明　細　書

発明の名称 ：

ルテニウム錯体混合物、その製造方法、成膜用組成物、ルテニウム含有膜及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体素子の製造等に有用な有機金属化合物の混合物とその製造方法、成膜用組成物、及び金属含有薄膜とその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体メモリー素子の高集積化に伴いメモリーセルの微細化が進んでおり、メモリー素子の電極材料として、ルテニウム、イリジウム、白金などの貴金属が検討されている。メモリー素子のうち、ＤＲＡＭ素子では、酸化物も電気伝導性を有する点、微細化加工性に優れる点からルテニウムが電極材料として有力視されている。高集積化したメモリー素子におけるルテニウム含有薄膜の製造方法としては段差被覆性に優れる点から化学気相蒸着法（Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ　以下、ＣＶＤ法）が最適である。このＣＶＤ法、原子層蒸着法（Ａｔｏｍｉｃ　Ｌａｙｅｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ　以下、ＡＬＤ法）を用いて薄膜を形成させるための原料物質としては、金属化合物の中でも取り扱い性が容易である有機金属化合物が適していると考えられる。現在、ルテニウム薄膜またはルテニウム酸化物薄膜を形成させるための有機金属化合物としては、常温で液体であり取扱い性にすぐれることから、また安定性、蒸気圧の観点から、安定供給が可能な（２，４－ジメチルペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム（以下ＤＥＲと記載）が優れている（特許文献１）。

[0003] ＣＶＤ法を用いて良質なルテニウム薄膜を形成させるためには、低温での薄膜形成が有利であることが一般に知られており、従来品であるＤＥＲよりも低温で高い反応性を有するルテニウム化合物が望まれている。非特許文献

１はＤＥＲよりも低温で高い反応性を有するビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを報告している。しかしながら、この錯体は融点が８９℃と高いため、昇華によりガス化して供給する必要があり、昇華によるガス化ではキャリアガスへの飽和速度が遅いだけでなく、固体の表面積変化により原料ガス濃度に変化が生じるため安定な供給ができないという問題がある。この問題に対し、錯体を有機溶媒に溶解して使用する方法が提案されている（特許文献２）。しかし、これを用いたバブリングによる原料供給では、溶媒と錯体の揮発性の差により溶媒のみが揮発し、固体が析出するといった問題があるため、必ずしも安定な原料供給方法とは言えない。さらに、溶媒によって希釈することで原料であるルテニウム錯体の濃度が減少するため、成膜速度の低下を招くため好ましくない。

[0004] 一方、ＣＶＤ法を用いてルテニウム薄膜を形成させる際の別の問題点として、原料供給開始から基板上で薄膜形成が開始されるまでの遅延時間（インキュベーション時間）が生じることが知られている。インキュベーション時間が長い場合、薄膜の生産効率が低下することや膜厚の制御が困難になるという問題がある。ＤＥＲは、それ以前に検討された原料と比べてインキュベーション時間が短いことが報告されているが（非特許文献２）、依然としてインキュベーション時間は存在している。ＤＥＲよりもインキュベーション時間の短いルテニウム化合物が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開２００３－３４２２８６号公報

特許文献2：日本国特開平５－１３２７７６号公報

特許文献3：日本国特開２００６－３６７８０号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Ｋａｚｕｈｉｓａ Ｋａｗａｎｏ ｅｔ ａｌ．，Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ ａｎｄ Ｓｏｌｉｄ－Ｓｔａｔｅ Ｌｅｔｔｅｒｓ，Ｖｏｌ．１０，Ｉｓｓｕｅ６，Ｐ．Ｄ６０－Ｄ６２（２００７）

非特許文献2：Ｔｅｔｓｕｏ Ｓｈｉｂｕｔａｍｉ ｅｔ ａｌ．，Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ ａｎｄ Ｓｏｌｉｄ－Ｓｔａｔｅ Ｌｅｔｔｅｒｓ，Ｖｏｌ．６，Ｉｓｓｕｅ９，Ｐ．Ｃ１１７－Ｃ１１９（２００３）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ＣＶＤ法を用いて良質なルテニウム薄膜を形成させるためには、低温で薄膜を形成させることが必要であり、従来品であるＤＥＲよりさらに低温での薄膜形成が可能なルテニウム化合物が望まれている。また、ＤＥＲよりインキュベーション時間の短いルテニウム化合物が望まれている。本発明は、ＤＥＲよりさらに低温での薄膜形成が可能で、かつＤＥＲよりインキュベーション時間の短いルテニウム錯体混合物とその製造方法、成膜用組成物、及びルテニウム含有薄膜とその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは先の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ＤＥＲとビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムの混合物を原料として用いることにより、従来品であるＤＥＲよりもさらに低温でルテニウム含有膜を形成できることを見出した。さらに、上述のルテニウム錯体混合物を用いて作製したルテニウム含有膜は、ＤＥＲから作製したルテニウム含有膜よりも良好な電気特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明の要旨は、下記（１）～（１０）に存する。

（１）（２，４－ジメチルペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム及び（２，４－ジメチルペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムに対して０．１～１００重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを含有することを特徴とする、ルテニウム錯体混合物。

