塗布し、次いで熱処理等を行うことにより得ることができる。

上記SiOF系低誘電率材料は、フッ素原子を含有するケイ素酸化物から構成されるものである。該材料からなる絶縁膜は、例えば化学気相蒸着法により得た酸化ケイ素からなる膜にフッ素を添加（ドーピング）することにより得ることができる。

上記SiOC系低誘電率材料は、炭素原子を含有するケイ素酸化物から構成されるものである。該材料からなる絶縁膜は、例えば四塩化ケイ素と一酸化炭素との混合物を原料とする化学気相蒸着法により得ることができる。

上記したものうち、有機SOG、水素含有SOG及び有機高分子からなる低誘電率材料は、形成された膜中に微細な空孔（ポア）を有するものであってもよい。

[0027] ルテニウム膜が形成される基体はトレンチを有していてもよい。トレンチは、上記のような材料からなる基体上に公知の方法、例えば、フォトリソグラフィ等によって形成される。

上記トレンチは、どのような形状、大きさのものであってもよいが、トレンチの開口幅、すなわち表面開口部の最小距離が、300nm以下であり、かつトレンチのアスペクト比、すなわちトレンチの深さをトレンチの表面開口部の最小距離で除した値が、3以上である場合に、本発明の有利な効果が最大限に発揮される。上記トレンチの開口幅は、好ましくは10～250nm、より好ましくは30～200nmである。上記トレンチのアスペクト比は、好ましくは3～40、より好ましくは5～25である。

[0028] (a) 化学気相成長法による方法

この方法の一例は、(1) 本発明のルテニウム膜形成用材料を減圧及び加

熱下に気化または蒸発させて、その気化物または蒸発物を基体（例えば、基板）上に堆積させる工程と、（２）上記工程（１）の後、得られた堆積物を加熱して熱分解させて、基体上にルテニウム膜を形成させる工程、を含むものである。

なお、上記工程（１）において、本発明のルテニウム膜形成用材料の分解を伴ったとしても、本発明の効果を弱めるものではない。

上記工程（１）において、ルテニウム化合物を気化または蒸発させる温度は、好ましくは１００～３５０℃、更に好ましくは１２０～３００℃、特に好ましくは１５０～２５０℃である。

上記工程（２）において、ルテニウム化合物を加熱分解させる温度は、好ましくは１００～８００℃、より好ましくは１００～６００℃、さらに好ましくは１８０～４５０℃、さらに好ましくは２００～４２０℃、特に好ましくは２５０～４１０℃である。

[0029] 本発明の化学的気相成長方法は、不活性気体の存在下もしくは不存在下、又は、還元性気体の存在下もしくは不存在下のいずれの条件下でも実施することができる。また、不活性気体および還元性気体の両者が存在する条件下で実施してもよい。ここで不活性気体としては、例えば窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等が挙げられる。また、還元性気体としては、例えば水素ガス、アンモニアガス等を挙げることができる。また本発明の化学的気相成長方法は、酸化性気体の共存下で実施することも可能である。ここで、酸化性気体としては、例えば酸素、一酸化炭素、亜酸化窒素等を挙げることができる。

特に、成膜したルテニウム膜中の不純物の量を低減させる目的から、これら還元性気体を共存させることが好ましい。還元性気体を共存させる場合、雰囲気中の還元性気体の割合は、１～１００モル％であることが好ましく、３～１００モル％であることがより好ましい。

雰囲気中の酸化性気体の割合は、１０モル％以下であることが好ましく、１モル％以下であることがより好ましく、０．１モル％以下であることが特

に好ましい。

[0030] 本発明の化学的気相成長方法は、加圧下、常圧下および減圧下のいずれの条件でも実施することができる。中でも、常圧下又は減圧下で実施することが好ましく、15,000 Pa以下の圧力下で実施することがさらに好ましい。

[0031] (b) 塗布による方法

この方法は、基体上に上記ルテニウム膜形成用材料を塗布し、次いで熱処理及び／又は光処理して、基体上で上記一般式(1)で表わされる化合物をルテニウム膜に変換することにより、ルテニウム膜を形成するものである。

