

(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 11 日(11.04.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/051670 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/18 (2006.01) C07C 211/65 (2006.01)
C07C 257/14 (2006.01) C07F 15/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/075855
- (22) 国際出願日: 2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)
- (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 2011-222562 2011 年 10 月 7 日(07.10.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 気相成長株式会社 (GAS-PHASE GROWTH LTD.) [JP/JP]; 〒1840011 東京都小金井市東町四丁目 2 番 20 号 Tokyo (JP). 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 町田 英明 (MACHIDA Hideaki) [JP/JP]; 〒1840011 東京都小金井市東町四丁目 2 番 20 号 気相成長株式会社内 Tokyo (JP). 石川 真人 (ISHIKAWA Masato) [JP/JP]; 〒1840011 東京都小金井市東町四丁目 2 番 20 号 気相成長株式会社内 Tokyo (JP). 須藤 弘 (SUDOH Hiroshi) [JP/JP]; 〒1840011 東京都小金井市東町四丁目 2 番 20 号 気相成長株式会社内 Tokyo (JP). 河野 有美子 (KAWANO Yumiko) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP).

ashi (JP). 岩井 和俊 (IWAI Kazutoshi) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン九州株式会社内 Yamanashi (JP).

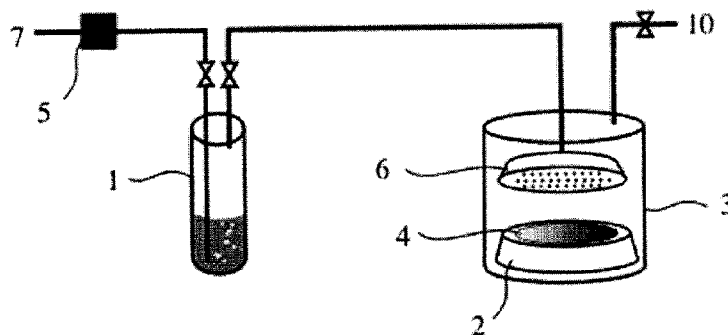
- (74) 代理人: 宇高 克己, 外 (UDAKA Katsuki et al.); 〒1010025 東京都千代田区神田佐久間町 1-1-4 第二東ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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))

(54) Title: COBALT-FILM-FORMING METHOD, COBALT-FILM-FORMING MATERIAL, AND NOVEL COMPOUND

(54) 発明の名称: コバルト系膜形成方法、コバルト系膜形成材料、及び新規化合物



(57) Abstract: Provided is a technique making it easy to form a high-quality cobalt-based film which has a low melting point and is liquid at about 40°C, is unlikely to solidify and create a blockage midway in piping, and enables a stable supply of raw material, the technique involving the use of cobalt bis(N,N'-diisopropyl-propionamidinate).

(57) 要約: 融点が低く、40°C前後で液体であり、配管途中での固化閉塞を引き起こす恐れが小さく、原料の安定供給が行え、高品質なコバルト系膜の形成が容易な技術を提供することであって、ビス(N,N'-ジイソプロピルプロピオンアミジネート)コバルトが用いられる。

WO 2013/051670 A1

明 細 書

発明の名称：

コバルト系膜形成方法、コバルト系膜形成材料、及び新規化合物

技術分野

[0001] 本発明は、例えばコバルト系膜形成技術に関する。

背景技術

[0002] コバルト系膜（例えば、金属コバルト、コバルト合金、酸化コバルト、窒化コバルト等の膜）は、導電性材料や磁性材料などの様々な分野で求められている。コバルト合金、例えばC₆₀WP合金は、近年、LSIに用いられる銅配線の保護膜として注目されている。金属C₆₀膜をSi上に形成した後に加熱して得られるコバルトシリサイドは、コンタクト材料として注目されている。

[0003] 化学気相成長方法あるいは原子層制御成長方法によるコバルト系膜の成膜において、原料物質として、例えばコバルトカルボニル化合物、 β -ジケトナートコバルト錯体、シクロペンタジエニル系コバルト錯体などが提案されている。

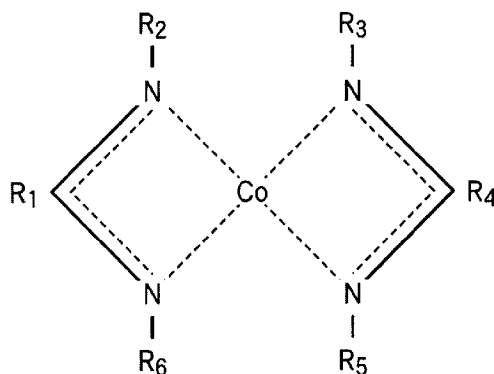
[0004] 成膜原料化合物にO（酸素原子）を持つコバルトカルボニル化合物や β -ジケトナートコバルト錯体が用いられた場合、形成された膜はOを内部に取り込んだものとなっている。この為、コバルト膜が酸化膜の場合には、大きな問題とならない。しかし、目的とするコバルト膜が金属（合金の場合も含まれる）膜である場合、問題が起きる。窒化膜である場合にも、問題であろうと考えられる。更に、コバルトカルボニル化合物はCOを持つ化合物である。この為、合成時や膜形成時において、有毒なCOに対する対策が必要である。すなわち、危険性が高い。取扱い性が良くない。

[0005] シクロペンタジエニル系コバルト錯体はO（酸素原子）を持たないので、形成された膜は、基本的には、Oを内部に取り込んでない。しかし、成膜時の温度は高いことが要求されている。この為、LSI作製などの場合には適

していない。更には、分解温度が高いことから、形成された膜は内部にCを取り込んでいることが多い。

[0006] このような観点から、今日、例えばCo系の金属（合金）膜を形成する為の材料として、コバルトアミジネート錯体が提案されている。

[0007] 例えば、非特許文献1（Zhengwen Li, Don Kuen Lee, Michael Coulter, Leonard N. J. Rodriguez and Roy G. Gordon, Dalton Trans., 2008, 2592-2597）、特許文献1（特表2006-511716号公報（w o 2 0 0 4 / 0 4 6 4 1 7））は、下記一般式で表される化合物を提案している。



上記一般式中、 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 は、水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、トリアルキルシリル基、フルオロアルキル基、又は他の非金属原子もしくは基から選ばれる。例えば、 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基もしくはフルオロアルキル基またはシリルアルキル基である。

前記非特許文献1は、ビス（N, N' -ジイソプロピルアセトアミジネート）コバルト（上記一般式中、 $R_1 = R_4 = CH_3$, $R_2 = R_3 = R_5 = R_6 = C_3H_7$ ）を提案している。