（２）好ましくは、（２，４－ジメチルペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムに対し、０．１～３０重量%のビス（２，４－ジ

メチルペンタジエニル）ルテニウムを含有することを特徴とする、（１）に記載のルテニウム錯体混合物。

（３）好ましくは、（２，４－ジメチルペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムに対し、０．１～１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを含有することを特徴とする、（１）又は（２）に記載のルテニウム錯体混合物。

（４）好ましくは、（２，４－ジメチルペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムに対し、５重量%以下の（２，４－ジメチルペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム類縁構造化合物を含有することを特徴とする、（１）～（３）のいずれかに記載のルテニウム錯体混合物。

[0010] （５）（１）～（４）のいずれかに記載の混合物から成ることを特徴とする、ルテニウム含有膜成膜用組成物。

（６）（２，４－ジメチルペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム及び（２，４－ジメチルペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムに対して０．１～１００重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを混合することを特徴とする、（１）～（４）のいずれかに記載のルテニウム錯体混合物の製造方法。

[0011] （７）亜鉛及び溶媒の存在下、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム１モルに対して、エチルシクロペンタジエンを０．５～１．０モル反応させることを特徴とする、（１）～（４）のいずれかに記載のルテニウム錯体混合物の製造方法。

（８）好ましくは、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムが、２，４－ジメチル－１，３－ペンタジエンと一般式［１］

$RuX_3 \cdot nH_2O$ ［１］

［式中Ｘはハロゲンを表し、ｎは０～１０を示す。］で表されるハロゲン化ルテニウムを溶媒及び亜鉛存在下で反応させることにより得られたものである、（７）に記載のルテニウム錯体混合物の製造方法。

（９）（１）～（４）のいずれかに記載のルテニウム錯体混合物を原料として用いることを特徴とするルテニウム含有膜の製造方法。

（１０）（９）に記載の方法により製造されることを特徴するルテニウム含有膜。

[0012] 即ち本発明は、ＤＥＲ及びＤＥＲに対して０．１～１００重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを含有することを特徴とする、ルテニウム錯体混合物である。また本発明は、上述のルテニウム錯体混合物から成ることを特徴とするルテニウム含有膜成膜用組成物である。また本発明は、ＤＥＲ及びＤＥＲに対して０．１～１００重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを混合することを特徴とする、上述のルテニウム錯体混合物の製造方法である。さらに本発明は、亜鉛及び溶媒の存在下、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム１モルに対して、エチルシクロペンタジエンを０．５～１．０モル反応させることを特徴とする、上述のルテニウム錯体混合物の製造方法である。また本発明は、上述のルテニウム錯体混合物を原料として用いることを特徴とするルテニウム含有膜の製造方法である。さらに本発明は、上述の方法により製造されることを特徴するルテニウム含有膜である。

発明の効果

[0013] 本発明によるルテニウム錯体混合物は、ルテニウム含有膜成膜用組成物として用いることができる。また当該混合物を成膜原料として用いることにより、原料の安定供給が可能となり、かつＤＥＲを原料として用いた場合よりもさらに低温でルテニウム含有膜を製造することが可能になる。得られたルテニウム含有膜は、ＤＥＲから製造したルテニウム含有膜よりも良好な電気特性を有する。また、ＤＥＲを原料として用いた場合よりも短い時間でルテニウム含有膜を製造することが可能になる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図１は、実施例１４～２３及び２８、並びに比較例１、３及び４で用いたＣＶＤ装置を示す図である。

[図2]図２は、実施例２４で測定した原子間力顕微鏡像（以下、ＡＦＭ像）を示す図である。

[図3]図３は、実施例２５で得られた膜のＡＦＭ像を示す図である。

[図4]図４は、実施例２６で得られた膜のＡＦＭ像を示す図である。

[図5]図５は、比較例２で得られた膜のＡＦＭ像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に係わるルテニウム錯体混合物は、前述のようにＤＥＲ及びＤＥＲに対して０．１～１００重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを含有するものである。ルテニウム錯体としては、これら２成分のみを含有するものであってもよく、また他のルテニウム錯体を含有するものであってもよい。他のルテニウム錯体としてはＤＥＲ類縁構造化合物があげられる。ＤＥＲ類縁構造化合物とは、ＤＥＲおよびビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム以外のビスジエニルルテニウム化合物であり、例えばビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム、（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム、ビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）ルテニウム、（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム等をあげることができる。その含有量は特に限定されるものではないが、ルテニウム含有膜製造用の原料として用いることを考慮すると、成膜に悪影響を与えない範囲であることが好ましい。具体的には、前述のビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム、（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム、ビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）ルテニウム等のルテニウム錯体の場合は、その含有量の合計がＤＥＲに対して５重量%以下であることが好ましい。一方、成膜に悪影響を与えないルテニウム錯体の場合は、およそ５重量%程度あるいはそれ以上含有していても差し支えない。成膜に悪影響を与えないルテニウム錯体として（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）（２，４－ジメ

