

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4512248号  
(P4512248)

(45) 発行日 平成22年7月28日(2010.7.28)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C O 7 F</b> 17/02	<b>(2006.01)</b>	C O 7 F	17/02
C O 7 F 15/00	(2006.01)	C O 7 F	15/00 A
C 2 3 C 16/18	(2006.01)	C 2 3 C	16/18

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-292288 (P2000-292288)	(73) 特許権者	509352945
(22) 出願日	平成12年9月26日(2000.9.26)		田中貴金属工業株式会社
(65) 公開番号	特開2002-105091 (P2002-105091A)		東京都千代田区丸の内2丁目7番3号
(43) 公開日	平成14年4月10日(2002.4.10)	(74) 代理人	110000268
審査請求日	平成19年3月9日(2007.3.9)		特許業務法人田中・岡崎アンドアソシエイツ
		(72) 発明者	岡本 浩治
			神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社技術開発センター内
		(72) 発明者	谷内 淳一
			神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社技術開発センター内
		(72) 発明者	鈴木 弘章
			神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社技術開発センター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビス (アルキルシクロペンタジエニル) ルテニウムの製造方法及びその方法により製造されるビス (アルキルシクロペンタジエニル) ルテニウム並びにルテニウム薄膜又はルテニウム化合物薄

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

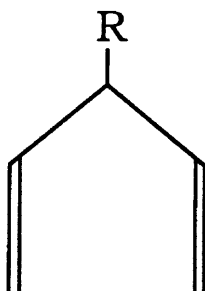
化1で示されるルテニウム化合物と、化2で示されるアルキルシクロペンタジエンとを有機溶媒中で反応させてなる、化3で示されるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法。

【化1】

R u X

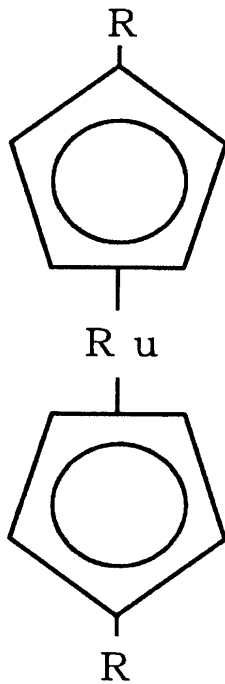
(式中、Xは塩素を有しない陰イオンを示す。)

【化2】



(式中、Rは、アルキル基を示す。)

【化3】



10

20

(式中のRの意義は上記と同様である。)

【請求項2】

ルテニウム化合物として、硝酸ルテニウム、硫酸ルテニウム、酢酸ルテニウムのいずれかを反応させる請求項1記載のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法。

【請求項3】

有機溶媒としてアルコール溶媒を用いる請求項1又は請求項2記載のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法。

【請求項4】

反応系に還元剤として亜鉛を共存させて反応させる請求項1～請求項3記載のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法。

【請求項5】

反応温度を $-80 \sim 0$ とする請求項1～請求項4記載のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化学気相蒸着法によりルテニウム又はルテニウム酸化物薄膜を製造するための有機金属化合物であるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法に関する。また、この方法により製造されるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウム及びこのビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムを用いたルテニウム又はルテニウム化合物薄膜の製造方法に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

近年、DRAM(Dynamic RAM)等の半導体デバイスの薄膜電極材料としてルテニウム又はルテニウム酸化物薄膜の適用が検討されている。これは、これらの材料は比抵抗が低く、電極としたときに優れた電気的特性を有することによるものであり、上記DRAMにおいてはキャパシタの蓄積電極用の材料としての利用が検討されており、その高密度化に大きく寄与できるものと考えられている。そして、ルテニウム薄膜は、今後、薄