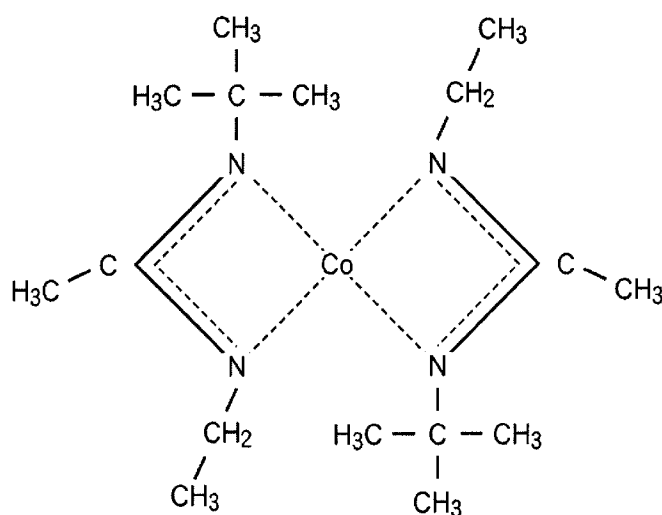
前記特許文献1が具体的実施例として挙げた化合物は、ビス（N, N' -ジイソプロピルアセトアミジネート）コバルト（上記一般式中、 $R_1 = R_4 = CH_3$, $R_2 = R_3 = R_5 = R_6 = C_3H_7$ ）、ビス（N, N' -ジ-*t*-ブチルアセトアミジネート）コバルト（上記一般式中、 $R_1 = R_4 = CH_3$, $R_2 = R_3 = R_5 = R_6 = C_4H_9$ ）、ビス（N, N' -ジ-*sec*-ブチルアセトアミジ

ネート)コバルト(上記一般式中、 $R_1 = R_4 = CH_3$ 、 $R_2 = R_3 = R_5 = R_6 = C_4H_9$)である。

[0008] 前記化合物(ビス(N, N'-ジイソプロピルアセトアミジネート)コバルト)は、ペプチド合成分野で、現在、標準的に使用されているN, N'-ジイソプロピルカルボジミドを原料としている。この為、前記化合物は、安価、かつ、容易に合成される。更には、高真空下(0.05 torr)において、80℃前後の温度で、揮発が可能である。

しかし、融点が84℃(非特許文献1参照)である。この為、輸送途中の配管中にコールドスポットが存在すると、固化閉塞が引き起こされる。従って、成膜装置の温度管理に対する要求が厳しい。この為、量産性が悪い。更には、室温で固体である為、LSIにおける成膜原料としての高純度品の量産が困難である。

[0009] 特許文献2(特開2011-63848号公報)も、上記一般式で表される化合物を提案している。特に、下記構造式で表される化合物(上記一般式中、 $R_1 = R_4 = CH_3$ 、 $R_2 = R_5 = C_4H_9$ 、 $R_3 = R_6 = C_2H_5$: Co(tBu-Et-Et-amd)₂)を提案している。



[0010] 上記特許文献2が提案した上記構造式の化合物には、ビス(N, N'-ジイソプロピルアセトアミジネート)コバルトの問題点は少ない。

しかし、この化合物は、液体であるにも拘わらず、高真空下での沸点が高

い。この為、揮発し難い。成膜を行う場合に、成膜空間へ供給できる原料量が不足する。この為、良好なステップカバレジを得られない恐れが有る。更に、前記化合物は、左右が非対象な構造である。この為、合成が容易で無く、製造コストが高い。

先行技術文献

非特許文献

- [0011] 非特許文献1: Zhengwen Li, Don Kuen Lee, Michael Coulter, Leonard N. J. Rodriguez and Roy G. Gordon, Dalton Trans., 2008, 2592-2597

特許文献

- [0012] 特許文献1: 特表2006-511716号公報 (w o 2 0 0 4 / 0 4 6 4 1 7)

特許文献2: 特開2011-63848号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明が解決しようとする課題は、前記問題点を解決することである。特に、融点が低く、40℃前後で液体であり、配管途中での固化閉塞を引き起こす恐れが小さく、反応律速状態を得るのに十分な量の原料を安定して供給でき、被覆性に優れ、高品質なコバルト系膜の形成が容易な技術を提供することである。更には、用いる膜形成原料が高純度で安価に得られることをも目的とする。

課題を解決するための手段

- [0014] 前記の課題を解決する為の検討が、鋭意、推し進められて行った。

その結果、ビス (N, N' -ジイソプロピルプロピオンアミジネート) コバルト ($\text{Co} [\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N-i-C}_3\text{H}_7]_2$) は、融点が約38℃ (高くとも、約40℃以下) であることが判った。

前記化合物は、室温から僅かな加温によって、液化する。この為、気化が容易である。更には、成膜室 (分解室: 反応室) までの配管途中でのコール

ドスポットでの固化閉塞が起こり難い。

このようなことから、化学気相成長方法や原子層制御成長方法によって、高品質なコバルト膜（例えば、コバルト合金膜）の形成が可能なが見出されるに至った。

更に、前記化合物は、例えばN，N'－ジイソプロピルカルボジミドを原料として、安価に合成できることも判った。かつ、高純度な化合物が得られることも判った。

[0015] 上記知見に基づいて本発明が達成された。

[0016] 前記の課題は、

ビス（N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトであることを特徴とする新規化合物によって解決される。

[0017] 前記の課題は、

コバルト系膜を形成する為の材料であって、

ビス（N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトを有することを特徴とするコバルト系膜形成材料によって解決される。

[0018] 前記の課題は、

コバルト系膜を形成する為の材料であって、

ビス（N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトと、溶媒

とを有することを特徴とするコバルト系膜形成材料によって解決される。

[0019] 上記本発明において、前記溶媒は、好ましくは、炭化水素系化合物の群の中から選ばれる一種または二種以上である。或いは、エーテル系化合物の群の中から選ばれる一種または二種以上である。又は、N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジンである。

[0020] 前記の課題は、

前記コバルト系膜形成材料が成膜室に輸送される輸送工程と、

前記成膜室に輸送されたビス（N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトの分解により基板上にコバルト系膜が形成される成膜工

程

とを有することを特徴とするコバルト系膜形成方法によって解決される。

[0021] 上記本発明において、好ましくは、前記成膜室に、 NH_3 及び／又は NH_3 生成化合物と、 H_2 とが、供給される工程を有する。（前記 H_2 ）／（前記 NH_3 及び／又は NH_3 生成化合物）は、好ましくは、0.0001～2（モル比）である。前記 NH_3 及び／又は前記 NH_3 生成化合物と、前記 H_2 との両方が、供給されることが好ましいが、場合によっては、どちらか一方のみでも可能である。

[0022] 上記本発明において、前記成膜工程は、好ましくは、少なくとも、第1成膜工程と第2成膜工程とを有する。前記第2成膜工程は、前記第1成膜工程の後の工程である。好ましくは、 P_1 （前記第1成膜工程における前記成膜室の内部圧力） $> P_2$ （前記第2成膜工程における前記成膜室の内部圧力）である。場合によっては、 $P_1 = P_2$ とすることも可能である。前記第2成膜工程においては、好ましくは、 NH_3 （及び／又は NH_3 生成化合物）と H_2 とが供給される。（前記 H_2 ）／（前記 NH_3 及び／又は NH_3 生成化合物）は、好ましくは、0.0001～2（モル比）である。前記第1成膜工程においても、好ましくは、 NH_3 及び／又は NH_3 生成化合物が供給される。しかし、 H_2 は、好ましくは、実質上、供給されない。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、コバルト系膜が良好に形成できる。

すなわち、コバルト系膜を形成する為の原料であるビス（N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトは、融点が約38℃（高くとも、約40℃以下）である。従って、室温から僅かな加温によって、液化する。この為、気化が容易である。成膜室までの配管途中での固化閉塞が起こり難い。このようなことから、化学気相成長方法または原子層制御成長方法によって、高品質なコバルト膜（例えば、コバルト金属（合金）膜）が安定して形成された。