[0032] 上記のような基体上に、上述のルテニウム膜形成用材料を塗布するに際しては、例えばスピコート法、ロールコート法、カーテンコート法、ディップコート法、スプレー法、液滴吐出法等の適宜の方法を用いることができる。これらの塗布工程では、基体上の形状、大きさ等により、基体の隅々にまでルテニウム膜形成用材料が行き亘るような塗布条件が採用される。例えば塗布法としてスピコート法を採用する場合、スピナーの回転数は、好ましくは300～2,500 rpm、より好ましくは500～2,000 rpmである。

上記塗布工程の後、塗布したルテニウム膜形成用材料中に含有される溶媒等の低沸点成分を除去するために、加熱処理を行ってもよい。加熱する温度及び時間は、使用する溶媒の種類、沸点(蒸気圧)等により異なるが、好ましくは、100～350℃で5～90分間、より好ましくは、100～250℃で10～60分間である。このとき、系全体を減圧にすることで、溶媒の除去をより低温で行うこともできる。

[0033] 次いで、上記の如くして形成された塗膜を、熱処理及び／又は光処理することによって、基体上にルテニウム膜が形成される。

上記熱処理の温度は、好ましくは100～800℃であり、より好ましくは150～600℃であり、更に好ましくは300～500℃である。熱処理時間は、好ましくは30秒～120分であり、より好ましくは1～90分

、更に好ましくは10～60分である。

上記光照射に用いる光源としては、例えば水銀ランプ、重水素ランプ、希ガスの放電光、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、希ガスハロゲンエキシマレーザー等を挙げることができる。上記水銀ランプとしては、例えば低圧水銀ランプ又は高圧水銀ランプを挙げることができる。上記希ガスの放電光に用いる希ガスとしては、例えばアルゴン、クリプトン、キセノン等を挙げることができる。上記希ガスハロゲンエキシマレーザーに使用する希ガスハロゲンとしては、例えばXeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArCl等を挙げることができる。

これらの光源の出力は、好ましくは10～5,000Wであり、より好ましくは100～1,000Wである。これらの光源の波長は、特に限定されないが、好ましくは170nm～600nmである。また、形成されるルテニウム膜の膜質の点で、レーザー光の使用が特に好ましい。また、より良好なルテニウム膜を形成する目的で、酸化性ガス雰囲気下でプラズマ酸化させることもできる。このときのプラズマ酸化の酸化条件としては、例えばRF電力を20～100Wとし、導入ガスとして酸素ガスを90～100%とし、残りをアルゴンガスとし、導入ガスの導入圧を0.05～0.2Torrとし、プラズマ酸化時間を10～240秒とすることができる。

[0034] この塗布工程及び熱処理及び／又は光処理工程中の雰囲気は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスからなるのが好ましい。さらに必要に応じて水素、アンモニアなどの還元性ガスを混入してもよい。

[0035] 上記熱処理及び光処理（光照射）は、どちらか一方のみを行ってもよく、熱処理と光処理の双方を行ってもよい。熱処理と光処理の双方を行う場合には、その順番の前後は問わず、熱処理と光処理を同時に行ってもよい。これらのうち、熱処理のみを行うか、熱処理と光処理の双方を行うことが好ましい。また、より良好なルテニウム膜を形成する目的で、上記熱処理及び／又は光処理工程とは別にプラズマ酸化を実施してもよい。

[0036] 本発明のルテニウム膜形成用材料は、空気中の保存に対して酸化等の劣化

が生じにくく、保存安定性に優れる。例えば、本発明のルテニウム膜形成用材料を市販の実験用の密閉容器に入れて冷暗所に保持する場合、特に容器内の雰囲気の不活性雰囲気にしなくても、15日間程度、該材料の劣化は生じない。

上記の如くして得られたルテニウム膜は、純度および電気伝導性が高く、例えば、配線電極のバリア膜、メッキ成長膜、キャパシタ電極等に好適に使用することができる。

実施例

[0037] 以下、実施例によって、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0038] [合成例1] 1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロールの合成

窒素置換した3つ口フラスコにマグネシウム5.10g、クロロジメチルシラン19.86g、テトラヒドロフラン15mLを入れ、1, 2-ジブロモベンゼン12mLとテトラヒドロフラン100mLの溶液を1時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後、1時間加熱還流した。溶液を室温まで冷却した後に濾過及び蒸留(10 Torr, 93°C)を行い、無色透明液体の1, 2-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン6.73gを得た。この1, 2-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン2.91gとドデカルボニル三ルテニウム(0)3.20g、ヘキサン80mLを窒素置換した3つ口フラスコに入れ、9時間加熱還流を行った。還流終了後、濾過を行い、減圧下で濃縮及び乾燥し、下記式(5)で表される1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロール6.04gを黒赤褐色液体として得た。収率は35質量%であった。