50

膜電極の中心材料の一つになるものと注目されている。

【0003】

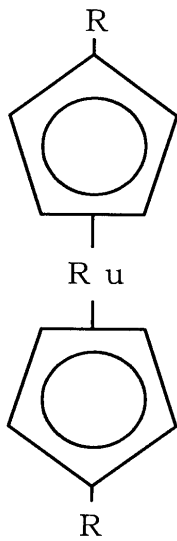
ルテニウム又はルテニウム薄膜の製造方法としては、スパッタリング法その他、化学気相蒸着法（Chemical Vapor Deposition法：以下CVD法という。）が用いられることが多い。これは、CVD法は、均一な薄膜を製造し易く、特に、ステップカバレッジ（段差被覆能）がスパッタリング法に比べて優れているからである。そのため、CVD法は、近年の回路、電子部材に対するより一層の高密度化に対応できる、今後の薄膜電極製造プロセスの主流になるものと考えられている。

【0004】

ここで、CVD法によるルテニウム膜及びルテニウム酸化物膜の原料物質としては、次式で示されるビス（アルキルシクロペンタジエニル）ルテニウムの使用が近年検討されている。このビス（アルキルシクロペンタジエニル）ルテニウムは、ビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム（通称：ルテノセン）の2つのシクロペンタジエン環の水素をアルキル基で置換したものである。このビス（アルキルシクロペンタジエニル）ルテニウムは、低融点で常温で液体であることから取り扱いが容易であり、また、蒸気圧が高いため薄膜の製造効率に優れることからCVD原料として適格であるとされている。

【0005】

【化4】



（式中、Rは、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基を示す。）

【0006】

そして、ビス（アルキルシクロペンタジエニル）ルテニウムの製造方法としては、3塩化ルテニウム（ $RuCl_3$ ）と、次式で示されるアルキルシクロペンタジエンとをアルコール溶媒中で亜鉛粉と共に還元反応させる方法が知られている（この製造方法の詳細については、特開平11-35589号公報参照。）。

【0007】

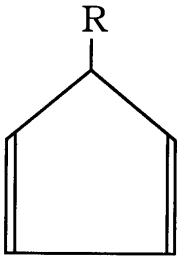
【化5】

10

20

30

40



(式中Rは、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基を示す。)

10

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この公知の方法で製造されたビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムを用いてCVD法にてルテニウム薄膜を製造した場合、薄膜の純度には問題はないものの、そのモルホロジー、特に表面粗さが不十分な薄膜が得られることがある。この表面粗さの値は、ナノメートルオーダーときわめて微小な値ではあるが、薄膜電極としての適用を考慮すれば影響を及ぼし得る範囲内にある。とりわけ、近年の半導体デバイスの高性能化への要求はとどまることがなく、DRAMにおいては、その容量をMbitサイズからGbitサイズへとアップさせることを目指した研究がなされているが、この目標達成のためには、デバイスの高密度化は避けることができない。したがって、薄膜電極のモルホロジーにも極めて高精度のものが望まれる。

20

【0009】

本発明は、以上のような背景の下になされたものであり、高純度であり、且つ、モルホロジーが良好なルテニウム又はルテニウム薄膜を製造可能なビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、従来の製造方法により製造されたビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムについて、モルホロジーが不良な薄膜が形成される原因について調査検討を行った。その結果、上記従来の製造方法により製造されたビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウム中には極微量ではあるが、ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムが空気と接触することにより酸化し、その置換基であるアルキル基部分に酸素が導入されカルボキシル基、アルコール基、ケトン基等となった有機ルテニウム化合物が存在していることが判明した。

30

【0011】

本発明者によれば、このようなビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの酸化物は、融点及び沸点がビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムよりも高く蒸気圧が低い上に安定性も高く容易に分解されない。そのため、これらが混入するビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムを用いて薄膜製造を行った場合、薄膜形成機構に影響を及ぼしこれにより薄膜のモルホロジーが悪化するものと考えられる。