[0024] N，N'－ジイソプロピルカルボジミドを原料とすることによって、高純

度なビス（N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトが安価に得られた。

図面の簡単な説明

[0025] [図1] CVD装置の概略図

[図2] CVD装置の概略図

[図3] Co膜の比抵抗のグラフ

[図4] SEM写真

発明を実施するための形態

[0026] 第1の発明は新規化合物である。本化合物はビス（N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルト（ $\text{Co}[\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N-i-C}_3\text{H}_7]_2$ ）である。前記一般式において、 $\text{R}_1=\text{R}_4=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)$ ， $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_5=\text{R}_6=\text{i-C}_3\text{H}_7$ の化合物である。

[0027] 第2の発明はコバルト系膜形成材料である。特に、例えば化学気相成長方法または原子層制御成長方法によってコバルト系膜（例えば、コバルト金属（合金）膜）を形成する為の材料である。本材料は、ビス（N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトを有する。好ましくは、溶媒を更に有する。前記溶媒は、好ましくは、炭化水素系化合物（直鎖状、分岐鎖状、環状いずれのタイプのものでも良い。）の群の中から選ばれる一種または二種以上である。若しくは、エーテルの群の中から選ばれる一種または二種以上である。又は、N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジンである。前記炭化水素系化合物は炭素数5～40の炭化水素系化合物が好ましい。更に好ましくは炭素数5～21の炭化水素系化合物である。例えば、ペンタン（ C_5H_{12} ）、ヘキサン（ C_6H_{14} ）、ヘプタン（ C_7H_{16} ）、オクタン（ C_8H_{18} ）、ノナン（ C_9H_{20} ）、デカン（ $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ）、ウンデカン（ $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ ）、ドデカン（ $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ ）、トリデカン（ $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ ）、テトラデカン（ $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ ）、ペンタデカン（ $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ ）、ヘキサデカン（ $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ）、ヘプタデカン（ $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ ）、オクタデカン（ $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ ）、ノナデカン（ $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ ）、イコサン（ $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ）、ヘンイコサン（ $\text{C}_{21}\text{H}_{44}$ ）が挙げられる。

中でも好ましいのは炭素数が5～15の炭化水素である。前記エーテルは、炭素数が4～14のエーテルが好ましい。例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジベンジルエーテルが挙げられる。尚、上記溶媒の中でも、特に好ましいのは、炭化水素系の溶媒（構成元素はC，H）である。それは、分解温度が高く、安定であるからによる。更には、安価である。例えば、エーテル系の溶媒は、溶解性は高いものの、成膜温度で分解の恐れがあり、膜中に酸素の混入が懸念される。

[0028] 第3の発明はコバルト系膜形成方法である。特に、例えば化学気相成長方法または原子層制御成長方法によって、コバルト系膜（例えば、コバルト金属（合金）膜）を形成する方法である。勿論、膜は金属膜に限られない。例えば、シリサイド膜が挙げられる。或いは、窒化膜が挙げられる。本方法は、前記コバルト系膜形成材料が成膜室に輸送される輸送工程を有する。本方法は、前記成膜室に輸送されたビス（N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトの分解により、基板上にコバルト系膜が形成される成膜工程を有する。前記成膜工程は一段の場合と、二段以上の場合とが有る。前記一段の成膜工程は、全成膜工程を通じての成膜条件が一つの場合である。前記二段以上の成膜工程は、全成膜工程を通じての成膜条件が二つ以上有る場合である。例えば、二段の成膜工程は、Aの条件下で成膜が行われた後、B（≠A）の条件下で成膜が行われる場合である。

前記成膜工程が一段の場合、好ましくは、前記成膜室に、 NH_3 及び／又は NH_3 生成化合物と、 H_2 とが、供給される。（前記 H_2 ）／（前記 NH_3 及び／又は NH_3 生成化合物）は、好ましくは、0.0001～2である。前記値はモル比である。 NH_3 生成化合物が用いられた場合、前記モル比の値は、生成した NH_3 による値である。本成膜工程では、 H_2 と NH_3 （及び／又は NH_3 生成化合物）との両方が用いられるのが好ましいが、 H_2 が供給されなくても良い。 H_2 供給量＝0の場合、前記値（モル比）は0である。

前記成膜工程が二段以上の場合、好ましくは、少なくとも、第1成膜工程

と第2成膜工程とを有する。前記第2成膜工程は、前記第1成膜工程の後の工程である。好ましくは、 P_1 （前記第1成膜工程における前記成膜室の内部圧力） $>P_2$ （前記第2成膜工程における前記成膜室の内部圧力）である。場合によっては、 $P_1=P_2$ とすることも可能である。前記第2成膜工程においては、好ましくは、前記 NH_3 （及び／又は前記 NH_3 生成化合物）と前記 H_2 との両方が供給される。（前記 H_2 ）／（前記 NH_3 及び／又は NH_3 生成化合物）は、好ましくは、0.0001～2である。前記値はモル比である。 NH_3 生成化合物が用いられた場合、前記モル比の値は、生成した NH_3 による値である。前記第1成膜工程にあっても、好ましくは、 NH_3 （及び／又は NH_3 生成化合物）が供給される。しかし、 H_2 は、好ましくは、実質上、供給されない。

[0029] 上記のようにして得られたC₆₀系膜は、成膜された膜中の不純物としてのO、C成分が極めて少ないものであった。すなわち、O、C等の不純物成分はXPS（X線光電子分光法）では、検出できなかった。つまり、純度が高い膜であった。

更に、成膜過程における支障が起き難いものであった。例えば、原料200gを用いて気化、成膜し、170gを使い切った後、原料容器を取り外して、配管内部を観察したが、成膜室までの配管途中での固化閉塞は無かった。

[0030] 以下、具体的実施例を挙げて本発明が説明される。しかし、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0031] 〔ビス（N，N′-ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトの合成方法I〕

反応は不活性ガス雰囲気下で行われた。63.1gのN，N′-ジイソプロピルカルボジミドが1000mlのジエチルエーテルに溶解された。この溶液が−40℃に冷却された。0.5molのエチルリチウムを含有するベンゼン溶液が、前記溶液に、徐々に、滴下された。この後、室温で4時間の攪拌が行われた。この反応混合液が、33gの塩化コバルトが600mlの

テトラヒドロフランに懸濁した溶液に、徐々に、滴下された。この後、4時間の攪拌が行われた。溶媒留去後、1500 ml のノルマルヘキサンが加えられた。不溶物が濾過された。溶媒留去後、減圧 (0.1 torr) 蒸留が行われた。

これにより、ビス (N, N' -ジイソプロピルプロピオンアミジネート) コバルトが得られた。

収量は80 g (収率: 80%) であった。沸点は83℃であった。融点は37℃であった。

[0032] [ビス (N, N' -ジイソプロピルプロピオンアミジネート) コバルトの合成方法 I I]

反応は不活性ガス雰囲気下で行われた。49.5 g の N, N' -ジイソプロピルカルボジミドが200 ml のジエチルエーテルに溶解された。この溶液が0℃に冷却された。0.43 mol のエチルマグネシウムブロマイド (マグネシウムと臭化エチルとから調整) を含有するエーテル溶液が、前記溶液に、徐々に、滴下された。この後、室温で4時間の攪拌が行われた。この反応混合液が水で失活させられた。この後、水酸化ナトリウム水溶液で pH 12 以上に調整された。pH 調整後、エーテル層が分離された。水層がクロロホルムによって抽出され、先のエーテル層と合わせられた。この後、溶媒が留去された。溶媒留去後、減圧蒸留が行われた。

