

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2024-2081
(P2024-2081A)

(43)公開日 令和6年1月11日(2024.1.11)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 2 3 C 16/18 (2006.01)	C 2 3 C 16/18	4 H 0 5 0
H 0 1 L 21/285 (2006.01)	H 0 1 L 21/285	C 4 K 0 3 0
C 0 7 F 17/02 (2006.01)	C 0 7 F 17/02	4 M 1 0 4
C 0 7 F 15/00 (2006.01)	C 0 7 F 15/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全14頁)

(21)出願番号	特願2022-101063(P2022-101063)	(71)出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県周南市開成町4560番地
(22)出願日	令和4年6月23日(2022.6.23)	(72)発明者	山本 有紀 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東 ソー株式会社 東京研究センター内
		(72)発明者	早川 哲平 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東 ソー株式会社 東京研究センター内
		(72)発明者	海老原 良介 神奈川県綾瀬市早川2743番地1 東 ソー株式会社 東京研究センター内
		Fターム(参考)	4H050 AA03 AB80 AB99 4K030 AA11 AA13 AA16 AA17 BA01 BB14 CA04 CA12 最終頁に続く

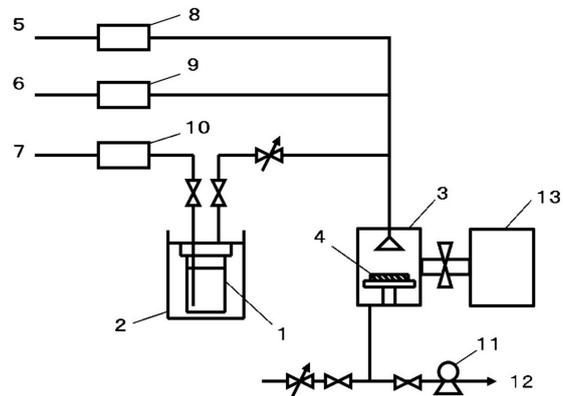
(54)【発明の名称】 ルテニウム含有薄膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】CVD法又はALD法により、より簡便に領域選択的にルテニウム含有薄膜を製造することができる、製造方法を提供すること。

【解決手段】ルテニウム化合物を原料として使用した、CVD法又はALD法によるルテニウム含有薄膜の製造方法であって、ルテニウム化合物と1種類以上の還元性ガスとを使用し、領域選択的にルテニウム含有薄膜を製造することを特徴とする、ルテニウム含有薄膜の製造方法により解決する。

【選択図】 図1



10

【特許請求の範囲】

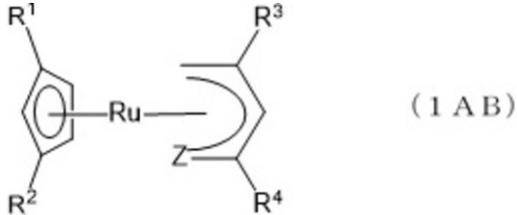
【請求項 1】

ルテニウム化合物を原料として使用した、CVD法又はALD法によるルテニウム含有薄膜の製造方法であって、ルテニウム化合物と1種類以上の還元性ガスとを使用し、領域選択的にルテニウム含有薄膜を製造することを特徴とする、ルテニウム含有薄膜の製造方法。

【請求項 2】

ルテニウム化合物が、一般式(1AB)

【化 1】



(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^3 、 R^4 及び Z は各々独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 Z は酸素原子又は CH を表す。)で示される請求項1に記載のルテニウム含有薄膜の製造方法。

【請求項 3】

R^1 及び R^2 が炭素数1～4のアルキル基であり、 R^3 及び R^4 がメチル基であり、 Z が酸素原子又は CH である請求項2に記載のルテニウム含有薄膜の製造方法。

【請求項 4】

R^1 がエチル基であり、 R^2 が水素原子であり、 R^3 及び R^4 がメチル基であり、 Z が酸素原子又は CH である請求項2に記載のルテニウム含有薄膜の製造方法。

【請求項 5】

還元性ガスとして、アンモニアガスを用いる、請求項1～4のいずれかに記載のルテニウム含有膜の製造方法。

【請求項 6】

還元性ガスとして、アンモニアガスと水素ガスの両方を用いる、請求項1～4のいずれかに記載のルテニウム含有薄膜の製造方法。

【請求項 7】

ルテニウム化合物と1種類以上の還元性ガスとを含む、領域選択性ルテニウム含有薄膜製造用セット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体デバイスの製造用原料として有用な金属錯体を材料として用いることにより作製する、金属含有薄膜の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ルテニウムは、高い導電性を示すこと、導電性酸化物が形成可能であること、仕事関数が高いこと、エッチング特性にも優れること、銅との格子整合性に優れることなどの特長を持つことから、DRAMなどのメモリー電極、ゲート電極、銅配線シード層/密着層などの材料として注目を集めている。次世代の半導体デバイスには、記憶容量や応答性をさらに向上させる目的のため、高度に細密化され、かつ高度に三次元化されたデザインが採用されている。したがって次世代の半導体装置を構成する材料としてルテニウムを使用するためには、三次元化された基板上に数ナノ～数十ナノメートル程度の厚みのルテニウム含有薄膜を均一に形成する技術の確立が必要とされている。三次元化された基板上にルテニウム含有薄膜を製造するための技術としては、原子層堆積法(ALD法)や化学気相蒸