40

【0012】

ところで、上述のように、ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウム自体も比較的安定性の高い有機化合物であり、わずかに空気と接触した程度では容易に酸化されることはないものと考えられることから、上記検討結果はこの従来知られているビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの特性と符号しないといえる。そこで、本発明者らは従来のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法と、製造物の酸化との関係について更に検討を行ったところ、従来の製造方法においては原料として使用される塩化ルテニウム由来の塩素が、製造されたビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムに混入しており、この塩素が酸化触媒として作用し、これによりビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの酸化が促進されていることがわかった。

50

## 【 0 0 1 3 】

そして、以上の検討結果から、本発明者は、モルホロジーの良好な薄膜を形成することのできるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムを得るためには、その酸化を促進する塩素の混入を防止する必要があるとして本発明を想到相当するに至った。

## 【 0 0 1 4 】

即ち、本願請求項 1 記載の発明は、化 6 で示されるルテニウム化合物と、化 7 で示されるアルキルシクロペンタジエンとを有機溶媒中で反応させてなる、化 8 で示されるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法である。

## 【 0 0 1 5 】

## 【化 6】

10

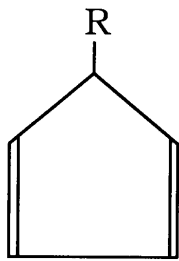
R u X

(式中、Xは塩素を有しない陰イオンを示す。)

## 【 0 0 1 6 】

## 【化 7】

20

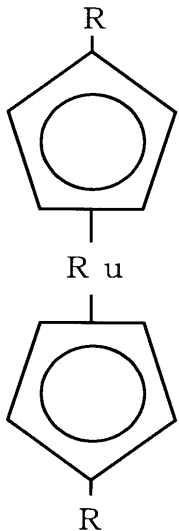


(式中、Rは、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基を示す。)

## 【 0 0 1 7 】

## 【化 8】

30



40

(式中、Rの意義は上記と同様である。)

## 【 0 0 1 8 】

50

本発明は、従来の製造方法において用いられていた塩化ルテニウムに替えて、塩素を含有しないルテニウム化合物とアルキルシクロペンタジエンとを反応させるものである。本発明によれば、反応系に塩素が存在しないことから、塩素フリーのビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムを製造することができる。そして、ここでの原料となるルテニウム化合物としては、陰イオン成分に塩素が含有していないものとなる。この陰イオン成分に塩素が含有していないルテニウム化合物として好ましいものとしては、硝酸ルテニウム、硫酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、トリニトラトニトロシルジアクアルテニウム、ホルマトジカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルテニウム、トリス(アセチルアセトナト)ルテニウム等といったルテニウム化合物が挙げられる。これらルテニウム化合物の中で特に好ましいルテニウム化合物としては、請求項2記載のように、硝酸ルテニウム、硫酸ルテニウム、酢酸ルテニウムである。これらの化合物は、比較的入手が容易であり、取り扱いも容易だからである。

【0019】

また、請求項1の記載にあるように、ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造反応は有機溶媒中で行なうものとする。ルテニウム化合物と反応するアルキルシクロペンタジエンは水に不溶であり、ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムへの反応効率を良好なものとするには有機溶媒で各原料を溶解させた状態で反応させた方がよいからである。また、ここでの有機溶媒としては、アルコールを適用するのが好ましい。アルコールは有機溶媒の中でも入手が容易である他、取り扱い性が良く爆発のおそれもないことから、ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの工業的生産に用いるのに適している。

【0020】

そして、本発明に係るビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法においては、ルテニウム化合物とアルキルシクロペンタジエンとの反応を確実に進行させるために反応系中に還元剤として亜鉛を添加するのが好ましい。ここで添加する亜鉛は粉末状のものが好ましい。

【0021】

更に、このビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの生成反応は、 $-80 \sim 0$  の範囲に冷却して行なうことが好ましい。 $0$  以上では、目的とするビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの生成反応に加えて副反応が生じ、ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの収率が低下するからである。また、 $-80$  以下では、反応の進行が遅延し、生産効率が低下することとなるからである。