これにより、N, N' -ジイソプロピルプロピオンアミジンが得られた。

収量は50.3 g (収率: 82%) であった。

¹H-NMR による測定結果は、次の通りであった。ケミカルシフト位置とピークの割れ方、更には面積から、本化合物が同定された。

¹H-NMR (C₆D₆, ppm) : 0.84 (t, 3H, CH₂CH₃), 1.14 (m, 12H, CH(CH₃)₂), 1.74 (q, 2H, CH₂CH₃), 3.8 (br, 2H, CH(CH₃)₂)

上記 N, N' -ジイソプロピルプロピオンアミジン 50 g (0.32 mol) がジエチルエーテル 800 ml に加えられた。この後、-40℃に冷却

された。0.32 mol のノルマルブチルリチウムを含有するヘキサン溶液が、前記溶液に、徐々に、滴下された。そして、室温で4時間の攪拌が行われた。この反応混合液が、20.7 g (0.16 mol) の塩化コバルトが600 ml のテトラヒドロフラン600 ml に懸濁した溶液に、徐々に、滴下された。この後、4時間の攪拌が行われた。溶媒留去後、1200 ml のノルマルヘキサンが加えられた。そして、不溶物が濾過された。溶媒留去後、減圧 (0.1 torr) 蒸留が行われた。

これにより、ビス (N, N' -ジイソプロピルプロピオンアミジネート) コバルトが得られた。

収量は56 g (収率: 93%) であった。沸点は83℃であった。融点は37℃であった。

[0033] [ビス (N, N' -ジイソプロピルアセトアミジネート) コバルトの合成方法]

反応は不活性ガス雰囲気下で行われた。N, N' -ジイソプロピルカルボジミド124 g がジエチルエーテル700 ml に溶解された。この溶液が-40℃に冷却された。0.98 mol のメチルリチウムを含有するエーテル溶液が、前記溶液に、徐々に、滴下された。この後、室温で4時間の攪拌が行われた。この反応混合液が、64 g の塩化コバルトが500 ml のテトラヒドロフランに懸濁した溶液に、徐々に、滴下された。この後、4時間の攪拌が行われた。溶媒留去後、1500 ml のノルマルヘキサンが加えられた。そして、不溶物が濾過された。溶媒留去後、減圧 (0.1 torr) 下で昇華が行われた。

これにより、ビス (N, N' -ジイソプロピルアセトアミジネート) コバルトが得られた。

但し、得られたビス (N, N' -ジイソプロピルアセトアミジネート) コバルトは、昇華装置から取り出すことが難しかった。この為、粗収量は110 g (粗収率: 64%) であった。昇華精製である為、連続精製が出来なかった。例えば、昇華精製中に装置が何度も詰まった。この為、数回に分けて

の精製・採取が行われた。そして、高純度な精製が出来なかった。融点は 84°C （非特許文献参照）であった。

[0034] 〔C o 薄膜の形成〕

〔実施例 1〕

図 1 は、C o 系膜を成膜する為の装置の概略図である。図 1 中、1 は原料容器、2 は基板を保持して加熱する基板加熱器、3 は成膜チャンバー（分解反応炉）、4 は基板、5 は流量制御器、6 はシャワーヘッドである。7 は、キャリアガス（水素または Ar 、 N_2 など不活性ガス）である。10 は、成膜時に成膜チャンバー内に導入する添加ガス（例えば、 Ar 、 N_2 などの不活性ガス、及び H_2 、 NH_3 などの還元性ガス）である。

図 1 の装置が用いられ、基板 4 上に C o 膜が成膜された。

すなわち、原料容器 1 内にビス（N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトが入れられた。原料容器 1 に取り付けられたヒーター（図示せず）により、原料が 90°C に加熱された。水素ガス（キャリアガス）が $20\text{ ml}/\text{分}$ の割合で供給され、バブリングが行われた。これにより、ビス（N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトが、水素ガスと共に、成膜チャンバー 3 に導かれた。成膜チャンバー 3 の壁、シャワーヘッド 6 及び原料容器 1 からシャワーヘッド 6 までの配管は 120°C に加温されている。ポンプ（図示せず）により、成膜チャンバー 3 内は真空中に排気された。成膜チャンバー 3 とポンプとの間に設けられた圧力調整弁（図示せず）により、チャンバー 3 は所望の成膜圧力 1 kPa に調整されている。基板 4 は基板加熱器 2 により 280°C に加熱されている。その結果、基板 4 上に膜が形成された。

上記のようにして形成された膜は、面内均一性に優れたものであった。この膜が XPS で調べられた。その結果、膜中の C，O，N は $5\text{ at. \%}$ 以下であることが確認された。

[0035] 〔実施例 2〕

図 1 の装置が用いられ、基板 4 上に C o 膜が成膜された。キャリアガス 7

として10 s c c mのA rガスが、成膜時添加ガス10として40 s c c mのA rガスと20 s c c mのN H₃ガスと80 s c c mのH₂ガスとが用いられた以外は、実施例1と同様に行われた。成膜時間は30分間であった。

その結果、基板4上に厚さ37 n m、比抵抗38 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ のC o膜が形成された。X P Sでの組成分析によれば、膜中のC, O, Nは5 a t. %以下であった。

[0036] [実施例3]

図1の装置が用いられ、基板4上にC o膜が成膜された。キャリアガス7として25 s c c mのA rガスが、成膜時添加ガス10として100 s c c mのA rガスと500 s c c mのN H₃ガスと50 s c c mのH₂ガスとが用いられた以外は、実施例1と同様に行われた。成膜時間は20分間であった。

その結果、基板4上に厚さ23.6 n m、シート抵抗18.8 $\Omega/\square$ 、比抵抗44.4 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ のC o膜が形成された。X P Sでの組成分析によれば、膜中のC, O, Nは5 a t. %以下であった。

[0037] [実施例4]

図2は、C o系膜を成膜する為の装置の概略図である。図2中、1は原料容器、2は基板加熱器、3は成膜チャンバー、4は基板、6はシャワーヘッド、8は気化器である。9は原料容器1から気化器8へ原料を圧送する原料圧送用ガス（例えば、H e, A rなどの不活性ガス）である。10は成膜時に成膜チャンバー内に導入する添加ガス（例えば、A r, N₂等の不活性ガス、及びH₂, N H₃等の還元性ガス）である。11は原料圧送用ガス9の圧力制御器である。12は液体流量制御器である。液体流量制御器12は気化器8への原料液体の圧送流量を制御する。

図2の装置が用いられ、基板4上にC o膜が成膜された。

すなわち、原料容器1内にビス（N, N' -ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトのデカン溶液が入れられた。原料圧送用ガス9としてN₂ガスが用いられ、原料圧送用ガス圧力制御器11により0.1 M P aに調