10

20

30

40

50

着法（CVD法）など、化学反応に基づく気相蒸着法の活用が有力視されている。

【0003】

半導体素子製造において、CVD法又はALD法により薄膜を形成するためには、適度な気化特性と熱安定性を持つ、安定した供給量で気化させることの出来る材料が選択される。さらに複雑な三次元構造の表面に均一な厚みで薄膜を形成出来ることも必要な条件のひとつである。さらに安定した供給量で気化させるためには、供給時には液体である方が好ましい。

【0004】

CVD法又はALD法によりルテニウム含有薄膜を形成するための原料として、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムや（⁵-2,4-ジメチルペンタジエニル）（⁵-エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムや（⁵-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル）（⁵-エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムなどの二価のルテニウム化合物の使用が検討されている。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】J. Phys. Chem. C 2014, 118, 10957-10962

【非特許文献2】ACS NANO Vol. 9, No. 9, 8710-8717 (2015)

20

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2021-105196号公報

【特許文献2】特開2022-017896号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

近年、半導体デバイスの微細化に伴い、30nm以下の微細パターンを形成する技術が要求されている。しかし、従来のリソグラフィーによる方法では、光学的要因等により技術的に困難になってきている。そこで、CVD法又はALD法により、基板上に直接、領域選択的に膜を製造することでパターンを形成する方法が提案されている。(非特許文献1及び2、特許文献1及び2参照)

30

例えば、表面処理剤を用いて、互いに材質が異なる2以上の基板領域を処理することで、片方の領域のみに選択的に、ALD法やCVD法に対するプロッキング性能を有する化学修飾を施し、もう一方の領域にのみ領域選択的に膜を製造する技術などが報告されている。しかしながら、このような手法で基板表面を改質させるためには、表面処理剤を基板表面に吸着させて処理する工程に加え、基板表面に吸着した処理剤を、加熱等により離脱させる除去工程が追加で発生するというデメリットがある。

【0008】

そこで本発明は、より簡便に領域選択的に膜を製造することができる製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上述の現状に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、ルテニウム化合物を原料として使用し、CVD法又はALD法によって、特定の反応条件で成膜することで、領域選択的にルテニウム含有薄膜を製造する手法を見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち本発明は、以下の実施形態を含むものである。

【0011】

[1] ルテニウム化合物を原料として使用した、CVD法又はALD法によるルテニウム

50

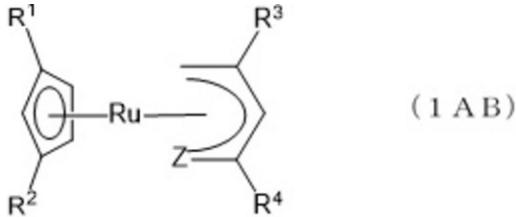
ム含有薄膜の製造方法であって、ルテニウム化合物と1種類以上の還元性ガスとを使用し、領域選択的にルテニウム含有薄膜を製造することを特徴とする、ルテニウム含有薄膜の製造方法。

【0012】

[2] ルテニウム化合物が、一般式(1AB)

【0013】

【化1】



10

【0014】

(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立に、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表し、 R^3 、 R^4 及び Z は各々独立に、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表す。 Z は酸素原子又は CH を表す。)で示される上記[1]に記載のルテニウム含有薄膜の製造方法。

【0015】

[3] R^1 及び R^2 が炭素数1~4のアルキル基であり、 R^3 及び R^4 がメチル基であり、 Z が酸素原子又は CH である上記[2]に記載のルテニウム含有薄膜の製造方法。

20

【0016】

[4] R^1 がエチル基であり、 R^2 が水素原子であり、 R^3 及び R^4 がメチル基であり、 Z が酸素原子又は CH である上記[2]に記載のルテニウム含有薄膜の製造方法。