【0022】

尚、本発明においては、ルテニウム化合物、アルキルシクロペンタジエン、場合によっては亜鉛を有機溶媒に混合して反応させることとなるが、その混合の順番については特に限定されるものではなく、ルテニウム化合物とアルキルシクロペンタジエンとをアルコールに溶解させた後に亜鉛を添加しても良い。この場合、後に添加する亜鉛は分割して添加するのが好ましい。一度に全量の亜鉛を添加すると反応が一気に進行してしまい、反応系が過熱し同時に副反応が生じ易くなりビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの純度が悪化することとなるからである。

【0023】

これに対し、アルキルシクロペンタジエンと亜鉛とをアルコールに添加して混合した後にルテニウム化合物を添加しても良い。そして、この場合、ルテニウム化合物を分割して添加することで、ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの生成反応が順次進行することとなり、未反応のアルキルシクロペンタジエンと、ルテニウム化合物との接触を極力避けることができ副反応の発生を抑制することができる。従って、最も純度の良好なビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムを製造するためにはこのようにアルキルシクロペンタジエンと亜鉛とをアルコール中で混合後にルテニウム化合物を添加するのが最も好ましいといえる。

【0024】

以上説明した方法によれば、製造されるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムへの塩素の混入、及び、ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの酸化を防止することができる。そして、この方法により製造されるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムは、不純物のない極めて高純度のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムである。従って、本発明により製造されるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムによれば、良好なモルホロジーのルテニウム薄膜を製造することができる。

#### 【0025】

また、このビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムはCVD装置に対しても装置材料の腐食の観点からも有用なCVD原料である。即ち、CVD装置の構成材料としては、耐食性を考慮してステンレス鋼が多く使用されているが、ステンレス鋼は塩素に対しては抵抗性が低く、微量の塩素分であっても隙間腐食や応力腐食割れが発生することが知られている。従って、塩素フリーである本発明に係るビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムを適用することで、装置腐食による装置停止の可能性も低減され、より効率的な薄膜製造が可能となる。

10

#### 【0026】

そして、このビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムを適用したCVDプロセスは、モルホロジー及びステップカバリッジに優れた薄膜を製造することができる。尚、ここでの基板温度については、200 ~ 300 としてルテニウム化合物を分解させるのが好ましい。また、このCVD工程においては、反応器内を減圧雰囲気とするのが好ましい。反応機内を減圧することで膜厚分布の均一性、ステップカバリッジ(段差被覆能)を良好なものとすることができるからである。この反応器内の圧力の好ましい範囲としては、140 ~ 1400 Paである。

20

#### 【0027】

更に、ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムは、反応系に酸素ガスが混入させることで容易に分解するという特性を有する。従って、この化合物を用いたCVD工程においては、酸素ガスを含む雰囲気中で気化したルテニウム化合物を分解させるのが好ましい。

#### 【0028】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施形態を比較例と共に説明する。

30

#### 【0029】

**第1実施形態**：本実施形態では、ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムとして、置換基がエチル基である、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを製造した。窒素置換したフラスコ中にエチルアルコール1750 mlとエチルシクロペンタジエン212 gと亜鉛粉末(純度99.999%、200メッシュ)386 gとを入れ混合した。そして、この混合溶液に40 以下に保持しつつ硝酸ルテニウム130 gを滴下して反応させた後、-40 で24時間攪拌した。反応後の液相を回収し、この液相からヘキサンにてビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム100 gを抽出した。この製造されたビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムは淡黄色透明であった。

40

#### 【0030】

**第2実施形態**：本実施形態では、第1実施形態で使用した硝酸ルテニウムに替えて、酢酸ルテニウムを使用して、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを製造した。この第2実施形態で反応させた酢酸ルテニウムは130 gであり、エチルシクロペンタジエンの量及び反応温度等のその他の条件は第1実施形態と同じである。そして、本実施形態では、99 gのビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを得た。