[0039] [合成例2] 1, 1, 3, 3-テトラクロロ-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロールの

合成

窒素置換した3つ口フラスコにマグネシウム5.10 g、トリクロロシラン28.44 g、テトラヒドロフラン15 mLを入れ、1,2-ジブロモベンゼン12 mLとテトラヒドロフラン100 mLの溶液を1時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後、1時間加熱還流した。溶液を室温まで冷却した後に濾過及び蒸留(10 Torr, 93°C)を行い、無色透明液体の1,2-ビス(ジクロロシリル)ベンゼン11.32 gを得た。この1,2-ビス(ジクロロシリル)ベンゼン4.14 gとドデカカルボニル三ルテニウム(O)3.20 g、ヘキサン80 mLを窒素置換した3つ口フラスコに入れ、9時間加熱還流を行った。還流終了後、濾過を行い、減圧下で濃縮及び乾燥し、下記式(6)で表される1,1,3,3-テトラクロロ-2,2,2,2-テトラカルボニル-1,3-ジヒドロベンゾ[d][2,1,3]ルテナジシロール7.37 gを黒赤褐色液体として得た。収率は41質量%であった。

[0040] [合成例3] 1,1,3,3-テトラキストリフルオロメチル-2,2,2,2-テトラカルボニル-1,3-ジヒドロベンゾ[d][2,1,3]ルテナジシロールの合成

窒素置換した3つ口フラスコにマグネシウム5.10 g、クロロビス(トリフルオロメチル)シラン42.53 g、テトラヒドロフラン15 mLを入れ、1,2-ジブロモベンゼン12 mLとテトラヒドロフラン100 mLの溶液を1時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後、1時間加熱還流した。溶液を室温まで冷却した後に濾過及び蒸留(10 Torr, 93°C)を行い、無色透明液体の1,2-ビス(ビストリフルオロメチルシリル)ベンゼン19.28 gを得た。この1,2-ビス(ビストリフルオロメチルシリル)ベンゼン6.15 gとドデカカルボニル三ルテニウム(O)3.20 g、ヘキサン80 mLを窒素置換した3つ口フラスコに入れ、9時間加熱還流を行った。還流終了後、濾過を行い、減圧下で濃縮及び乾燥し、下記式(7)で表される1,1,3,3-テトラキストリフルオロメチル-2,2,2,2-

2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロール9. 38 gを黒赤色液体として得た。収率は47質量%であった。

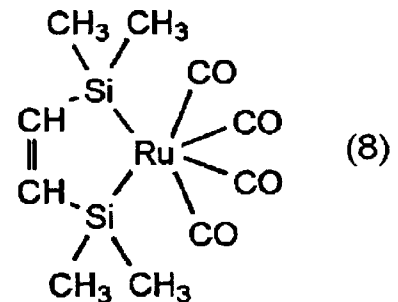
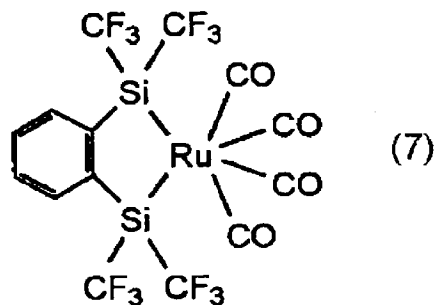
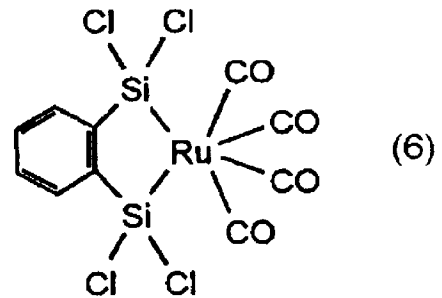
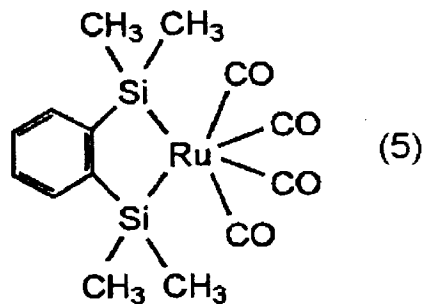
[0041] [合成例4] 1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-2, 1, 3-ジシラルテノレンの合成