【0017】

[5] 還元性ガスとして、アンモニアガスを用いる、上記[1]~[4]のいずれかに記載のルテニウム含有膜の製造方法。

【0018】

[6] 還元性ガスとして、アンモニアガスと水素ガスの両方を用いる、上記[1]~[4]のいずれかに記載のルテニウム含有薄膜の製造方法。

30

【0019】

[7] ルテニウム化合物と1種類以上の還元性ガスとを含む、領域選択性ルテニウム含有薄膜製造用セット。

【発明の効果】

【0020】

本発明の製造方法により、領域選択的にルテニウム含有薄膜を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】実施例1乃至6並びに比較例1、2で用いたCVD装置を示す図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0022】

以下に本発明を更に詳細に説明する。

【0023】

まず、原料に用いるルテニウム化合物について説明する。

【0024】

ルテニウム化合物としては、例えば一般式(1AB)で示されるルテニウム錯体、ビス(⁵-シクロペンタジエニル)ルテニウム、ビス(⁵-メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、ビス(⁵-エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、ビス(⁵-プロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム、ビス(⁵-イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム、ビス(⁵-ブチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、ビス(⁵

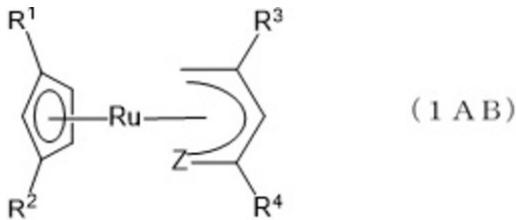
50

- (sec-ブチル)シクロペンタジエニル)ルテニウム、ビス(5-イソブチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、ビス(5-(tert-ブチル)シクロペンタジエニル)ルテニウム、ビス(5-ペンチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、ビス(5-(シクロペンチル)シクロペンタジエニル)ルテニウム、ビス(5-ヘキシルシクロペンタジエニル)ルテニウム、ビス(5-ペンタジエニル)ルテニウム、ビス(5-2,4-ジメチルペンタジエニル)ルテニウム、ビス(5-2,4-ジエチルペンタジエニル)ルテニウム、ビス(5-2,4-ジプロピルペンタジエニル)ルテニウム、ビス(5-2,4-ジ(イソプロピル)ペンタジエニル)ルテニウム、ビス(5-2,4-ジブチルペンタジエニル)ルテニウム、ビス(5-2,4-ジ(sec-ブチル)ペンタジエニル)ルテニウム、ビス(5-2,4-ジ(tert-ブチル)ペンタジエニル)ルテニウム、ビス(5-2,4-ジペンチルペンタジエニル)ルテニウム、ビス(5-2,4-ジヘキシルペンタジエニル)ルテニウムなどを例示することができ、その中でもルテニウム化合物がCVD材料やALD材料として好適な蒸気圧及び熱安定性を持つ点で、一般式(1AB)で示されるルテニウム錯体が好ましい。これらルテニウム化合物は、1種類又は2種類以上を使用することもできる。

10

【0025】

【化2】



20

【0026】

(式中、R¹及びR²は各々独立に、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表し、R³、R⁴及びZは各々独立に、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表す。Zは酸素原子又はCHを表す。)

【0027】

一般式(1AB)中のR¹及びR²の定義について説明する。R¹及びR²で表される炭素数1~6のアルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のいずれでも良く、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、1-エチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、シクロブチルメチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、1-シクロブチルエチル基、2-シクロブチルエチル基などを例示することが出来る。ルテニウム化合物がCVD材料やALD材料として好適な蒸気圧及び熱安定性を持つ点で、R¹及びR²は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基が好ましく、R¹がエチル基であり、R²が水素原子であることが更に好ましい。

30

40

【0028】

R³及びR⁴で表される炭素数1~6のアルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のいずれでも良く、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、1-エチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、シ

50

クロブチルメチル基、ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、1-シクロブチルエチル基、2-シクロブチルエチル基などを例示することが出来る。ルテニウム化合物がCVD材料やALD材料として好適な蒸気圧及び熱安定性を持つ点で、R³及びR⁴は炭素数1~4のアルキル基が好ましく、メチル基が更に好ましい。