#### 【0031】

**比較例**：上記第1、第2実施形態に対する比較例として、硝酸ルテニウムに替えて塩化ルテニウムを用いてビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを製造した。この比較例では、硝酸ルテニウムに替えて塩化ルテニウム3水和物130.7 gを反応させた以外

50

は第1及び第2実施形態と同様の手法にて102gのビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムが得られた。この製造されたビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムは褐色でありわずかに沈殿物があるのが認められた。

【0032】

そして、第1及び第2実施形態並びに比較例で製造したビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムをイオンクロマトグラフィーにて塩素含有量を測定したところ、両実施形態で製造したビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムの塩素濃度は、それぞれ4.7ppm、4.2ppmであった。これに対し、比較例で製造したビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムの塩素濃度は24ppmであった。従って、比較例で製造したビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムにおいては、両実施形態で製造したものと比べてかなり高濃度の塩素が混入していることが確認された。

10

【0033】

また、これらのビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムについて、FT-IR(フーリエ変換赤外吸収スペクトル分析)にて分析したところ、図1のようなプロファイルを得た。この図1から、比較例で製造したビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムには、その部分的な酸化に起因するカルボキシル基(COOH)を示すピークがみられた。一方、第1及び第2実施形態で製造したビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムは同じスペクトルを示し、比較例でみられた部分的な酸化に起因するピークは観察されなかった。これは、比較例においては塩素が製造されたビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム中に含まれており、この塩素が触媒となってビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを空気酸化させたことによるものと考えられる。

20

【0034】

次に、第1及び第2実施形態及び比較例で製造したビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを用いて、CVD法によりルテニウム薄膜を製造しそれらのモルホロジーを調査した。ルテニウム薄膜の製造は図2に示すCVD装置を用いた。図2のCVD装置1において、恒温槽2に封入されたビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム3は、アルゴンガス4でバブリングされつつ加熱され原料ガス5となり、キャリアガスであるアルゴンガス6と混合されて、チャンバー7内の基板8の表面に輸送されるようになっている。また、チャンバー7にはビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムの分解促進のための反応ガスとして酸素ガス9が導入されている。そして、ヒーター10により基板8を加熱することによりCVD薄膜形成反応が基板表面で生じるようになっている。また、この際の製造条件は次のとおりとした。

30

【0035】

基板 : SiO<sub>2</sub> / Si  
 基板温度 : 240  
 チャンバ圧力 : 666.6 Pa (5.0 torr)  
 キャリアガス流量 : 200 mL / min  
 酸素ガス流量 : 200 mL / min

【0036】

そして、このとき製造されたルテニウム薄膜についてその表面粗さをAFM(原子間力顕微鏡)にて表面粗さを測定した。その結果、第1及び第2実施形態で製造したビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムにより製造されたルテニウム薄膜の表面粗さは、それぞれ、Rms = 4.1 nm、Rms = 4.0 nmであった。これに対し、比較例で製造したビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムにより製造されたルテニウム薄膜の表面粗さはRms = 7.8 nmであった。

40

【0037】

従って、得られる薄膜の表面粗さの観点からみると、両実施形態で製造されたビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムの方が比較例よりも優れた薄膜を製造可能であることがわかる。そして、このような皮膜性状の相違は、薄膜原料中のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの酸化物の影響によるものと考えられるが、両実施形態にお

50



いてはビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの酸化触媒として作用する塩素が混入していないことが要因となっている。

【0038】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、薄膜性状に影響を与え得る不純物の混入することのない高純度のビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムを製造することができる。即ち、本発明によれば製造されるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウム中に、その酸化触媒として作用し得る塩素の混入を防止することができ、これによりビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの酸化を防止することができる。

【0039】

そして、本発明により製造されるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムによれば、モルホロジーの極めて良好なルテニウム又はルテニウム化合物薄膜を製造することができ、これは特に、DRAMのような今後一層の高密度化が要求される半導体デバイスの薄膜電極に対して有用である。