整された。液体流量制御器 12 により、ビス (N, N' -ジイソプロピルプロピオンアミジネート) コバルトのデカン溶液が 0.1 mg/min となるように調整され、圧送された。これにより、ビス (N, N' -ジイソプロピルプロピオンアミジネート) コバルトのデカン溶液が気化器 8 に送り込まれた。気化器 8 に送り込まれたビス (N, N' -ジイソプロピルプロピオンアミジネート) コバルトは、キャリアガスとして 50 sccm の Ar ガスと共に、成膜チャンバー 3 に導かれた。成膜時添加ガス 10 として、Ar ガス 40 sccm 、 NH_3 ガス 20 sccm 、 H_2 ガス 80 sccm も成膜チャンバー 3 に供給された。成膜チャンバー 3 の壁、シャワーヘッド 6 及び原料容器 1 からシャワーヘッド 6 までの配管は 120°C に加温されている。ポンプ (図示せず) により、成膜チャンバー 3 内は真空に排気された。成膜チャンバー 3 とポンプとの間に設けられた圧力調整弁 (図示せず) により、チャンバー 3 は所望の成膜圧力 1 kPa に調整されている。基板 4 は基板加熱器 2 により 300°C に加熱されている。その結果、基板 4 上に膜が形成された。

上記のようにして形成された膜は、面内均一性に優れたものであった。この膜が XPS で調べられた。その結果、膜中の C, O, N は $5 \text{ at. \%}$ 以下であることが確認された。

[0038] [実施例 5]

実施例 4 において、デカン ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) の代わりに、テトラヒドロフランが用いられた以外は、同様に行われ、基板 4 上に膜が形成された。

上記のようにして形成された膜は、面内均一性に優れたものであった。この膜が XPS で調べられた。その結果、膜中の C, O, N は $5 \text{ at. \%}$ 以下であることが確認された。

[0039] [実施例 6]

実施例 4 において、デカン ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) の代わりに、N, N' -ジイソプロピルプロピオンアミジンが用いられた以外は、同様に行われ、基板 4 上に膜が形成された。

上記のようにして形成された膜は、面内均一性に優れたものであった。こ

の膜がXPSで調べられた。その結果、膜中のC, O, Nは5 at. %以下であることが確認された。

[0040] [比較例1]

実施例1において、ビス(N, N'-ジイソプロピルプロピオンアミジネート)コバルトの代わりに、ビス(N, N'-ジイソプロピルアセトアミジネート)コバルト(前記非特許文献1や特許文献1に開示の化合物)が用いられた以外は、同様に行われた。

原料容器1内にビス(N, N'-ジイソプロピルアセトアミジネート)コバルトが入れられた。水素ガス(キャリアガス)が20ml/分の割合で供給され、バブリングが行われた。これにより、ビス(N, N'-ジイソプロピルアセトアミジネート)コバルトが、水素ガスと共に、分解反応炉3に導かれた。原料容器1及び配管は、各々、90, 120℃に加温されている。系内は真空中に排気されている。基板4は280℃に加熱されている。

しかし、原料容器1や配管の冷えた個所において、ビス(N, N'-ジイソプロピルアセトアミジネート)コバルトが固化し、通路が塞がれるようになった。この為、作業は中止せざるを得なかった。翌日、配管を出来るだけ均一に加温できるように配管に加熱部品が施された。この後、作業が開始された。しかし、キャリアガスの流れ(バブリング)が観察されず、再開できなかった。原料容器1を開けて見た処、バブリング管内部で固化閉塞が起きていた。原料容器1を100℃で2時間加温しても、容器深部にまで熱が伝わらず、バブリング管内部に詰まった原料は融解しなかった。この為、成膜作業は諦めざるを得なかった。

[0041] [比較例2]

実施例1において、ビス(N, N'-ジイソプロピルプロピオンアミジネート)コバルトの代わりに、ビス(N-ターシャリブチル-N'-エチルプロピオンアミジネート)コバルトが用いられた以外は、同様に行われた。

すなわち、原料容器1内に前記化合物が入れられた。そして、水素ガス(キャリアガス)が20ml/分の割合で供給され、バブリングが行われた。

これにより、前記化合物が、水素ガスと共に、成膜チャンバー 3 に導かれた。原料容器 1 及び配管は、各々、90、120℃に加温されている。系内は真空中に排気されている。基板 4 は 350℃に加熱されている。その結果、基板 4 上に膜が形成された。

上記のようにして形成された膜は、実施例 1 で得られた膜に比べて、面内均一性が劣り、膜厚も薄かった。実験後に原料容器 1 の重量を測った処、実施例 1 の場合よりも原料の減少量が少なかった。その理由として、ビス（N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトよりも沸点が高く、揮発量が少ないからであると考えられた。

そこで、原料容器 1 及び配管を、各々、110、130℃に昇温し、同様な実験を行った。その結果は、面内均一性の改善が認められたものの、膜厚は僅かの増加に過ぎなかった。実施例 1 の場合の如きの厚い膜は得られなかった。

基板 4 を 450℃に加熱して同様な実験が行われた。この場合、ようやく、実施例 1 の場合の如きの厚さの膜が得られた。しかし、この場合の膜が XPS で調べられた結果、C_{1s}以外に C（炭素）の混入量が多い膜であることが確認された。すなわち、実施例 1 の如きの純度が高い C_{1s}膜は得られなかった。

[0042] [実施例 7]

原料容器内にビス（N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトが入れられた。原料容器に取り付けられたヒーターにより、原料が加熱された。キャリアガスが供給され、バブリングが行われた。これにより、ビス（N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトが、成膜チャンバー内に導かれた。前記チャンバーには、載置台を兼ねた抵抗加熱型ステージヒーターが設けられている。前記ヒーターによって、前記載置台上の基板は 320℃に加熱されている。前記チャンバー内は真空中に排気されている。成膜工程においては、下記の圧力、ガス流量に制御されている。

[成膜工程]

[第1ステップ (NH_3/H_2 雰囲気での成膜前加熱)]

圧力: 8 Torr

ガス流量 (sccm) 比: 希釈Ar/ $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 100/200/500$

時間: 30 sec

[第2ステップ (成膜)]

圧力: 8 Torr

ガス流量 (sccm) 比: 希釈Ar/ NH_3/H_2 /キャリアAr = $100/200/500/100$

時間: 3600 sec

[第3ステップ (NH_3/H_2 雰囲気での成膜後加熱)]

圧力: 8 Torr

ガス流量 (sccm) 比: 希釈Ar/ $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 100/357/236$

時間: 600 sec

前記第1ステップの NH_3 雰囲気での成膜前加熱は、予め、基板表面を NH_3 を含む雰囲気にしておくことを目的とした。これにより、前記第2ステップの成膜初期において、原料化合物 (Co化合物) の分解が促進される。前記第3ステップの NH_3/H_2 雰囲気での成膜後加熱は、前記第2ステップの成膜が終了した後、基板表面に残留する原料化合物 (Co化合物: 未分解あるいは分解不十分なCo化合物) を十分に分解させることを目的とした。或いは、成膜表面を清浄にすることを目的とした。

前記キャリアArは、前記原料容器を経由してバブリング法で原料蒸気をキャリアするArである。前記希釈Arは、前記原料容器を経由せず、前記チャンバー内の反応空間に導入されるArである。

前記チャンバー下部では、第1ステップから第3ステップを通して、前記ステージヒーターへの余分な成膜を避ける為、ボトムパージと呼ばれるArガスが300 sccmの割合で流通している。