【0029】

具体的な一般式(1AB)で示されるルテニウム化合物としては、例えば(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,4-ジメチルペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチルペンタジエニル)(⁵-メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチルペンタジエニル)(⁵-エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチルペンタジエニル)(⁵-プロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチルペンタジエニル)(⁵-イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチルペンタジエニル)(⁵-ブチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチルペンタジエニル)(⁵-イソブチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチルペンタジエニル)(⁵-sec-ブチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチルペンタジエニル)(⁵-tert-ブチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル)(⁵-メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル)(⁵-エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル)(⁵-プロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル)(⁵-イソプロピルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル)(⁵-ブチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル)(⁵-sec-ブチル)シクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル)(⁵-(tert-ブチル)シクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル)(⁵-ペンチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-(シクロペンチル)シクロペンタジエニル)(⁵-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル)ルテニウム及び(⁵-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル)(⁵-ヘキシルシクロペンタジエニル)ルテニウムなどを例示することができる。例示したルテニウム化合物はいずれも、ALD法でルテニウム含有薄膜を製造する目的で使用することができ、1種類又は2種類以上を使用することもできるが、ルテニウム化合物がCVD材料やALD材料として好適な蒸気圧及び熱安定性を持つ点で、(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,4-ジメチルペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチルペンタジエニル)(⁵-メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチルペンタジエニル)(⁵-エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-シクロペンタジエニル)(⁵-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル)(⁵-メチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル)(⁵-エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムが好ましく、成膜遅延時間が短い点、また得られた膜の純度が良好である点から、(⁵-2,4-ジメチルペンタジエニル)(⁵-エチルシクロペンタジエニル)ルテニウム、(⁵-2,4-ジメチル-1-オキサ-2,4-ペンタジエニル)(⁵-エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムが

10

20

30

40

50

特に好ましい。

【0030】

本発明のルテニウム化合物を原料に用いて、ルテニウム含有薄膜を製造する手法については、ルテニウム化合物を原料として使用し、CVD法又はALD法によるルテニウム含有薄膜の製造方法であって、ルテニウム化合物を化学反応に基づく気相蒸着法の原料に用いてルテニウム含有薄膜を蒸着させる際に、ルテニウム化合物と1種類以上の還元性ガスを使用することで、領域選択的にルテニウム含有薄膜を製造するものである。

【0031】

以下、該製造方法について詳細に説明する。

【0032】

本発明の製造方法では、該ルテニウム化合物をCVD法又はALD法によって成膜する前に、より領域選択性を高めるために前処理を行うことができ、該前処理の方法としては、還元性ガスを予めチャンパーに導入しておく方法が好ましい。

【0033】

前記前処理に使用する還元性ガスとしてはいかなるものを使用してもよく、例えばアンモニア、水素、一酸化炭素、モノシラン、ヒドラジン、モノメチルヒドラジン、ボラン-ジメチルアミン錯体、ボラン-トリメチルアミン錯体などのボラン-アミン錯体、1-ブテン、2-ブテン、2-メチルプロペン、1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-2-ペンテン、4-メチル-2-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-2-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-2-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、ブタ-1,3-ジエン、ペンタ-1,3-ジエン、ペンタ-1,4-ジエン、2-メチルブタ-1,3-ジエン、ヘキサ-1,3-ジエン、ヘキサ-2,4-ジエン、2-メチルペンタ-1,3-ジエン、3-メチルペンタ-1,3-ジエン、4-メチルペンタ-1,3-ジエン、2-エチルブタ-1,3-ジエン、3-メチルペンタ-1,4-ジエン、2,3-ジメチルブタ-1,3-ジエンなどの鎖状不飽和炭化水素、シクロヘキサ-1,3-ジエン、シクロヘキサ-1,4-ジエン、1-メチルシクロヘキサ-1,3-ジエン、2-メチルシクロヘキサ-1,3-ジエン、5-メチルシクロヘキサ-1,3-ジエン、3-メチルシクロヘキサ-1,4-ジエン、 α -フェランドレン、 β -フェランドレン、 α -テルピネン、 β -テルピネン、 γ -テルピネン、リモネンなどの環状不飽和炭化水素などを例示することができ、これらは1種類又は2種類以上使用することができる。中でも成膜装置の仕様による制約がなく取扱いが容易である点で、アンモニア、水素、ギ酸を用いることが好ましい。

【0034】

また還元性ガスをチャンパー内に導入して基板の前処理を行う際は、基板を任意の温度に加熱することが好ましく、加熱する温度としては200以上が好ましく、300以上に加熱することがさらに好ましい。

【0035】

成膜に用いる基板としては、表面が金属膜、金属炭化膜、金属酸化膜、金属窒化膜、金属ケイ化物、金属酸化炭化膜、又は金属酸化窒化膜、ガラス、樹脂、シリコン樹脂、又はこれらの複合材等を任意で用いることができる。前記金属の具体例としては、金、銀、銅、白金、コバルト、ルテニウム、ケイ素、チタン、タングステン、ハフニウム、ジルコニウム、クロム、ゲルマニウム、アルミニウム、インジウム、ガリウム、ヒ素、パラジウム、鉄、タンタル、イリジウム、モリブデン、又はこれらの合金が挙げられる。これらの基板の中でも、特に表面が金属酸化膜又は金属窒化膜である基板、詳細には酸化シリコン(SiO_2)や複合金属酸化膜、窒化タンタル、窒化チタンが好ましい。