窒素置換した3つ口フラスコにマグネシウム5. 10 g、クロロジメチルシラン19. 86 g、テトラヒドロフラン15 mLを入れ、1, 2-ジブromoエチレン18. 59 gとテトラヒドロフラン100 mLの溶液を1時間掛けてゆっくりと滴下した。滴下終了後、1時間加熱還流した。溶液を室温まで冷却した後に濾過及び蒸留(10 Torr, 93°C)を行い、無色透明液体の1, 2-ビス(ジメチルシリル)エチレン4. 48 gを得た。

この1, 2-ビス(ジメチルシリル)エチレン2. 17 gとドデカカルボニル三ルテニウム(0) 3. 20 g、ヘキサン80 mLを窒素置換した3つ口フラスコに入れ、9時間加熱還流を行った。還流終了後、濾過を行い、減圧下で濃縮及び乾燥し、下記式(8)で表される1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-2, 1, 3-ジシラルテノレン5. 39 gを黒黄褐色液体として得た。収率は31質量%であった。

[0042]

[化6]



[0043] 以下の実施例において、比抵抗は、ナプソン社製の探針抵抗率測定器（形式：RT-80/RG-80）により測定した。膜厚及び膜密度は、フィリップス社製の斜入射X線分析装置（形式：X'Pert MRD）により測定した。ESCAスペクトルは、日本電子社製の装置（形式：JPS80）にて測定した。また密着性の評価は、JIS K-5400に準拠して基盤目テープ法によった。

[0044] [実施例1]

（1）ルテニウム膜の形成

合成例1にて得られた1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロール0.05 gを窒素ガス中で石英製のボート型容器に計り取り、石英製反応容器にセットした。反応容器内の気流の下流方向側の近傍に熱酸化膜付きシリコンウエハを置き、室温下で反応容器内に窒素ガスを300 mL／分の流量にて20分間流した。その後、反応容器中に窒素ガスを100 mL／

分の流量で流し、さらに系内を13 Paにし、反応容器を200℃で15分間加熱した。ボート型容器からミストが発生し、近傍に設置した石英基板に堆積物が見られた。ミストの発生が終了した後、減圧を止め、窒素ガスを系に入れて圧力を戻し、次いで101.3 kPaで窒素ガスを200 ml/分の流量で流し、反応容器の温度を400℃に上昇させ、そのまま1時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。この膜の膜厚は400 Åであった。

この膜のESCAスペクトルを測定したところ、Ru_{3d}軌道に帰属されるピークが280 eVと284 eVに観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず、金属ルテニウムであることが分かった。また、このルテニウム膜について、4端子法で抵抗率を測定したところ、82 μΩ cmであった。この膜の膜密度は11.8 g/cm³であった。ここで形成されたルテニウム膜について、基板との密着性を基盤目テープ法によって評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。結果を表1に示す。なお、表1中、基板との密着性が良好な場合を「○」、不良の場合を「×」とした。

[0045] (2) 保存安定性の試験

保存安定性の確認として、空気に対する劣化性検討を加熱加速テストにて実施した。1, 1, 3, 3-テトラメチルー2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロール1 gを50 mL容量の石英製三口フラスコに入れ、容器全体を50℃に加熱し、その後、常圧下で空気を3 L/分の流量で3時間流通させた。外観上、1, 1, 3, 3-テトラメチルー2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロールの変化は無かった。その後、容器を室温に戻し、乾燥窒素ガスで容器内を置換してから、上記(1)と同様の要領で成膜を実施したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。この膜の膜厚は400 Åであった。

この膜のESCAスペクトルを測定したところ、Ru_{3d}軌道に帰属される

ピークが280 eVと284 eVに観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず、金属ルテニウムであることが分かった。また、このルテニウム膜について、4端子法で抵抗率を測定したところ、 $82 \mu\Omega \text{ cm}$ であった。この膜の膜密度は 11.8 g/cm^3 であった。ここで形成されたルテニウム膜について、基板との密着性を基盤目テープ法によって評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られず、空気曝露加熱テストによるルテニウム金属膜質の劣化は観察されなかった。結果を表1に示す。