成膜時、希釈Ar, NH_3 , H_2 , キャリアAr、原料蒸気およびボトムパージArが流通した状態で、所望の圧力に制御された。例えば、前記チャン

バーと排気ポンプの間に設けられた圧力調整弁により、例えば8 Torrに調整された。

上記工程を経ることによって、Co膜が基板上に成膜された。この膜は厚さが65.3 nmであった。シート抵抗は4.093 $\Omega/\square$ であった。比抵抗は26.7 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

前記第2ステップ（成膜工程）において、 H_2 と NH_3 との流量比が換えられ、同様に行われた。この時に得られた膜の特性が図3に示される。図3は比抵抗（縦軸）－ H_2/NH_3 流量比（横軸）の関係を示す。図3中、 H_2/NH_3 流量比が0の時の値は H_2 が供給されなかった場合の比抵抗である。図3から、 H_2/NH_3 流量比（モル比）が2以下の場合、比抵抗が小さいことが判る。より好ましくは約1.5以下である。更に好ましくは約1以下である。もっと好ましくは、約0.2～0.8である。特に好ましくは0.3～0.5である。

H_2/NH_3 （流量比）＝0の条件で成膜された膜（比抵抗50.4 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）がXPSで調べられた。 H_2/NH_3 （流量比）＝0.5の条件で成膜された膜（比抵抗27 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）がXPSで調べられた。この結果、前者（比抵抗50.4 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）の膜中のC, O, Nは、各々、1.6 at. %, 2.7 at. %, 0.7 at. %であった。後者（比抵抗27 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ）の膜中のC, O, Nは、各々、3.8 at. %, 1.0 at. %, 0.2 at. %であった。膜中のC, O, Nは、各々、5 at. %以下であった。

ホールへの埋め込みが行われた（ H_2/NH_3 流量比＝1）時のSEM写真が図4に示される。図4は、径が100 nm、深さ300 nmの微細孔に良好な埋め込みが行われていることを示している。

[0043] [実施例8]

前記実施例7において、前記第2ステップ（成膜）が二段階のステップ（第2ステップー1と第2ステップー2）に分けて行われた以外は、同様に行われた。

[第2ステップ-1 (第1成膜工程)]

圧力: 20 Torr

ガス流量 (sccm) 比: 希釈 Ar / NH₃ / H₂ / キャリア Ar = 100 / 0 / 500 / 100

時間: 900 sec

[第2ステップ-2 (第2ステップ-1後のステップ: 第2成膜工程)]

圧力: 8 Torr

ガス流量 (sccm) 比: 希釈 Ar / NH₃ / H₂ / キャリア Ar = 100 / 400 / 500 / 100

時間: 900 sec

上記工程を経ることによって、Co膜が基板上に成膜された。この膜は厚さが28.5 nmであった。シート抵抗は6.519 Ω/□であった。比抵抗は18.6 μΩ・cmであった。

前記二段階ステップの条件が種々変えられて同様に行われた。その結果が、下記の表1, 2, 3に示される。

表1

ID	第2ステップ-1						
	Temp (degC)	Press (Torr)	time (sec)	希釈Ar (sccm)	H2 (sccm)	NH3 (sccm)	carrier Ar (sccm)
CoF1-62	320	8	900	100	0	500	100
CoF1-61	320	8	900	100	200	200	100

ID	第2ステップ-2						
	Temp (degC)	Press (Torr)	time (sec)	希釈Ar (sccm)	H2 (sccm)	NH3 (sccm)	carrier Ar (sccm)
CoF1-62	320	8	900	100	200	200	100
CoF1-61	320	8	900	100	0	500	100

ID	シート抵抗	厚さ	比抵抗	平滑性
	(ohm/sq)	(nm)	(uohmcm)	
CoF1-62	8.831	32.7	28.9	○
CoF1-61	22.6	42.5	96.1	×

表2

ID	第2ステップ-1						
	Temp	Press	time	希釈Ar	H2	NH3	carrier Ar
	(degC)	(Torr)	(sec)	(sccm)	(sccm)	(sccm)	(sccm)
CoF1-62	320	8	900	100	0	500	100
CoF1-75	320	20	900	100	0	500	100
CoF1-79	320	20	900	100	0	500	100

ID	第2ステップ-2						
	Temp	Press	time	希釈Ar	H2	NH3	carrier Ar
	(degC)	(Torr)	(sec)	(sccm)	(sccm)	(sccm)	(sccm)
CoF1-62	320	8	900	100	200	200	100
CoF1-75	320	8	900	100	200	200	100
CoF1-79	320	20	900	100	200	200	100

ID	シート抵抗	厚さ	比抵抗	平滑性
	(ohm/sq)	(nm)	(uohmcm)	
CoF1-62	8.831	32.7	28.9	○
CoF1-75	7.027	26.6	18.7	○
CoF1-79	13.02	17.9	23.3	○

表 3

ID	第2ステップ-1						
	Temp	Press	time	希釈Ar	H2	NH3	carrier Ar
	(degC)	(Torr)	(sec)	(sccm)	(sccm)	(sccm)	(sccm)
CoF1-75	320	20	900	100	0	500	100
CoF1-76	320	20	900	100	0	500	100
CoF1-77	320	20	900	100	0	500	100

ID	第2ステップ-2						
	Temp	Press	time	希釈Ar	H2	NH3	carrier Ar
	(degC)	(Torr)	(sec)	(sccm)	(sccm)	(sccm)	(sccm)
CoF1-75	320	8	900	100	200	200	100
CoF1-76	320	8	900	100	200	500	100
CoF1-77	320	8	900	100	400	500	100

ID	シート抵抗	厚さ	比抵抗	平滑性
	(ohm/sq)	(nm)	(uohmcm)	
CoF1-75	7.027	26.6	18.7	○
CoF1-76	7.721	29.5	19.3	○
CoF1-77	6.591	28.5	18.6	○

前記表 1 から次のことが判った。成膜工程の後期段階では、 H_2 と NH_3 とが供給された方が、より小さな比抵抗の膜が得られた。かつ、平滑性にも優れていた。成膜工程の初期段階では、 H_2 は供給されない方が、好ましかった。

前記表 2 から次のことが判った。 P_1 （成膜工程初期段階における雰囲気圧力） $> P_2$ （成膜工程後期段階における雰囲気圧力）の場合、より小さな比抵抗の膜が得られた。かつ、平滑性にも優れていた。

前記表 3 から次のことが判った。 H_2/NH_3 が 0.4 ~ 1 の範囲の場合、小さな比抵抗の膜が得られた。かつ、平滑性にも優れていた。

符号の説明

- [0044]
- 1 原料容器
 - 2 基板加熱器
 - 3 成膜チャンバー
 - 4 基板
 - 5 流量制御器
 - 6 シャワーヘッド
 - 7 キャリアガス（水素または、Ar, N₂などの不活性ガス）
 - 8 気化器
 - 9 原料圧送用ガス（He, Arなどの不活性ガス）
 - 10 成膜時添加ガス（Ar, N₂などの不活性ガスおよびH₂, NH₃などの還元性ガス）
 - 11 原料圧送用ガス圧力制御器
 - 12 液体流量制御器