チルペンタジエニル）ルテニウムがあげられるが、この限りではない。

[0016] また本発明のルテニウム錯体混合物は、溶媒や安定化剤等を含有していてもよい。

前記ルテニウム錯体混合物は均一な溶液状態でもよく、またＤＥＲ及び／又はビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムが析出し固体として混在してもよい。固体が混在する場合は、使用時に均一な溶液となるように加熱して用いることができる。あるいは適当な溶媒で希釈して均一な溶液にしてもよい。

ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムの含有量は、ＤＥＲに対して０．１～１００重量%である。０．１重量%より低いと、成膜原料として用いた場合、低温での成膜初期段階における核生成量が少なくなり低温で成膜を可能にする効果が得られない。一方、１００重量%を超える場合、成膜原料として用いた場合に、均一な溶液とするためには８０℃以上に保持しなければならず、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムの熱による分解が顕著となる。ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムの熱による分解を考慮すると、ＤＥＲに対して０．１～３０重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを含有するものが好ましい。またＤＥＲに対して０．１～１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを含有するものは、室温で均一な溶液となるため、取り扱いの観点から好ましい。ＤＥＲに対して１～１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを含有するものは、インキュベーション時間の短縮効果の点からさらに好ましい。

[0017] 本発明のルテニウム錯体混合物は、ＤＥＲとＤＥＲに対して０．１～１００重量%の、好ましくは０．１～３０重量%の、更に好ましくは０．１～１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを直接混合することで製造することができる（製造方法１）。

ＤＥＲとビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを混合する際の温度は、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムの分解温

度が２１０℃であるため、２１０℃未満であることが必須である。またビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムの融点は８９℃であるため、８９℃以上でＤＥＲとビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムは任意の割合で混ざり合うが、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムの熱による分解が顕著となるため、８０℃以下で混合することが好ましい。

[0018] また混合時に適当な溶媒を共存させてもよく、それにより加熱しなくとも本発明のルテニウム錯体混合物を均一な溶液として製造することができ、ＤＥＲ及び／又はビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムの熱による分解を抑制することができる。

このときの溶媒として例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミルなどのエステル類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル類、ジエチルエーテル、ターシャリブチルメチルエーテル、グライム、ジグライム、トリグライム、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ターシャリブチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、アセトン等のケトン類、ヘキサン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類を挙げることが出来るが、特に限定するものではない。

[0019] ＤＥＲは特許文献１に記載の方法で、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムは特許文献３に記載の方法でそれぞれ製造することができる。

また本発明のルテニウム錯体混合物は、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムとエチルシクロペンタジエンを亜鉛及び溶媒の存在下反応させることにより得ることができる（製造方法２）。このときの反応温度

はー２０～１００℃が好ましい。更に好ましくはー２０～８０℃である。

ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムとエチルシクロペンタジエンを反応させる際、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム１モルに対して、エチルシクロペンタジエンを０．５～１．０モル反応させる。エチルシクロペンタジエンが０．５モル未満では、未反応で残るビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムが多くなり、１．０モルを超えて用いると副生成物としてビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムが生成するためである。

このとき用いられる亜鉛の量は特に限定されないが、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム１モルに対して１．０モル以上が好ましく、１．５モル以上用いることが更に好ましい。大過剰量用いても経済的に不利になるため１．５～１００モル用いるのが有利である。

[0020] またこのとき反応溶媒は特に限定されないが、アルコールを一部または全部の溶媒として用いることが好ましい。アルコールのうち、特にメタノールを用いる場合、反応終了後にろ過して過剰の亜鉛を取り除いた後、メタノールと任意に交じり合わない溶媒を用いてビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム及びＤＥＲを抽出し、濃縮して得られる油状物又は懸濁液を精製することにより、工業的に有利な工程を経て目的物を得ることができる。この際に用いるメタノールと任意に交わらない溶媒としては、たとえばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等、脂肪族炭化水素を挙げることができる。この中でも特にペンタン、ヘキサンは安価に入手可能であり、工業的に有利であるため好ましい。

[0021] 生成物の回収及び精製方法は特に限定されるものではないが、蒸留やカラムクロマトグラフィーを用いることができる。カラムクロマトグラフィーの担体としてはジビニルベンゼン共重合体、スチレンジビニルベンゼン共重合体等のポーラスポリマー、アルミナなどが挙げられるが特に限定されるものではない。これらの充填剤を使用する際、一種類の充填剤のみを使用しても良いし、二種類以上の充填剤を混合して使用してもよい。溶離液としては、

例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類が挙げられる。これらの分離溶媒を使用する際、一種類の分離溶媒のみを使用しても良いし、互いに混合する二種類以上の溶媒を混合して使用しても良い。これら溶媒の中で、分離溶媒の極性の面から、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の炭化水素が好ましく、製造費用の面からヘキサンが最も好ましい。

[0022] 反応に用いるビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムは、２，４－ジメチル－１，３－ペンタジエンと一般式［１］

$RuX_3 \cdot nH_2O$ ［１］

［式中Ｘはハロゲンを表し、ｎは０～１０を示す。］

で表されるハロゲン化ルテニウムを溶媒及び亜鉛存在下で反応させて得ることができる。

一般式［１］において、Ｘはハロゲンを表すが、ハロゲンとしては例えばフッ素、塩素、臭素、またはヨウ素があげられ、好ましくは臭素または塩素である。また一般式［１］においてｎは０～１０を示すが、ｎ＝０のときは無水物を表し、それ以外のときは水和物を示す。