[0046] [実施例2]

(1) ルテニウム膜の形成

1, 1, 3, 3-テトラメチルー2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロール0.05 gの代わりに合成例2にて得られた1, 1, 3, 3-テトラクロロ-2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロール0.05 gを用いる以外は実施例1と同様にして、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。得られた金属ルテニウムの各種物性について、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0047] (2) 保存安定性の試験

保存安定性の確認として、空気に対する劣化性検討を加熱加速テストにて実施した。1, 1, 3, 3-テトラクロロ-2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロール1 gを50 mL容量の石英製の三口フラスコに入れ、容器全体を50°Cに加熱し、その後、常圧下で空気を3 L/分の流量で3時間流通させた。外観上、1, 1, 3, 3-テトラクロロ-2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロールの変化は無かった。その後、容器を室温に戻し、乾燥窒素ガスで容器内を置換してから、上記(1)と同様の要領で成膜を実施したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。得られた金属ルテニウムの各種物性について、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0048] [実施例 3]

(1) ルテニウム膜の形成

1, 1, 3, 3-テトラメチルー2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロール0.05 gの代わりに合成例3にて得られた1, 1, 3, 3-テトラキストリフルオロメチルー2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロール0.05 gを用いる以外は実施例1と同様にして、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。得られた金属ルテニウムの各種物性について、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0049] (2) 保存安定性の試験

保存安定性の確認として、空気に対する劣化性検討を加熱加速テストにて実施した。1, 1, 3, 3-テトラキストリフルオロメチルー2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロール1 gを50 mL容量の石英製の三口フラスコに入れ、容器全体を50℃に加熱し、その後、常圧下で空気を3 L/分の流量で3時間流通させた。外観上、1, 1, 3, 3-テトラキストリフルオロメチルー2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロールの変化は無かった。その後、容器を室温に戻し、乾燥窒素ガスで容器内を置換してから、上記(1)と同様にして成膜したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。得られた金属ルテニウムの各種物性について、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0050] [実施例 4]

(1) ルテニウム膜の形成

1, 1, 3, 3-テトラメチルー2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロール0.05 gの代わりに合成例4にて得られた1, 1, 3, 3-テトラメチルー2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー2, 1, 3-ジシラルテノレン0.05 gを用いる以外は実施例1と同様にして、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。得

られた金属ルテニウムの各種物性について、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 に示す。

[0051] (2) 保存安定性の試験

保存安定性の確認として、空気に対する劣化性検討を加熱加速テストにて実施した。1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-2, 1, 3-ジシラルテノレン 1 g を 50 mL 容量の石英製三口フラスコに入れ、容器全体を 50℃ に加熱し、その後常圧下で空気を 3 L/分の流量で 3 時間流通させた。外観上、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-2, 1, 3-ジシラルテノレンの変化は無かった。その後、容器を室温に戻し、乾燥窒素で容器内を置換してから、上記 (1) と同様にして成膜したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。得られた金属ルテニウムの各種物性について、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 に示す。

[0052] [実施例 5]

(1) ルテニウム膜の形成

実験は乾燥窒素雰囲気中でコントロールされたグローブボックス内にて実施した。合成例 1 にて得られた 1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ [d] [2, 1, 3] ルテナジシロール 1.00 g に、乾燥したトルエンを加えて、全量を 2.00 g として、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ [d] [2, 1, 3] ルテナジシロールを 33 質量%含有する金属ルテニウム膜形成用組成物を調製した。

シリコン基板をスピコーターに装着し、上記方法により調製した 1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ [d] [2, 1, 3] ルテナジシロールを 33 質量%含有する金属ルテニウム膜形成用組成物を 2 mL 滴下し、回転数 500 rpm で 10 秒間スピンを行なった。この基板を 150℃ のホットプレート上で 10 分間加熱した。その後、更に 350℃ で 30 分間加熱したところ、基板表面は

、金属光沢を有する膜で覆われた。この膜の膜厚は143 Åであった。この膜のESCAスペクトルを測定したところ、Ru_{3d}軌道に帰属されるピークが280 eVと284 eVに観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず、金属ルテニウムであることが分かった。得られた金属ルテニウムの各種物性について、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0053] (2) 保存安定性の試験