【0036】

本発明の成膜は、領域選択的にルテニウム含有薄膜が形成されるものであり、ルテニウム含有薄膜が形成されやすい基板を第一領域、ルテニウム含有薄膜が形成されにくい基板

10

20

30

40

50

を第二領域と呼ぶ。ルテニウム含有薄膜が形成されやすい第一領域の基板には、成膜に用いるルテニウム化合物、1種類以上の還元性ガスの種類や流量によっていかなるものも選択できるが、例えば、ルテニウム、コバルト、白金、タングステン、チタン、タンタル、銅などの金属膜などを用いることができる。

【0037】

一方、ルテニウム含有薄膜が形成されにくい、第二領域には、成膜に用いるルテニウム化合物、1種類以上の還元性ガスの種類や流量によっていかなるものも選択できるが、例えば、金属酸化膜、金属窒化膜、ガラス、樹脂、シリコン樹脂などを用いることができる。

【0038】

次に、CVD法又はALD法で膜を製造する工程について、以下に説明する。

【0039】

本発明における化学反応に基づく気相蒸着法とは、気化させた金属含有錯体を基板上で分解することにより金属含有薄膜を作製する方法を意味する。具体的には、熱CVD法、プラズマCVD法、光CVD法などのCVD法や、ALD法などを例示することが出来る。CVD法は成膜速度が良好な点でとりわけ好ましく、またALD法は段差被覆性が良好な点でとりわけ好ましい。例えばCVD法又はALD法により金属含有薄膜を作製する場合、金属含有錯体を気化させて反応チャンバーに供給し、反応チャンバー内に備え付けた基板上で金属を分解することにより、該基板上に金属含有薄膜を作製することが出来る。金属含有錯体を分解する方法としては、当業者が金属含有薄膜を作製するのに用いる通常 20の技術手段を挙げることが出来る。具体的には金属含有錯体と反応ガスとを反応させる方法や、金属含有錯体に熱、プラズマ、光などを作用させる方法などを例示することが出来る。

【0040】

CVD法又はALD法により金属含有薄膜を作製する場合、これらの分解方法を適宜選択して用いることにより、金属含有薄膜を作製することが出来る。複数の分解方法を組み合わせ用いることも出来る。反応チャンバーへの金属含有錯体の供給方法としては、例えばバブリング、液体気化供給システムなど当業者が通常用いる方法が挙げられ、特に限定されるものではない。

【0041】

CVD法又はALD法により金属含有薄膜を作製する際のキャリアガス及び希釈ガス、バージガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンなどの希ガス又は窒素ガスが好ましく、経済的な理由から窒素ガス又はアルゴンが更に好ましい。キャリアガス及び希釈ガスの流量は反応チャンバーの容量などに応じて適宜調節される。例えば反応チャンバーの容量が1~10Lの場合、キャリアガスの流量は特に制限は無く、より高い領域選択的成膜が可能となることから、1~10000sccm、とりわけ1~100sccmが好ましい。

【0042】

CVD法又はALD法により金属含有薄膜を作製するときの基板温度は、1000 未 40満であり、熱、プラズマ、光などの使用の有無、反応ガスの種類などにより適宜選択される。例えば光やプラズマを併用することなく反応ガスとしてアンモニアや水素、環状不飽和炭化水素等を用いる場合には、基板温度に特に制限は無く、経済的な理由から100~600 が好ましい。成膜速度が良好な点で200 ~ 400 が好ましい。また、光やプラズマ、オゾン、過酸化水素などを適宜使用することにより300 以下の温度域で金属含有薄膜を作製することが出来る。

【0043】

CVD法又はALD法により金属含有薄膜を作製する際の還元性ガスの具体例としては、アンモニア、水素、一酸化炭素、モノシラン、ヒドラジン、モノメチルヒドラジン、ボラン-ジメチルアミン錯体、ボラン-トリメチルアミン錯体などのボラン-アミン錯体、1-ブテン、2-ブテン、2-メチルプロペン、1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチ 50