[0023] 反応に用いる亜鉛の量は特に限定されないが、一般式［１］で表されるハロゲン化ルテニウム１モルに対して１．０モル以上が好ましく、１．５モル以上用いることが更に好ましい。大過剰量用いても経済的に不利になるため１．５～１００モル用いるのが有利である。

２，４－ジメチル－１，３－ペンタジエンと一般式［１］で表されるハロゲン化ルテニウムを反応させる際、２，４－ジメチル－１，３－ペンタジエンを一般式［１］１モルに対して２モルあるいは過剰モル用いて反応させるのが好ましい。大過剰量用いても経済的に不利になるため２～２０モル用いるのが有利である。

[0024] ２，４－ジメチル－１，３－ペンタジエンと一般式［１］で表されるハロゲン化ルテニウムを反応させる際、反応温度は－２０～１００℃で反応させるのが好ましい。更に好ましくは－２０～８０℃である。

本発明において、２，４－ジメチル－１，３－ペンタジエンと一般式［１］で表されるハロゲン化ルテニウムとを反応させて、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを製造した場合は、得られたビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを単離することなくそのまま１ポットでエチルシクロペンタジエンと反応させることにより、本発明のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムとＤＥＲの混合物を製造することができる。

本発明における製造方法１での操作、及び製造方法２における反応は、窒素または不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。不活性ガスとしては例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンを挙げることができる。これらのうち安価に入手でき、工業的に有利であるという点から窒素、アルゴンが更に好ましい。

[0025] 本発明のルテニウム錯体混合物を原料として用いて、ルテニウム含有膜を製造することができる。ルテニウム含有膜の製造方法は特に限定されないが、例えば、ＣＶＤ法、ＡＬＤ法、スピンコート法、ディップコート法、噴霧法などが挙げられる。本発明のルテニウム錯体混合物を原料として、ＣＶＤ法又はＡＬＤ法により基板上にルテニウム含有膜を製造する場合、ルテニウム錯体混合物をガス化して基板上に供給する。

ＣＶＤ，ＡＬＤ各成膜チャンバーへの原料の供給方法としてバブリング、液体気化供給システム等があげられ、特に限定されるものではない。しかしながら、溶液でのバブリングは、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムとＤＥＲとの蒸気圧の違いから、長い期間に渡り使用する場合には原料の組成を一定に保つことが困難であるため、液体気化供給システムによる気化、供給が好ましい。

ＡＬＤ，ＣＶＤ成膜の際のキャリアガスとしては希ガスまたは窒素が好ま

しく、経済的な理由から窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴンが好ましい。

ＡＬＤ，ＣＶＤ成膜の反応ガスとして水素、酸素、笑気ガス、アンモニア、塩化水素、硝酸ガス、蟻酸、酢酸等を挙げることが出来る。分解は熱だけでも可能であるが光やプラズマなどを併用してもよい。

[0026] 本発明により、ルテニウム含有膜としては、例えば、本発明のルテニウム錯体混合物を単独で用いた場合は金属ルテニウム膜やルテニウム酸化物膜などが得られ、また他の金属原料と組み合わせて用いた場合は、ルテニウム含有複合膜が得られる。例えば、ストロンチウム原料と組み合わせて用いればＳｒＲｕＯ$_3$膜が得られるが、これに限定されるものではない。ストロンチウム原料としては、例えば、ビス（ジピバロイルメタナト）ストロンチウム、ジエトキシストロンチウム、ビス（１，１，１，５，５，５－ヘキサフルオロ－２，４－ペンタンジオナト）ストロンチウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また他の金属原料と組み合わせて用いる際、それぞれの原料を別々に供給しても、混合してから供給してもよい。

実施例

[0027] 以下、本発明を適用した具体的な実施の形態について、実施例により詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0028] （実施例１）

アルゴン置換したシュレンク管にＤＥＲ１０．０ｇを秤量し、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム０．１ｇ（ＤＥＲに対して１重量％）を加えて２７℃で６０分間攪拌し、均一な黄色溶液１０．１ｇを得た。ガスクロマトグラフィーにて組成を確認したところ、ＤＥＲとＤＥＲに対して１重量％のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを含有するものであった。

[0029] （実施例２）

アルゴン置換したシュレンク管にＤＥＲ１０．０ｇを秤量し、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム０．５ｇ（ＤＥＲに対して５重量％）を加えて２７℃で６０分間攪拌し、均一な黄色溶液１０．５ｇを得た。

ガスクロマトグラフィーにて組成を確認したところ、ＤＥＲとＤＥＲに対して５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを含有するものであった。

[0030] （実施例３）

アルゴン置換したシュレンク管にＤＥＲ１０．０ｇを秤量し、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム１．５ｇ（ＤＥＲに対して１５重量%）を加えて２７℃で６０分間攪拌し、均一な黄色溶液１１．５ｇを得た。ガスクロマトグラフィーにて組成を確認したところ、ＤＥＲとＤＥＲに対して１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを含有するものであった。