保存安定性の確認として、熱に対する劣化性試験を実施した。乾燥窒素雰囲気下の室温下のグローブボックス内にて、100 mL容量の耐圧ステンレス製容器内に1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロールを1 g収容して密栓した。その後、恒温槽で容器全体を80℃に加熱し、1ヶ月保管した。その後、容器を室温に戻し、乾燥窒素ガスで容器内を置換してから開栓したところ、外観上、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロールの変化は観測されなかった。更に、上記(1)と同様にして成膜したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。この膜の膜厚は140 Åであった。

この膜のESCAスペクトルを測定したところ、Ru_{3d}軌道に帰属されるピークが280 eVと284 eVに観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず、金属ルテニウムであることが分かった。得られた金属ルテニウムの各種物性について、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0054] [実施例6]

(1) ルテニウム膜の形成

合成例2にて得られた1, 1, 3, 3-テトラクロロ-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロール1.00 gに、乾燥したトルエンを加えて、全量を4.00 gとして、1, 1, 3, 3-テトラクロロ-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル

ー 1, 3-ジヒドロベンゾ [d] [2, 1, 3] ルテナジシロールを 2.5 質量%含有する金属ルテニウム膜形成用組成物を調製した。

1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ [d] [2, 1, 3] ルテナジシロールを 3.3 質量%含有する金属ルテニウム膜形成用組成物の代わりに上記方法により調製した 1, 1, 3, 3-テトラクロロ-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ [d] [2, 1, 3] ルテナジシロールを 2.5 質量%含有する金属ルテニウム膜形成用組成物を用いた以外は実施例 5 の (1) と同様にして、膜を形成した。その結果、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。得られた金属ルテニウムの各種物性について、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 に示す。

[0055] (2) 保存安定性の試験

保存安定性の確認として、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ [d] [2, 1, 3] ルテナジシロールの代わりに合成例 2 にて得られた 1, 1, 3, 3-テトラクロロ-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ [d] [2, 1, 3] ルテナジシロールを用いた以外は実施例 5 の (2) と同様にして、熱に対する劣化試験を実施した。外観上、1, 1, 3, 3-テトラクロロ-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ [d] [2, 1, 3] ルテナジシロールの変化は観測されなかった。更に、上記 (1) と同様にして成膜したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。得られた金属ルテニウムの各種物性について、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 に示す。

[0056] [実施例 7]

(1) ルテニウム膜の形成

合成例 3 にて得られた 1, 1, 3, 3-テトラキストリフルオロメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ [d] [2, 1, 3] ルテナジシロール 1.00 g に、乾燥したエチレングリコールジ

エチルエーテルを加えて、全量を5.00gとして、1, 1, 3, 3-テトラキストリフルオロメチルー2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロールを20質量%含有する金属ルテニウム膜形成用組成物を調製した。

1, 1, 3, 3-テトラメチルー2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロールを33質量%含有する金属ルテニウム膜形成用組成物の代わりに上記方法により調製した1, 1, 3, 3-テトラキストリフルオロメチルー2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロールを20質量%含有する金属ルテニウム膜形成用組成物を用いた以外は実施例5の(1)と同様にして、膜を形成した。その結果、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。得られた金属ルテニウムの各種物性について、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0057] (2) 保存安定性の試験

保存安定性の確認として、1, 1, 3, 3-テトラメチルー2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロールの代わりに合成例3にて得られた1, 1, 3, 3-テトラキストリフルオロメチルー2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロールを用いた以外は実施例5の(2)と同様にして、熱に対する劣化試験を実施した。外観上、1, 1, 3, 3-テトラキストリフルオロメチルー2, 2, 2, 2-テトラカルボニルー1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロールの変化は観測されなかった。上記(1)と同様にして成膜したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。得られた金属ルテニウムの各種物性について、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

[0058] [実施例8]

(1) ルテニウム膜の形成

合成例4にて得られた1, 1, 3, 3-テトラメチルー2, 2, 2, 2-

テトラカルボニル-2, 1, 3-ジシラルテノレン 1.00 g に、乾燥した n-ブタノールを加えて、全量を 2.50 g として、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-2, 1, 3-ジシラルテノレンを 40 質量%含有する金属ルテニウム膜形成用組成物を調製した。