請求の範囲

- [請求項1] ビス（N， N' - ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトが成膜室に輸送される輸送工程と、
- 前記成膜室に輸送されたビス（N， N' - ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトの分解により基板上にコバルト系膜が形成される成膜工程
- とを有することを特徴とするコバルト系膜形成方法。
- [請求項2] 前記成膜室に、 NH_3 及び／又は NH_3 生成化合物と、 H_2 とが、供給される工程を有し、
- （前記 H_2 ）／（前記 NH_3 及び／又は NH_3 生成化合物）＝0.0001～2（モル比）である
- ことを特徴とする請求項1のコバルト系膜形成方法。
- [請求項3] 前記成膜室に、 NH_3 及び／又は NH_3 生成化合物が、供給される工程
- を有することを特徴とする請求項1のコバルト系膜形成方法。
- [請求項4] 前記成膜室に、 H_2 が、供給される工程
- を有することを特徴とする請求項1のコバルト系膜形成方法。
- [請求項5] 前記成膜工程は、少なくとも、第1成膜工程と、第2成膜工程とを有し、
- 前記第2成膜工程は前記第1成膜工程の後の工程であり、
- 前記第1成膜工程における前記成膜室の内部圧力は、前記第2成膜工程における前記成膜室の内部圧力より高い
- ことを特徴とする請求項1～請求項4いずれかのコバルト系膜形成方法。
- [請求項6] 前記第1成膜工程においては、前記成膜室に、少なくとも、 NH_3 及び／又は NH_3 生成化合物が供給される
- ことを特徴とする請求項5のコバルト系膜形成方法。
- [請求項7] 前記第1成膜工程においては、前記成膜室に、 H_2 が、実質上、供

給されない

ことを特徴とする請求項5又は請求項6のコバルト系膜形成方法。

[請求項8] 前記第1成膜工程においては、前記成膜室に、 H_2 が供給されることを特徴とする請求項5又は請求項6のコバルト系膜形成方法。

[請求項9] 前記第2成膜工程においては、前記成膜室に、 NH_3 及び／又は NH_3 生成化合物と、 H_2 とが、供給されることを特徴とする請求項5のコバルト系膜形成方法。

[請求項10] $(\text{前記 } H_2) / (\text{前記 } NH_3 \text{ 及び } / \text{ 又は } NH_3 \text{ 生成化合物}) = 0.0001 \sim 2$ (モル比) であることを特徴とする請求項9のコバルト系膜形成方法。

[請求項11] 前記ビス(N, N' - ジイソプロピルプロピオンアミジネート) コバルトは溶媒中に添加されてなり、
バブリングによって、前記ビス(N, N' - ジイソプロピルプロピオンアミジネート) コバルトが輸送されることを特徴とする請求項1～請求項10いずれかのコバルト系膜形成方法。

[請求項12] 前記溶媒が炭化水素系化合物の群の中から選ばれる一種または二種以上であることを特徴とする請求項11のコバルト系膜形成方法。

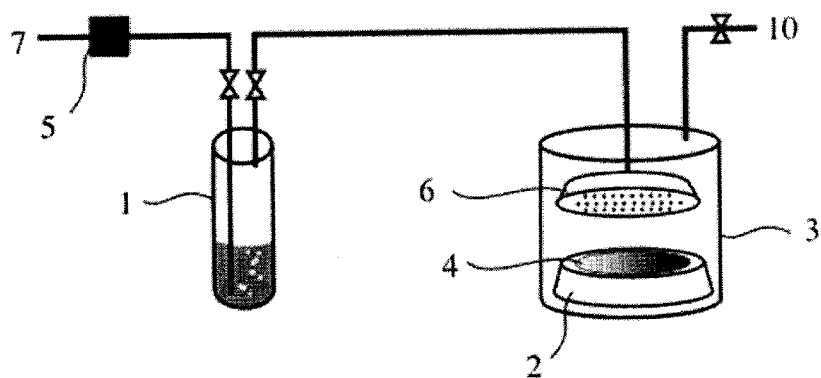
[請求項13] 前記溶媒がエーテル系化合物の群の中から選ばれる一種または二種以上であることを特徴とする11のコバルト系膜形成方法。

[請求項14] 前記溶媒がN, N' - ジイソプロピルプロピオンアミジンであることを特徴とする請求項11のコバルト系膜形成方法。

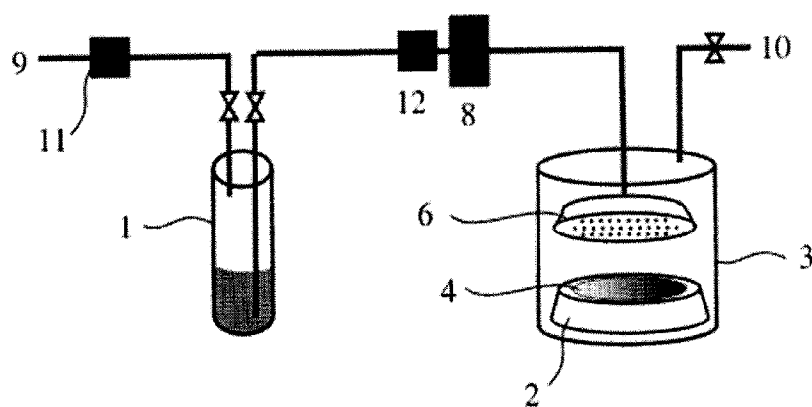
[請求項15] 前記コバルト系膜が化学気相成長方法によって形成される方法であることを特徴とする請求項1～請求項14いずれかのコバルト系膜形成方法。

- [請求項16] 前記コバルト系膜が原子層制御成長方法によって形成される方法である
ことを特徴とする請求項1～請求項14いずれかのコバルト系膜形成方法。
- [請求項17] コバルト系膜を形成する為の材料であって、
ビス（N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルト
を有することを特徴とするコバルト系膜形成材料。
- [請求項18] 更に、溶媒を有する
ことを特徴とする請求項17のコバルト系膜形成材料。
- [請求項19] 前記溶媒が炭化水素系化合物の群の中から選ばれる一種または二種以上である
ことを特徴とする請求項18のコバルト系膜形成材料。
- [請求項20] 前記溶媒がエーテル系化合物の群の中から選ばれる一種または二種以上である
ことを特徴とする請求項18のコバルト系膜形成材料。
- [請求項21] 前記溶媒がN，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジンである
ことを特徴とする請求項18のコバルト系膜形成材料。
- [請求項22] ビス（N，N'－ジイソプロピルプロピオンアミジネート）コバルトである
ことを特徴とする新規化合物。