[0031] （実施例４）

アルゴン置換したシュレンク管にＤＥＲ１．０ｇを秤量し、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム１．０ｇ（ＤＥＲに対して１００重量%）を加えて８０℃で６０分間攪拌し、均一な黄色溶液２．０ｇを得た。ガスクロマトグラフィーにて組成を確認したところ、ＤＥＲとＤＥＲに対して１００重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを含有するものであった。

[0032] （実施例５）

アルゴン置換したシュレンク管にＤＥＲ１０．０ｇを秤量し、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム１．５ｇ（ＤＥＲに対して１５重量%）とビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム０．４ｇ（ＤＥＲに対して４．０重量%）を加えて２７℃で６０分間攪拌し、均一な黄色溶液１１．９ｇを得た。ガスクロマトグラフィーにて組成を確認したところ、ＤＥＲとＤＥＲに対して１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して４．０重量%のビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを含有するものであった。

[0033] （実施例６）

アルゴン置換したシュレンク管にＤＥＲ１０．０ｇを秤量し、ビス（２，

４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム１．５ｇ（ＤＥＲに対して１５重量%）と（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム０．４ｇ（ＤＥＲに対して４．０重量%）を加えて２７℃で６０分間攪拌し、均一な黄色溶液１１．９ｇを得た。ガスクロマトグラフィーにて組成を確認したところ、ＤＥＲとＤＥＲに対して１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して４．０重量%の（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを含有するものであった。

[0034] （実施例７）

アルゴン置換したシュレンク管にＤＥＲ１０．０ｇを秤量し、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム１．５ｇ（ＤＥＲに対して１５重量%）とビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）ルテニウム０．４ｇ（ＤＥＲに対して４．０重量%）を加えて２７℃で６０分間攪拌し、均一な黄色溶液１１．９ｇを得た。ガスクロマトグラフィーにて組成を確認したところ、ＤＥＲとＤＥＲに対して１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して４．０重量%のビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを含有するものであった。

[0035] （実施例８）

アルゴン置換したシュレンク管にＤＥＲ１０．０ｇを秤量し、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム１．５ｇ（ＤＥＲに対して１５重量%）とビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム０．２ｇ（ＤＥＲに対して２．０重量%）と（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム０．２ｇ（ＤＥＲに対して２．０重量%）を加えて２７℃で６０分間攪拌し、均一な黄色溶液１１．９ｇを得た。ガスクロマトグラフィーにて組成を確認したところ、ＤＥＲとＤＥＲに対して１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して２．０重量%のビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して２．０重量%の（１，３－ジメチルシクロペンタジ

エニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを含有するものであった。

[0036] （実施例９）

アルゴン置換したシュレンク管にＤＥＲ１０．０ｇを秤量し、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム１．５ｇ（ＤＥＲに対して１５重量%）とビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム０．２ｇ（ＤＥＲに対して２．０重量%）とビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）ルテニウム０．２ｇ（ＤＥＲに対して２．０重量%）を加えて２７℃で６０分間攪拌し、均一な黄色溶液１１．９ｇを得た。ガスクロマトグラフィーにて組成を確認したところ、ＤＥＲとＤＥＲに対して１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して２．０重量%のビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して２．０重量%のビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを含有するものであった。

[0037] （実施例１０）

アルゴン置換したシュレンク管にＤＥＲ１０．０ｇを秤量し、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム１．５ｇ（ＤＥＲに対して１５重量%）と（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム０．２ｇ（ＤＥＲに対して２．０重量%）とビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）ルテニウム０．２ｇ（ＤＥＲに対して２．０重量%）を加えて２７℃で６０分間攪拌し、均一な黄色溶液１１．９ｇを得た。ガスクロマトグラフィーにて組成を確認したところ、ＤＥＲとＤＥＲに対して１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して２．０重量%の（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して２．０重量%のビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを含有するものであった。

[0038] （実施例１１）

アルゴン置換したシュレンク管にＤＥＲ１０．０ｇを秤量し、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウム１．５ｇ（ＤＥＲに対して１５重量%）とビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム０．１ｇ（ＤＥＲに対して１．０重量%）と（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム０．１ｇ（ＤＥＲに対して１．０重量%）とビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）ルテニウム０．１ｇ（ＤＥＲに対して１．０重量%）を加えて２７℃で６０分間攪拌し、均一な黄色溶液１１．８ｇを得た。ガスクロマトグラフィーにて組成を確認したところ、ＤＥＲとＤＥＲに対して１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して１．０重量%のビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して１．０重量%の（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して１．０重量%のビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを含有するものであった。

[0039] （実施例１２）

三つ口フラスコに亜鉛１．３６ｇを秤量し、容器をアルゴン置換して、２，４－ジメチル－１，３－ペンタジエン４．３２ｇおよびメタノール１２ｍｌを加えて懸濁液とした。３塩化ルテニウムｎ水和物（ｎ＝約３）２．５２ｇをメタノール４０ｍｌに溶かした溶液を４０分かけて氷冷下で懸濁液に滴下した。滴下終了後氷冷下で１２０分間攪拌した後、６０℃に昇温して１時間攪拌した。一旦放冷した後、エチルシクロペンタジエン０．９６ｇを投入しそのまま室温で１時間攪拌、６０℃に昇温して３０分間攪拌した。反応終了後室温まで冷却し、グラスフィルターを用いて未反応の亜鉛を取り除いた後、ヘキサン３０ｍｌ×１回、２０ｍｌ×４回抽出した。抽出溶液を減圧下濃縮し、得られた油状物について減圧蒸留を行い、目的物であるＤＥＲとビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムの混合物を２．１８ｇ得た。ガスクロマトグラフィーにて組成を確認したところ、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムの含有量はＤＥＲに対して１４重量%であ