【0040】

また、本発明により製造されるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムは塩素フリーであることから、CVD装置の腐食による装置停止のおそれもなく、そのメンテナンスコストも低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1及び第2実施形態並びに比較例で製造したビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムのIRスペクトル。

【図2】第1及び第2実施形態並びに比較例について使用したCVD装置の概略図。

【符号の説明】

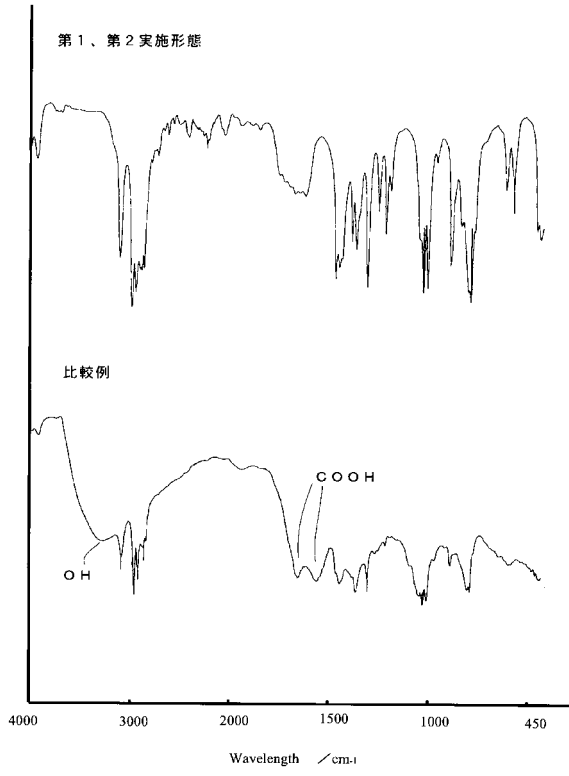
- 1 CVD装置
- 2 恒温槽
- 3 ビス(エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム
- 4 アルゴンガス(バブリング用)
- 5 原料ガス
- 6 アルゴンガス(キャリアガス)
- 7 チャンバー
- 8 基板
- 9 酸素ガス
- 10 ヒーター

10

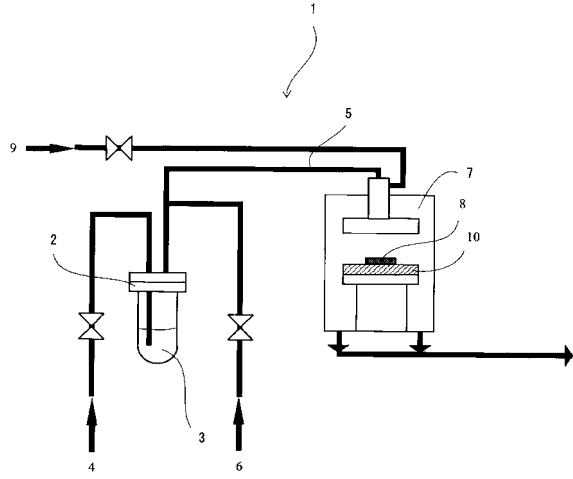
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

審査官 本堂 裕司

(56)参考文献 特開平11-035589(JP,A)

BECK,C.U. et al, The preparation of mixed ligand ruthenocenes containing bulky cyclopentadienyl ligands. Crystal structures of pentaphenylruthenocene,  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ , pentaparatolylruthenocene,  $[\text{Ru}\{\eta^5\text{-C}_5(\text{p-MeC}_6\text{H}_4)_5\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  and pentaphenylpentamethylruthenocene,  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ , Journal of Organometallic Chemistry, 1998年, Vol.565, No.1-2, p.283-296

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 17/02

C07F 15/00

C23C 16/18

CA/REGISTRY(STN)

(54)【発明の名称】ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウムの製造方法及びその方法により製造されるビス(アルキルシクロペンタジエニル)ルテニウム並びにルテニウム薄膜又はルテニウム化合物薄膜の化学気相蒸着方法