

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6635950号
(P6635950)

(45) 発行日 令和2年1月29日(2020.1.29)

(24) 登録日 令和1年12月27日(2019.12.27)

(51) Int.Cl.	F 1
C23C 16/18 (2006.01)	C23C 16/18
C07F 15/04 (2006.01)	C07F 15/04
C07F 15/06 (2006.01)	C07F 15/06
H01L 21/316 (2006.01)	H01L 21/316 X
C07C 251/08 (2006.01)	C07C 251/08

請求項の数 32 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2016-572630 (P2016-572630)
(86) (22) 出願日	平成27年6月12日 (2015.6.12)
(65) 公表番号	特表2017-525840 (P2017-525840A)
(43) 公表日	平成29年9月7日 (2017.9.7)
(86) 國際出願番号	PCT/KR2015/005945
(87) 國際公開番号	W02015/190871
(87) 國際公開日	平成27年12月17日 (2015.12.17)
審査請求日	平成30年6月8日 (2018.6.8)
(31) 優先権主張番号	10-2014-0072274
(32) 優先日	平成26年6月13日 (2014.6.13)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)

(73) 特許権者	514183215 ユーピー ケミカル カンパニー リミテッド 大韓民国、459-050 キョンギード ピョンテックーシ、サンダン-ロ 19 7ボン-ジ、81 (チルゲードン)
(74) 代理人	100087398 弁理士 水野 勝文
(74) 代理人	110001210 特許業務法人 YK I 国際特許事務所
(72) 発明者	ハン ウォン ソク 大韓民国 キョンギード アンソン-シ コンドーウブ チンサー-ギル 32 20 7-203 (ユウン チヨンソル アパートメント)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】液体前駆体組成物、その製造方法、及び前記組成物を利用した膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式1で表される金属化合物を含み、蒸着による膜の形成に用いられる液体前駆体組成物：

<化学式1>

M(DAD)₂；

前記化学式1において、

Mは、C₀またはN_iであり、及びDADは、R¹N_C(R³)C(R⁴)NR²で表されるジアザジエン(DAD)リガンド化合物を示し、ここで、R¹～R⁴のそれぞれは、独立に、H、または直鎖状または分枝状のC₁～5アルキル基を含み；

ここで、前記金属化合物は、前記液体前駆体組成物の90%以上である。

【請求項2】

前記液体前駆体組成物は、1つ以上の追加成分と組み合わせられて液体ソース物質を形成する、請求項1に記載の液体前駆体組成物。

【請求項3】

前記金属化合物は、前記液体前駆体組成物の95%以上である、請求項1に記載の液体前駆体組成物。

【請求項4】

10

20

前記金属化合物は、 $\text{Co}(\text{i-PrNCH}_2\text{CHN}_2\text{i-Pr})_2$ または $\text{Ni}(\text{i-PrNCH}_2\text{CHN}_2\text{i-Pr})_2$ である、請求項 1 に記載の液体前駆体組成物。

【請求項 5】

前記組成物は、10%未満の不純物を含む、請求項 1 に記載の液体前駆体組成物。

【請求項 6】

前記不純物の度合は、クロマトグラフィにより測定される、請求項 5 に記載の液体前駆体組成物。

【請求項 7】

前記組成物は、前記金属化合物で構成されている、請求項 1 に記載の液体前駆体組成物。
10

【請求項 8】

前記金属化合物は、 $\text{Co}(\text{i-PrNCH}_2\text{CHN}_2\text{i-Pr})_2$ または $\text{Ni}(\text{i-PrNCH}_2\text{CHN}_2\text{i-Pr})_2$ である、請求項 7 に記載の液体前駆体組成物。

【請求項 9】

前記金属化合物の分子量は、339 g/mol である、請求項 1 に記載の液体前駆体組成物。

【請求項 10】

溶媒中に MX_2 で表されるハロゲン化金属化合物または ZMX_2 で表されるハロゲン化金属錯体化合物、ジアザジエンリガンド化合物 (DAD 化合物)、及びアルカリ金属を含有する混合物を反応させた後、精製により下記化学式 1 で表される金属化合物を含み、蒸着による膜の形成に用いられる液体前駆体組成物を取得する
20

ことを含む、液体前駆体組成物の製造方法：

<化学式 1>

M(DAD)_2 ;

ここで、

前記 M は、Co または Ni であり、及び

前記 DAD は、 $\text{R}^1\text{NC}(\text{R}^3)\text{C}(\text{R}^4)\text{NR}^2$ で表されるジアザジエン (DAD) リガンド化合物を示し、

ここで、前記 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のそれぞれは、独立に、H；または直鎖状または分枝状の C_{1-5} アルキル基を含み；
30