10

20

30

40

50

ル - 1 - ブテン、2 - メチル - 2 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、1 - ヘキセン、2 - ヘキセン、3 - ヘキセン、2 - メチル - 1 - ペンテン、2 - メチル - 2 - ペンテン、4 - メチル - 2 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 2 - ペンテン、2 - エチル - 1 - ブテン、2, 3 - ジメチル - 1 - ブテン、2, 3 - ジメチル - 2 - ブテン、3, 3 - ジメチル - 1 - ブテン、ブタ - 1, 3 - ジエン、ペンタ - 1, 3 - ジエン、ペンタ - 1, 4 - ジエン、2 - メチルブタ - 1, 3 - ジエン、ヘキサ - 1, 3 - ジエン、ヘキサ - 2, 4 - ジエン、2 - メチルペンタ - 1, 3 - ジエン、3 - メチルペンタ - 1, 3 - ジエン、4 - メチルペンタ - 1, 3 - ジエン、2 - エチルブタ - 1, 3 - ジエン、3 - メチルペンタ - 1, 4 - ジエン、2, 3 - ジメチルブタ - 1, 3 - ジエンなどの鎖状不飽和炭化水素、シクロヘキサ - 1, 3 - ジエン、シクロヘキサ - 1, 4 - ジエン、1 - メチルシクロヘキサ - 1, 3 - ジエン、2 - メチルシクロヘキサ - 1, 3 - ジエン、5 - メチルシクロヘキサ - 1, 3 - ジエン、3 - メチルシクロヘキサ - 1, 4 - ジエン、 α -フェランドレン、 β -フェランドレン、 α -テルピネン、 β -テルピネン、 γ -テルピネン、リモネンなどの環状不飽和炭化水素などを例示することができる。中でも成膜装置の仕様による制約が少なく取扱いが容易である点で、アンモニア、水素、ギ酸を用いることが好ましい。

【0044】

還元性ガスの流量は材料の反応性と反応チャンバーの容量に応じて適宜調節される。例えば反応チャンバーの容量が1~10Lの場合、還元性ガスの総流量は特に制限は無く、経済的な理由から1~10000sccmが好ましく、1~1000sccmが更に好ましく、1~500sccmが特に好ましい。

【0045】

なお、本明細書中においてsccmとは気体の流量を表す単位であり、1sccmは理想気体に換算すると2.68mmol/hの速度で気体が移動していることを表す。

【0046】

本発明のルテニウム化合物と1種類以上の還元性ガスとを含む、領域選択性ルテニウム含有薄膜製造用セットは、ルテニウム化合物を原料として使用し、CVD又はALD法により領域選択的に製造したルテニウム含有薄膜は、他のプレカーサや還元性ガス、複数の還元性ガスの組み合わせ、及び製造条件を適宜選択することにより、金属膜、酸化膜等の所望の種類薄膜とすることができる。製造される薄膜の組成としては、例えば、金属ルテニウム薄膜、酸化ルテニウム薄膜、ルテニウム合金及びルテニウム含有複合酸化物薄膜等が挙げられる。ルテニウム合金としては、Pt-Ru合金が挙げられる。ルテニウム含有複合酸化物薄膜としては、例えば、SrRuO₃が挙げられる。これらの薄膜は、例えばMRAM素子やDRAM素子に代表されるメモリー素子の電極材料、抵抗膜、ハードディスクの記録層に用いられる反磁性膜及び固体高分子形燃料電池用の触媒材料等の製造に広く用いられている。

【実施例】

【0047】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例1乃至6並びに比較例1、2に記載のルテニウム化合物の製造は国際公開WO2014/088108号公報に記載の方法に準じて合成した。

【0048】

実施例1

(⁵-2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル)(⁵-エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを材料に用い、還元性ガスとしてアンモニアを用いて、領域選択的に、ルテニウム含有薄膜を熱CVD法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図1に示した。薄膜作製条件は以下の通りである。

【0049】

材料容器温度：690℃、キャリアガス流量：20sccm、アンモニア流量：100sccm、希釈ガス流量：80sccm、基板温度：380℃、反応チャンバー全圧：1.0

3 k P a、成膜時間 6 0 分。キャリアガス及び希釈ガスとしてアルゴンを用いた。

【 0 0 5 0 】

領域選択的なルテニウム含有薄膜製造のため、第一領域としてコバルト表面を有する基板、第二領域としてシリコン酸化膜表面を有する基板を使用した。

【 0 0 5 1 】

作製した薄膜を蛍光 X 線分析で測定したところ、検出されたルテニウムに基づく特性 X 線の強度から算出した膜厚は、第一領域では 1 1 n m、第二領域では 0 n m であり、領域選択的に膜が生成していることが確認された。

【 0 0 5 2 】

実施例 2

(⁵-2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル)(⁵-エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを材料に用い、還元性ガスとしてアンモニアを用いて、領域選択的に、ルテニウム含有薄膜を熱 C V D 法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図 1 に示した。薄膜作製条件は以下の通りである。

【 0 0 5 3 】

材料容器温度：5 0、キャリアガス流量：3 0 s c c m、アンモニア流量：1 0 0 s c c m、希釈ガス流量：7 0 s c c m、基板温度：4 0 0、反応チャンパー全圧：1 . 3 k P a、成膜時間 3 0 分。キャリアガス及び希釈ガスとしてアルゴンを用いた。