り、収率は６９．５％であった。

[0040] （実施例１３）

三つ口フラスコに亜鉛１．３６ｇを秤量し、容器をアルゴン置換して、２，４－ジメチル－１，３－ペンタジエン４．３２ｇおよびメタノール１２ｍｌを加えて懸濁液とした。３塩化ルテニウムｎ水和物（ｎ＝約３）２．５３ｇをメタノール４０ｍｌに溶かした溶液を４０分かけて氷冷下で懸濁液に滴下した。滴下終了後氷冷下で１２０分間攪拌した後、６０℃に昇温して１時間攪拌した。一旦放冷した後、エチルシクロペンタジエン０．５２ｇを投入しそのまま室温で１時間攪拌、６０℃に昇温して３０分間攪拌した。反応終了後室温まで冷却し、グラスフィルターを用いて未反応の亜鉛を取り除いた後、ヘキサン３０ｍｌ×１回、２０ｍｌ×４回抽出した。抽出溶液を減圧下濃縮し、得られた懸濁液について、アルミナを担体、ヘキサンを溶離液としてカラムクロマトグラフィーを行い、目的物であるＤＥＲとビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムの混合物を２．９８ｇ得た。ガスクロマトグラフィーにて組成を確認したところ、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムの含有量はＤＥＲに対して９８重量%であり、収率は８２．５％であった。

[0041] （実施例１４）

実施例１に記載の方法で作製したルテニウム錯体混合物（ＤＥＲとＤＥＲに対して１重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを含有する）を原料として、図１の装置を用いて、原料温度６６℃、キャリアガス（Ａｒ）流量３０ｓｃｃｍ、原料圧力１５０Ｔｏｒｒ、希釈ガス（Ａｒ）流量１６９ｓｃｃｍ、反応ガス（O_2）流量０．１６ｓｃｃｍ、基板温度２４０℃、反応室内圧力１０Ｔｏｒｒの条件で、ＣＶＤ法によりSiO_2／Ｓｉ基板上に１時間成膜を行った。作製した薄膜を蛍光Ｘ線にて確認したところルテニウムに帰属する特性Ｘ線が観測された。膜厚を走査型電子顕微鏡（以下、ＳＥＭ）により確認したところ２０ｎｍであった。

[0042] （実施例１５）

実施例２に記載の方法で作製したルテニウム錯体混合物（ＤＥＲとＤＥＲに対して５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを含有する）を原料として、図１の装置を用いて、実施例１４と同様の条件で成膜を行った。作製した薄膜を蛍光Ｘ線にて確認したところルテニウムに帰属する特性Ｘ線が観測された。膜厚をＳＥＭにより確認したところ２５ｎｍであった。

[0043] （実施例１６）

実施例３に記載の方法で作製したルテニウム錯体混合物（ＤＥＲとＤＥＲに対して１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを含有する）を原料として、図１の装置を用いて、実施例１４と同様の条件で成膜を行った。作製した薄膜を蛍光Ｘ線にて確認したところルテニウムに帰属する特性Ｘ線が観測された。膜厚をＳＥＭにより確認したところ３０ｎｍであった。

[0044] （実施例１７）

実施例５に記載の方法で作製したルテニウム錯体混合物（ＤＥＲとＤＥＲに対して１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して４．０重量%のビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを含有する）を原料として、図１の装置を用いて、実施例１４と同様の条件で成膜を行った。作製した薄膜を蛍光Ｘ線にて確認したところルテニウムに帰属する特性Ｘ線が観測された。膜厚をＳＥＭにより確認したところ２５ｎｍであった。

[0045] （実施例１８）

実施例６に記載の方法で作製したルテニウム錯体混合物（ＤＥＲとＤＥＲに対して１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して４．０重量%の（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを含有する）を原料として、図１の装置を用いて、実施例１４と同様の条件で成膜を行った。作製した薄膜を蛍光Ｘ線にて確認したところルテニウムに帰属する特性Ｘ線が観測さ

れた。膜厚をＳＥＭにより確認したところ２５ｎｍであった。

[0046] （実施例１９）

実施例７に記載の方法で作製したルテニウム錯体混合物（ＤＥＲとＤＥＲに対して１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して４．０重量%のビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを含有する）を原料として、図１の装置を用いて、実施例１４と同様の条件で成膜を行った。作製した薄膜を蛍光Ｘ線にて確認したところルテニウムに帰属する特性Ｘ線が観測された。膜厚をＳＥＭにより確認したところ２５ｎｍであった。