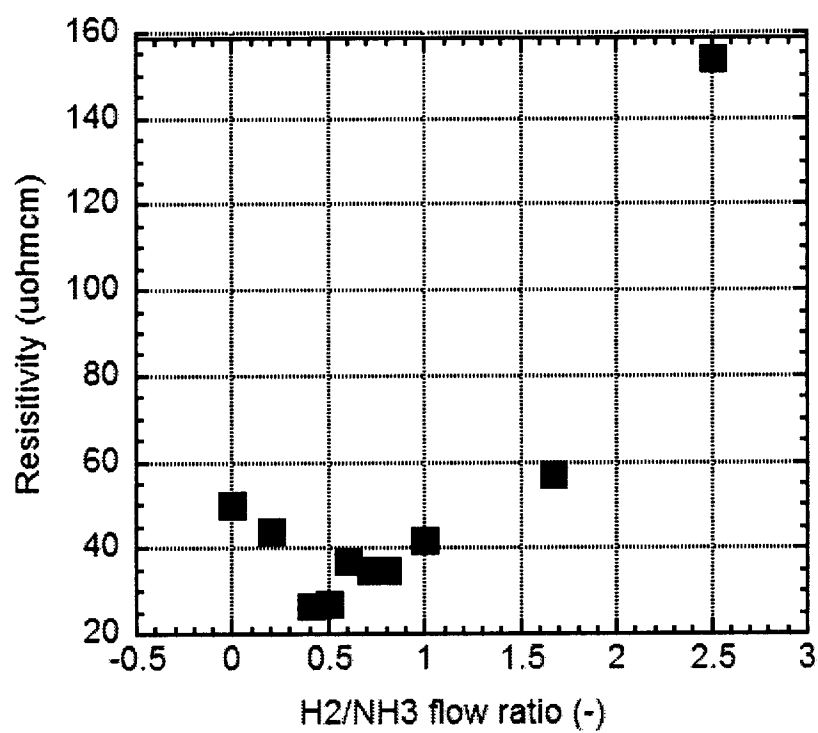
[図1]



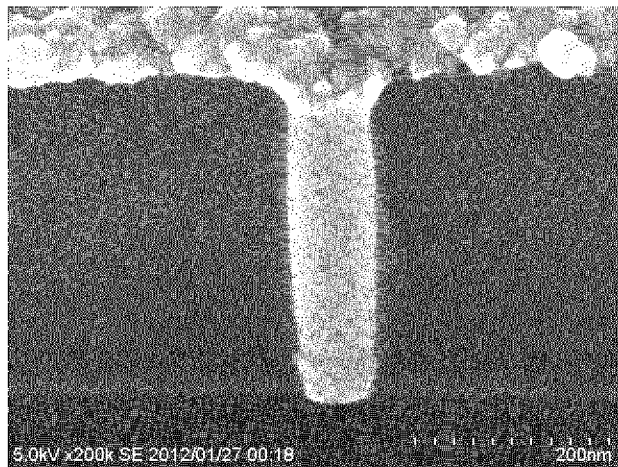
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C16/18(2006.01)i, C07C257/14(2006.01)i, C07C211/65(2006.01)n,
C07F15/06(2006.01)n

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)

C23C16/18, C07C257/14, C07C211/65, C07F15/06

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)

CA (STN), JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Jiaye LI, et al., On the relative stability of cobalt- and nickel-based amidinate complexes against β -migration, International Journal of Quantum Chemistry, 2009, vol.109, no.4, p.756-763	1, 15-17, 22 1-22
Y	JP 2006-511716 A (President and Fellows of Harvard College), 06 April 2006 (06.04.2006), claims 1 to 4, 10, 11, 16, 17; paragraphs [0040] to [0054], [0066] to [0067], [0085] to [0087]; fig. 1 & US 2006/0141155 A1 & EP 1563117 A2 & WO 2004/046417 A2 & DE 60330896 D & KR 10-2005-0084997 A & CN 1726303 A & AT 454483 T & AU 2003290956 A	1-22

☒ 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
17 December, 2012 (17.12.12)

Date of mailing of the international search report
25 December, 2012 (25.12.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/075855

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-511716 A (President and Fellows of Harvard College), 06 April 2006 (06.04.2006), claims 1 to 4, 10, 11, 16, 17; paragraphs [0040] to [0054], [0066] to [0067], [0085] to [0087]; fig. 1 & US 2006/0141155 A1 & EP 1563117 A2 & WO 2004/046417 A2 & DE 60330896 D & KR 10-2005-0084997 A & CN 1726303 A & AT 454483 T & AU 2003290956 A	1-22
Y	WO 2011/027834 A1 (Ulvac, Inc.), 10 March 2011 (10.03.2011), paragraphs [0011] to [0037], [0056], [0073] to [0074], [0092] to [0096]; fig. 12, 14, 15 & TW 201125028 A & KR 10-2012-0046786 A	2, 5-10
Y	WO 2011/040385 A1 (Tokyo Electron Ltd.), 07 April 2011 (07.04.2011), claim 1; paragraphs [0019], [0026]; fig. 1 & CN 102405304 A & KR 10-2012-0062915 A	11-14
A	JP 2011-63848 A (Tokyo Electron Ltd.), 31 March 2011 (31.03.2011), claim 1; paragraphs [0032] to [0033] & WO 2011/033917 A1 & TW 201124554 A	1-22
A	WO 2011/027835 A1 (Ulvac, Inc.), 10 March 2011 (10.03.2011), claims & TW 201124552 A	1-22
A	JP 2006-299407 A (Tokyo Electron Ltd.), 02 November 2006 (02.11.2006), claim 1 & US 2009/0029047 A1 & WO 2006/101130 A1 & CN 101006194 A & KR 10-2007-0107143 A	5-10
A	WO 2007/058120 A1 (Hitachi Kokusai Electric Inc.), 24 May 2007 (24.05.2007), claims 1 to 3 & US 2009/0130859 A1 & KR 10-2008-0032174 A	5-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C16/18(2006.01)i, C07C257/14(2006.01)i, C07C211/65(2006.01)n, C07F15/06(2006.01)n

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. C23C16/18, C07C257/14, C07C211/65, C07F15/06

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)

CA (STN), 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
X Y	Jiaye LI, et al., On the relative stability of cobalt- and nickel-based amidinate complexes against β -migration, International Journal of Quantum Chemistry, 2009, vol.109, no. 4, p. 756-763	1, 15-17, 22 1-22

☒ 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

1 7 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 5 . 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)

安齋 美佐子

4 G

9 4 3 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
Y	JP 2006-511716 A (プレジデント・アンド・フェロウズ・オブ・ハーバード・カレッジ) 2006. 04. 06, 請求項 1-4, 10, 11, 16, 17, 【0040】-【0054】, 【0066】-【0067】, 【0085】-【0087】, 図1 & US 2006/0141155 A1 & EP 1563117 A2 & WO 2004/046417 A2 & DE 60330896 D & KR 10-2005-0084997 A & CN 1726303 A & AT 454483 T & AU 2003290956 A	1-22
Y	WO 2011/027834 A1 (株式会社アルバック) 2011. 03. 10, 【0011】-【0037】, 【0056】, 【0073】-【0074】, 【0092】-【0096】, 図12, 14, 15 & TW 201125028 A & KR 10-2012-0046786 A	2, 5-10
Y	WO 2011/040385 A1 (東京エレクトロン株式会社) 2011. 04. 07, 請求項 1, 【0019】, 【0026】, 図1 & CN 102405304 A & KR 10-2012-0062915 A	11-14
A	JP 2011-63848 A (東京エレクトロン株式会社) 2011. 03. 31, 請求項 1, 【0032】-【0033】 & WO 2011/033917 A1 & TW 201124554 A	1-22
A	WO 2011/027835 A1 (株式会社アルバック) 2011. 03. 10, 請求の範囲 & TW 201124552 A	1-22
A	JP 2006-299407 A (東京エレクトロン株式会社) 2006. 11. 02, 請求項 1 & US 2009/0029047 A1 & WO 2006/101130 A1 & CN 101006194 A & KR 10-2007-0107143 A	5-10
A	WO 2007/058120 A1 (株式会社日立国際電気) 2007. 05. 24, 請求項 1-3 & US 2009/0130859 A1 & KR 10-2008-0032174 A	5-10