1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロールを 33 質量%含有する金属ルテニウム膜形成用組成物の代わりに上記方法により調製した 1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-2, 1, 3-ジシラルテノレンを 40 質量%含有する金属ルテニウム膜形成用組成物を用いた以外は実施例 5 の (1) と同様にして、膜を形成した。その結果、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。得られた金属ルテニウムの各種物性について、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 に示す。

[0059] (2) 保存安定性の試験

保存安定性の確認として、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-1, 3-ジヒドロベンゾ[d][2, 1, 3]ルテナジシロールの代わりに合成例 4 にて得られた 1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-2, 1, 3-ジシラルテノレンを用いた以外は実施例 5 の (2) と同様にして、熱に対する劣化試験を実施した。外観上、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2, 2, 2, 2-テトラカルボニル-2, 1, 3-ジシラルテノレンの変化は観測されなかった。上記 (1) と同様にして成膜したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。得られた金属ルテニウムの各種物性について、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 に示す。

[0060] [比較例 1]

(1) ルテニウム膜の形成

市販のビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム 0.01 g を窒素ガス中で石英製ボート型容器に量計り取り、石英製反応容器にセットした。反応容器内の気流の下流の方向側の近傍に石英基板を置き、室温下で反応容

器内に酸素・窒素混合ガス（酸素含量：5体積%）を250mL／分の流量にて60分間流した。その後反応容器中に酸素・窒素混合ガス（酸素含量：5体積%）を20mL／分の流量で流し、さらに系内を110Paにし、反応容器を350℃に30分間加熱した。ボート型容器からミストが発生し、近傍に設置した石英基板に堆積物が見られた。ミストの発生が終了した後、減圧を止め、窒素ガスを系に入れて圧力を戻し、次いで101.3kPaで窒素ガスを200mL／分の流量で流し、そのまま1時間保持したところ、基板上に金属光沢を有する膜が得られた。この膜の膜厚は850Åであった。

この膜のESCAスペクトルを測定したところ、Ru_{3d}軌道に帰属されるピークが280eVと284eVに観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず、金属ルテニウムであることが判った。このルテニウム膜につき、4端子法で抵抗率を測定したところ、25μΩcmであった。また、この膜の膜密度は12.1g／cm³であった。ここで形成されたルテニウム膜につき、基板との密着性を基盤目テープ法によって評価したところ、基板とルテニウム膜との剥離は全く見られなかった。

[0061] （2）保存安定性の試験

市販のビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムに対し、実施例1の（2）と同様に空気に対する劣化性検討としての加熱加速テストを実施した。ビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム1gを50mL容量の石英製三口フラスコに入れ、容器全体を50℃に加熱し、その後、常圧下で空気を3L／分の流量で3時間流通させた。これにより、本来は薄黄色透明液体状であるビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムの外観は、黄色不透明の液体状に変化した。その後、容器を室温に戻し、乾燥窒素ガスで容器内を置換してから、上記（1）と同様にして成膜したところ、基板上にやや黒ずんだ金属光沢を有する膜が得られた。この膜の膜厚は300Åであった。

この膜のESCAスペクトルを測定したところ、Ru_{3d}軌道に帰属される

ピークが280 eVと284 eVに観察され、他の元素に由来するピークは全く観察されず、金属ルテニウムであることが分かった。また、このルテニウム膜につき、4端子法で抵抗率を測定したところ、 $78 \mu\Omega \text{ cm}$ と低い導電率しか示さなかった。この膜の膜密度は 12.1 g/cm^3 であった。ここで形成されたルテニウム膜につき、基板との密着性を基盤目テープ法によって評価したところ、100個の基盤目ルテニウム膜のうち80個のルテニウム膜が剥離し、ルテニウム膜質が著しく低下した。このように、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムは、空気曝露加熱テストにより成膜されたルテニウム金属膜質が劣化した。

[0062] [表1]