[0047] （実施例２０）

実施例８に記載の方法で作製したルテニウム錯体混合物（ＤＥＲとＤＥＲに対して１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して２．０重量%のビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して２．０重量%の（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを含有する）を原料として、図１の装置を用いて、実施例１４と同様の条件で成膜を行った。作製した薄膜を蛍光Ｘ線にて確認したところルテニウムに帰属する特性Ｘ線が観測された。膜厚をＳＥＭにより確認したところ２５ｎｍであった。

[0048] （実施例２１）

実施例９に記載の方法で作製したルテニウム錯体混合物（ＤＥＲとＤＥＲに対して１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して２．０重量%のビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して２．０重量%のビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを含有する）を原料として、図１の装置を用いて、実施例１４と同様の条件で成膜を行った。作製した薄膜を蛍光Ｘ線にて確認したところルテニウムに帰属する特性Ｘ線が観測された。膜厚をＳＥＭにより確認したところ２５ｎｍであった。

[0049] （実施例２２）

実施例１０に記載の方法で作製したルテニウム錯体混合物（ＤＥＲとＤＥＲに対して１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して２．０重量%の（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して２．０重量%のビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを含有する）を原料として、図１の装置を用いて、実施例１４と同様の条件で成膜を行った。作製した薄膜を蛍光Ｘ線にて確認したところルテニウムに帰属する特性Ｘ線が観測された。膜厚をＳＥＭにより確認したところ２５ｎｍであった。

[0050] （実施例２３）

実施例１１に記載の方法で作製したルテニウム錯体混合物（ＤＥＲとＤＥＲに対して１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して１．０重量%のビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して１．０重量%の（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して１．０重量%のビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを含有する）を原料として、図１の装置を用いて、実施例１４と同様の条件で成膜を行った。作製した薄膜を蛍光Ｘ線にて確認したところルテニウムに帰属する特性Ｘ線が観測された。膜厚をＳＥＭにより確認したところ２７ｎｍであった。

[0051] （実施例２４）

実施例１４に記載の方法で作製したルテニウム含有膜の電気特性を四探針法で測定したところ、抵抗率は２６０μΩ・ｃｍであった。膜の表面平滑性をＡＦＭで評価したところ（図２）、算術平均粗さは６ｎｍであった。

[0052] （実施例２５）

実施例１５に記載の方法で作製したルテニウム含有膜の電気特性を四探針法で測定したところ、抵抗率は６０μΩ・ｃｍであった。膜の表面平滑性をＡＦＭで評価したところ（図３）、算術平均粗さは４ｎｍであった。

[0053] （実施例２６）

実施例１６に記載の方法で作製したルテニウム含有膜の電気特性を四探針法で測定したところ、抵抗率は５０μΩ・ｃｍであった。膜の表面平滑性をＡＦＭで評価したところ（図４）、算術平均粗さは３ｎｍであった。

[0054] （実施例２７）

実施例２３に記載の方法で作製したルテニウム含有膜の電気特性を四探針法で測定したところ、抵抗率は５５μΩ・ｃｍであった。

[0055] （実施例２８）

実施例１１に記載の方法で作製したルテニウム錯体混合物（ＤＥＲとＤＥＲに対して１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して１．０重量%のビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して１．０重量%の（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムと、ＤＥＲに対して１．０重量%のビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）ルテニウムを含有する）を原料として、図１の装置を用いて、実施例１４と同様の条件で０．５時間成膜を行った。作製した薄膜を蛍光Ｘ線にて確認したところルテニウムに帰属する特性Ｘ線が観測された。膜厚をＳＥＭにより確認したところ５ｎｍであった。実施例２３の結果と併せてインキュベーション時間を算出したところ、２３分であった。

[0056] （比較例１）

ＤＥＲを原料として、図１の装置を用いて、実施例１４と同様の条件で成膜を行った。作製した薄膜を蛍光Ｘ線にて確認したところルテニウムに帰属する特性Ｘ線が観測された。膜厚をＳＥＭにより確認したところ５ｎｍであった。

[0057] （比較例２）

比較例１に記載の方法で作製したルテニウム含有膜の電気特性を四探針法で測定したところ、絶縁膜であった。表面をＡＦＭで評価したところ（図５）、算術平均粗さは９ｎｍであった。

[0058] （比較例３）

ＤＥＲを原料として、図１の装置を用いて、実施例１４と同様の条件で、但し基板温度２５５℃で成膜を行った。作製した薄膜を蛍光Ｘ線にて確認したところルテニウムに帰属する特性Ｘ線が観測された。膜厚をＳＥＭにより確認したところ２０ｎｍであった。作製した膜の抵抗率を四探針法により測定したところ２３４０μΩ・ｃｍであった。

[0059] （比較例４）

ＤＥＲを原料として、図１の装置を用いて、実施例１４と同様の条件で２時間成膜を行った。作製した薄膜を蛍光Ｘ線にて確認したところルテニウムに帰属する特性Ｘ線が観測された。膜厚をＳＥＭにより確認したところ３０ｎｍであった。比較例１の結果と併せてインキュベーション時間を算出したところ、４８分であった。

[0060] 以上の実施例及び比較例から以下のことが理解できる。即ち、

比較例１と実施例１４の比較、比較例１と実施例１５の比較、比較例１と実施例１６の比較、比較例１と実施例１７～２３との比較から、基板温度２４０℃における成膜速度は、本発明のルテニウム錯体混合物を用いた場合は、ＤＥＲを用いた場合よりも大きいことがわかる。