【 0 0 5 4 】

領域選択的なルテニウム含有薄膜製造のため、第一領域としてルテニウム表面を有する基板、第二領域としてシリコン酸化膜表面を有する基板を使用した。

【 0 0 5 5 】

作製した薄膜を蛍光 X 線分析で測定したところ、検出されたルテニウムに基づく特性 X 線の強度から算出した膜厚は、第一領域では 1 5 n m、第二領域では 0 n m であり、領域選択的に膜が生成していることが確認された。

【 0 0 5 6 】

実施例 3

(⁵-2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル)(⁵-エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを材料に用い、還元性ガスとしてアンモニアを用いて、領域選択的に、ルテニウム含有薄膜を熱 C V D 法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図 1 に示した。薄膜作製条件は以下の通りである。

【 0 0 5 7 】

材料容器温度：6 9、キャリアガス流量：2 0 s c c m、アンモニア流量：4 0 s c c m、希釈ガス流量：1 4 0 s c c m、基板温度：4 0 0、反応チャンパー全圧：1 . 3 k P a、成膜時間 6 0 分。キャリアガス及び希釈ガスとしてアルゴンを用いた。

【 0 0 5 8 】

領域選択的なルテニウム含有薄膜製造のため、第一領域としてコバルト表面を有する基板、第二領域としてシリコン酸化膜表面を有する基板を使用した。

【 0 0 5 9 】

作製した薄膜を蛍光 X 線分析で測定したところ、検出されたルテニウムに基づく特性 X 線の強度から算出した膜厚は、第一領域では 3 5 n m、第二領域では 0 n m であり、領域選択的に膜が生成していることが確認された。

【 0 0 6 0 】

実施例 4

(⁵-2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル)(⁵-エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを材料に用い、還元性ガスとしてアンモニアと水素を用いて、領域選択的に、ルテニウム含有薄膜を熱 C V D 法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図 1 に示した。薄膜作製条件は以下の通りである。

【 0 0 6 1 】

材料容器温度：5 5、キャリアガス流量：1 0 s c c m、アンモニア流量：7 0 s c

10

20

30

40

50

cm、水素ガス流量：30 sccm、希釈ガス流量：90 sccm、基板温度：400、反応チャンパー全圧：1.3 kPa、成膜時間30分。キャリアガス及び希釈ガスとしてアルゴンを用いた。

【0062】

領域選択的なルテニウム含有薄膜製造のため、第一領域としてコバルト表面を有する基板、第二領域としてシリコン酸化膜表面を有する基板を使用した。

【0063】

作製した薄膜を蛍光X線分析で測定したところ、検出されたルテニウムに基づく特性X線の強度から算出した膜厚は、第一領域では22 nm、第二領域では1 nmであり、領域選択的に膜が生成していることが確認された。

10

【0064】

実施例5

(⁵-2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル)(⁵-エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを材料に用い、還元性ガスとしてアンモニアと水素を用いて、領域選択的に、ルテニウム含有薄膜を熱CVD法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図1に示した。薄膜作製条件は以下の通りである。

【0065】

材料容器温度：55、キャリアガス流量：10 sccm、アンモニア流量：50 sccm、水素ガス流量：50 sccm、希釈ガス流量：90 sccm、基板温度：400、反応チャンパー全圧：1.3 kPa、成膜時間30分。キャリアガス及び希釈ガスとしてアルゴンを用いた。

20

【0066】

領域選択的なルテニウム含有薄膜製造のため、第一領域としてルテニウム表面を有する基板、第二領域としてシリコン酸化膜表面を有する基板を使用した。

【0067】

作製した薄膜を蛍光X線分析で測定したところ、検出されたルテニウムに基づく特性X線の強度から算出した膜厚は、第一領域では21 nm、第二領域では0 nmであり、領域選択的に膜が生成していることが確認された。

【0068】

実施例6

(⁵-2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル)(⁵-エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを材料に用い、還元性ガスとしてアンモニアと水素を用いて、領域選択的に、ルテニウム含有薄膜を熱CVD法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図1に示した。薄膜作製条件は以下の通りである。

30

【0069】

材料容器温度：55、キャリアガス流量：10 sccm、アンモニア流量：140 sccm、水素ガス流量：60 sccm、希釈ガス流量：90 sccm、基板温度：400、反応チャンパー全圧：1.3 kPa、成膜時間30分。キャリアガス及び希釈ガスとしてアルゴンを用いた。