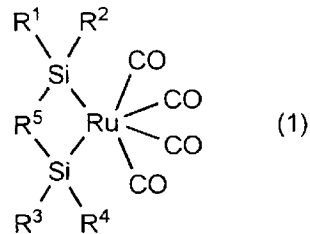
	保管温度と期間	保存安定性	膜厚(Å)	抵抗率($\mu\Omega$)	膜密度(g/cm^3)	密着性
実施例1	—	—	400	82	11.8	○
	50°C 3時間	変化なし	400	82	11.8	○
実施例2	—	—	380	78	11.8	○
	50°C 3時間	変化なし	380	78	11.8	○
実施例3	—	—	480	50	12.0	○
	50°C 3時間	変化なし	480	50	12.0	○
実施例4	—	—	420	38	12.0	○
	50°C 3時間	変化なし	420	38	12.0	○
実施例5	—	—	143	132	9.9	○
	50°C 3時間	変化なし	140	142	10.3	○
実施例6	—	—	130	155	10.7	○
	50°C 3時間	変化なし	133	150	10.5	○
実施例7	—	—	121	88	10.7	○
	50°C 3時間	変化なし	122	86	10.8	○
実施例8	—	—	166	61	10.8	○
	50°C 3時間	変化なし	170	64	10.6	○
比較例1	—	—	850	25	12.1	○
	50°C 3時間	やや黒ずむ	300	78	12.1	×

[0063] 表1から、本発明のルテニウム膜形成用材料（実施例1～8）は、空気中の保存に対して酸化等の劣化が生じにくく、保存安定性に優れていることがわかる。また、本発明のルテニウム膜形成用材料を用いて形成されたルテニウム膜は、基体に対して優れた密着性を有することがわかる。一方、本発明に該当しないルテニウム膜形成用材料（比較例1）は、保存安定性、及び保存後の密着性が劣ることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 下記の一般式（１）で表される化合物を含有するルテニウム膜形成用材料。

[化1]



（一般式（１）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１０の炭化水素基、または炭素数１～１０のハロゲン化炭化水素基であり、 R^5 は、炭素数１～１２の２価の炭化水素基、または炭素数１～１２の２価のハロゲン化炭化水素基である。）

[請求項2] 化学気相成長法用である、請求項１に記載のルテニウム膜形成用材料。

[請求項3] 請求項１又は２に記載のルテニウム膜形成用材料を用いる、ルテニウム膜形成方法。

[請求項4] 請求項２に記載のルテニウム膜形成用材料を、基体上に供給するルテニウム膜形成用材料供給工程と、該ルテニウム膜形成用材料を加熱分解して、上記基体上にルテニウム膜を形成させる膜形成工程とを含む、ルテニウム膜形成方法。

[請求項5] 上記膜形成工程における加熱分解の温度が１００℃～８００℃である、請求項４に記載のルテニウム膜形成方法。

[請求項6] 上記膜形成工程における加熱分解を不活性気体または還元性気体中で行う、請求項４又は５に記載のルテニウム膜形成方法。

[請求項7] 請求項１に記載のルテニウム膜形成用材料を、基体上に塗布し、次いで熱処理及び／又は光処理して、上記基体上にルテニウム膜を形成させる膜形成工程を含む、ルテニウム膜形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069930

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/06 (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)

C23C16/06-16/20

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
Y	JP 2002-212112 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 31 July 2002 (31.07.2002), claims; paragraphs [0001], [0026] to [0031] (Family: none)	1-7
Y	JP 2002-523634 A (Micron Technology, Inc.), 30 July 2002 (30.07.2002), claims & US 6063705 A & US 2002/0053299 A1 & US 2003/0092262 A1 & US 2003/0154880 A1 & WO 2000/012776 A1	1-7

☒ 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 February, 2011 (04.02.11)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2011 (15.02.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069930

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 2003-526009 A (Micron Technology, Inc.), 02 September 2003 (02.09.2003), claims & US 2002/0013052 A1 & EP 1261754 A2 & WO 2001/066819 A2	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C16/06 (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. C23C16/06-16/20

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
Y	JP 2002-212112 A (田中貴金属工業株式会社) 2002.07.31, 特許請求の範囲, [0001], [0026]-[0031] (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2002-523634 A (マイクロン テクノロジー インコーポレイテッド) 2002.07.30, 特許請求の範囲 & US 6063705 A & US 2002/0053299 A1 & US 2003/0092262 A1 & US 2003/0154880 A1 & WO 2000/012776 A1	1-7
A	JP 2003-526009 A (マイクロン テクノロジー インコーポレイテッド)	1-7

☒ 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 . 0 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 2 . 2 0 1 1

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)

村守 宏文

4 G

9 7 2 9

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
	ッド) 2003.09.02, 特許請求の範囲 & US 2002/0013052 A1 & EP 1261754 A2 & WO 2001/066819 A2	