さらに、実施例１７～２３と比較例１との比較から、ＤＥＲ類縁構造化合物［ビス（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム、（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム、ビス（１，３－ジメチルシクロペンタジエニル）ルテニウム］をＤＥＲに対して合計で５重量%以下含有しても、本発明のルテニウム錯体混合物は、ＤＥＲに比べて成膜速度がはるかに大きいことがわかる。

[0061] また、比較例２と実施例２４の比較（図５と図２の比較）、比較例２と実施例２５の比較（図５と図３の比較）、及び比較例２と実施例２６の比較（図５と図４の比較）から、本発明のルテニウム錯体混合物から作製した膜の表面平滑性は、ＤＥＲから作製した膜の表面平滑性よりも良好であることがわかる。

さらに、比較例２と実施例２４の比較、比較例２と実施例２５の比較、及び比較例２と実施例２６の比較から、本発明のルテニウム錯体混合物を用いて製造した膜は、ＤＥＲから作製した膜よりも膜の算術平均粗さが小さいことがわかる。

さらに、比較例３と実施例２４の比較、比較例３と実施例２５の比較、比較例３と実施例２６の比較、及び比較例３と実施例２７の比較から、本発明のルテニウム錯体混合物を用いて基板温度２４０℃で作製した膜の抵抗率は、ＤＥＲを用いて基板温度２５５℃で作製した膜の抵抗率よりも低いことがわかる。

また、比較例１及び４と実施例２３及び２８との比較から、本発明のルテニウム錯体混合物を用いた場合は、ＤＥＲを用いた場合よりもインキュベーション時間が短いことがわかる。

[0062] 即ち、本発明のルテニウム錯体混合物を用いれば、より低温でより抵抗率の低い膜を製造することができる。さらに、ＤＥＲを原料として用いた場合よりも短い時間でルテニウム含有膜を製造することができる。

[0063] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、２００９年１２月２８日出願の日本国特許出願（特願２００９－２９７１９６）及び２０１０年８月９日出願の日本国特許出願（特願２０１０－１７８６９７）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明によるルテニウム錯体混合物は、ルテニウム含有膜成膜用組成物として用いることができる。また当該混合物を成膜原料として用いることにより、原料の安定供給が可能となり、かつＤＥＲを原料として用いた場合よりもさらに低温でルテニウム含有膜を製造することが可能になる。得られたルテニウム含有膜は、ＤＥＲから製造したルテニウム含有膜よりも良好な電気

特性を有する。また、ＤＥＲを原料として用いた場合よりも短い時間でルテニウム含有膜を製造することが可能になる。よって、本発明の工業的価値は顕著である。

符号の説明

[0065] １　原料容器

２　恒温槽

３　反応室

４　基板

５　反応ガス

６　希釈ガス

７　キャリアガス

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

１１　真空ポンプ

１２　排気

請求の範囲

[請求項1] （２，４－ジメチルペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム及び（２，４－ジメチルペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムに対して０．１～１００重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを含有することを特徴とする、ルテニウム錯体混合物。

[請求項2] （２，４－ジメチルペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムに対し、０．１～３０重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを含有することを特徴とする、請求項１に記載のルテニウム錯体混合物。

[請求項3] （２，４－ジメチルペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムに対し、０．１～１５重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを含有することを特徴とする、請求項１又は２に記載のルテニウム錯体混合物。

[請求項4] （２，４－ジメチルペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムに対し、５重量%以下の（２，４－ジメチルペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム類縁構造化合物を含有することを特徴とする、請求項１～３のいずれかに記載のルテニウム錯体混合物。

[請求項5] 請求項１～４のいずれかに記載の混合物から成ることを特徴とする、ルテニウム含有膜成膜用組成物。

[請求項6] （２，４－ジメチルペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウム及び（２，４－ジメチルペンタジエニル）（エチルシクロペンタジエニル）ルテニウムに対して０．１～１００重量%のビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムを混合することを特徴とする、請求項１～４のいずれかに記載のルテニウム錯体混合物の製造方法。

[請求項7] 亜鉛及び溶媒の存在下、ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ル

テニウム１モルに対して、エチルシクロペンタジエンを０．５～１．０モル反応させることを特徴とする、請求項１～４のいずれかに記載のルテニウム錯体混合物の製造方法。

[請求項8] ビス（２，４－ジメチルペンタジエニル）ルテニウムが、２，４－ジメチルー１，３－ペンタジエンと一般式［１］

$RuX_3 \cdot nH_2O$ ［１］

［式中Ｘはハロゲンを表し、ｎは０～１０を示す。］で表されるハロゲン化ルテニウムを溶媒及び亜鉛存在下で反応させることにより得られたものである、請求項７に記載のルテニウム錯体混合物の製造方法。

[請求項9] 請求項１～４のいずれかに記載のルテニウム錯体混合物を原料として用いることを特徴とするルテニウム含有膜の製造方法。

[請求項10] 請求項９に記載の方法により製造されることを特徴するルテニウム含有膜。