【0070】

領域選択的なルテニウム含有薄膜製造のため、第一領域としてコバルト表面を有する基板、第二領域としてシリコン酸化膜表面を有する基板を使用した。

40

【0071】

作製した薄膜を蛍光X線分析で測定したところ、検出されたルテニウムに基づく特性X線の強度から算出した膜厚は、第一領域では12 nm、第二領域では0 nmであり、領域選択的に膜が生成していることが確認された。

【0072】

比較例1

(⁵-2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル)(⁵-エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを材料に用い、酸化性ガスである酸素を用いて、ルテニウ

50

ム含有薄膜を熱CVD法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図1に示した。薄膜作製条件は以下の通りである。

【0073】

材料容器温度：69、キャリアガス流量：20 sccm、酸素流量：1 sccm、希釈ガス流量：179 sccm、基板温度：300、反応チャンパー全圧：1.3 kPa、成膜時間30分。キャリアガス及び希釈ガスとしてアルゴンを用いた。

【0074】

領域選択的なルテニウム含有薄膜製造のため、第一領域としてコバルト表面を有する基板、第二領域としてシリコン酸化膜表面を有する基板を使用した。

【0075】

作製した薄膜を蛍光X線分析で測定したところ、検出されたルテニウムに基づく特性X線の強度から算出した膜厚は、第一領域では25 nm、第二領域では25 nmであり、酸化性の反応ガスを使用した本形態ではあ、領域選択的に膜が生成していないことが確認された。

【0076】

比較例2

(⁵-2, 4-ジメチル-1-オキサ-2, 4-ペンタジエニル)(⁵-エチルシクロペンタジエニル)ルテニウムを材料に用い、還元性ガスであるアンモニアと、酸化性ガスである酸素を用いて、ルテニウム含有薄膜を熱CVD法により作製した。薄膜作製のために使用した装置の概略を図1に示した。薄膜作製条件は以下の通りである。

【0077】

材料容器温度：90、キャリアガス流量：10 sccm、NH₃流量：140 sccm、酸素流量：1 sccm、希釈ガス流量：50 sccm、基板温度：300、反応チャンパー全圧：0.3 kPa、成膜時間30分。キャリアガス及び希釈ガスとしてアルゴンを用いた。

【0078】

領域選択的なルテニウム含有薄膜製造のため、第一領域としてルテニウム表面を有する基板、第二領域としてシリコン酸化膜表面を有する基板を使用した。

【0079】

作製した薄膜を蛍光X線分析で測定したところ、検出されたルテニウムに基づく特性X線の強度から算出した膜厚は、第一領域では10 nm、第二領域では8 nmであり還元性ガスと酸化性ガスの両方を反応ガスに使用した本形態ではあ、領域選択的に膜が生成していないことが確認された。

【0080】

還元性ガスを1種類以上使用する実施例1乃至6の製造法では、第一領域と第二領域とで明らかに領域選択的にルテニウム含有薄膜が製造できているのに対し、酸化性ガスのみを使用した比較例1、還元性ガスと酸化性ガスを併用した比較例2では、第一領域、第二領域共に膜が生成し、領域選択的なルテニウム含有薄膜の製造ができていないといえる。

【符号の説明】

【0081】

- 1 材料容器
- 2 恒温槽
- 3 反応チャンパー
- 4 基板
- 5 反応ガス導入口
- 6 希釈ガス導入口
- 7 キャリアガス導入口
- 8 マスフローコントローラー
- 9 マスフローコントローラー
- 10 マスフローコントローラー

10

20

30

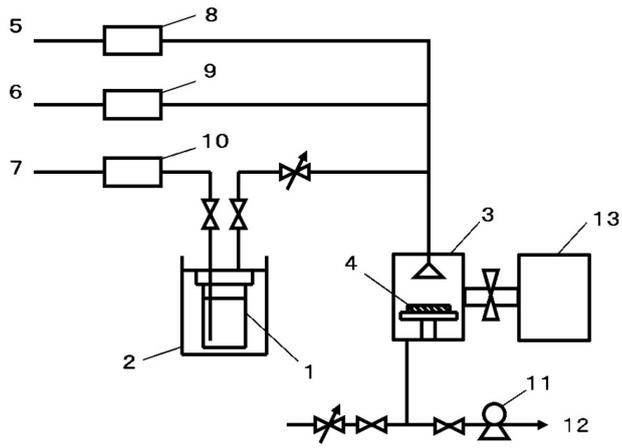
40

50

- 1 1 油回転式ポンプ
- 1 2 排気
- 1 3 ロードロックチャンバー

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

Fターム(参考) EA01 EA03 FA10 GA02 HA01 JA01 JA05 JA09 JA10 JA11
LA15
4M104 BB04 DD43 GG09 GG16