前記 X は、ハロゲンであり；及び

前記 Z は、1つ以上の中性リガンドであり、

ここで、前記混合物を形成する際、(a) 前記 DAD 化合物と前記ハロゲン化金属化合物または前記ハロゲン化金属錯体化合物との組み合わせ、または (b) 前記アルカリ金属と前記ハロゲン化金属化合物または前記ハロゲン化金属錯体化合物との組み合わせの前に、前記 DAD 化合物及びアルカリ金属は組み合わせられず、

前記金属化合物は、前記液体前駆体組成物の 90% 以上である。

【請求項 11】

前記中性リガンドは、DME、THF、2-メチルオキシエチルエーテル、アンモニア、ピリジン、 $\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -テトラメチル-1,2-エチレンジアミン、トリシクロヘキシリホスфин、トリフェニルホスфин、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、及び 1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンのうち 1 つ以上である、請求項 10 に記載の液体前駆体組成物の製造方法。
40

【請求項 12】

前記混合物は、 MX_2 で表される前記ハロゲン化金属化合物または ZMX_2 で表される前記ハロゲン化金属錯体化合物を前記 DAD 化合物と混合した後、続いて前記アルカリ金属を添加することにより取得される、請求項 10 に記載の液体前駆体組成物の製造方法。

【請求項 13】

前記混合物は、 MX_2 で表される前記ハロゲン化金属化合物または ZMX_2 で表される前記ハロゲン化金属錯体化合物を前記アルカリ金属と混合した後、続いて前記 DAD 化合
50

物を添加することにより収得される、請求項 10 に記載の液体前駆体組成物の製造方法。

【請求項 14】

前記金属化合物は、前記液体前駆体組成物の 95 % 以上である、請求項 10 に記載の液体前駆体組成物の製造方法。

【請求項 15】

前記精製は、1つ以上の減圧蒸留ステップにより行われる、請求項 10 に記載の液体前駆体組成物の製造方法。

【請求項 16】

前記液体前駆体組成物は、10 % 未満の不純物を含む、請求項 10 に記載の液体前駆体組成物の製造方法。

10

【請求項 17】

前記不純物の度合は、クロマトグラフィにより測定される、請求項 16 に記載の液体前駆体組成物の製造方法。

【請求項 18】

前記組成物は、前記金属化合物で構成されている、請求項 10 に記載の液体前駆体組成物の製造方法。

【請求項 19】

前記金属化合物は、 $\text{Co}(\text{i-PrNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ または $\text{Ni}(\text{i-PrNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ である、請求項 10 に記載の液体前駆体組成物の製造方法。

【請求項 20】

化学式 1 の金属化合物を含む液体前駆体組成物を利用して金属または金属化合物を含有する膜を蒸着することを含む、気相蒸着による膜の形成方法：

<化学式 1>

M(DAD)_2 ；

前記化学式 1 において、

M は、Co または Ni であり、及び

DAD は、 $\text{R}^1\text{NC(R}^3\text{)C(R}^4\text{)NR}^2$ で表されるジアザジエン (DAD) リガンド化合物を示し、

ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のそれぞれは、独立に、H；または直鎖状または分枝状の $\text{C}_{1 \sim 5}$ アルキル基を含み、

30

ここで、前記金属化合物は、前記液体前駆体組成物の 90 % 以上である。

【請求項 21】

前記膜を蒸着することは、金属有機化学気相蒸着法または原子層蒸着法を含む、請求項 20 に記載の気相蒸着による膜の形成方法。

【請求項 22】

前記金属化合物は、前記液体前駆体組成物の 95 % 以上である、請求項 20 に記載の気相蒸着による膜の形成方法。

【請求項 23】

前記液体前駆体組成物は、10 % 未満の不純物を含む、請求項 20 に記載の気相蒸着による膜の形成方法。

40

【請求項 24】

前記液体前駆体組成物は、前記金属化合物で構成されている、請求項 20 に記載の気相蒸着による膜の形成方法。

【請求項 25】

前記液体前駆体組成物は、 $\text{Co}(\text{i-PrNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ または $\text{Ni}(\text{i-PrNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ で構成されている、請求項 24 に記載の気相蒸着による膜の形成方法。

【請求項 26】

前記膜は、80 % を超える Co または Ni を含む、請求項 20 に記載の気相蒸着による膜の形成方法。

50

【請求項 27】

前記膜を蒸着することは、前記液体前駆体組成物から気相反応物を形成することを含む、請求項20に記載の気相蒸着による膜の形成方法。

【請求項 28】

前記気相反応物は、前記液体前駆体組成物を含む液体ソース物質から形成される、請求項27に記載の気相蒸着による膜の形成方法。

【請求項 29】

基材を気相反応物と接触させることを含む、基材上にCo含有膜またはNi含有膜を形成する気相蒸着方法であって、

前記気相反応物は、少なくとも90%のCo(ⁱPrNCH₂CHNⁱPr)₂または少なくとも90%のNi(ⁱPrNCH₂CHNⁱPr)₂を含む液体前駆体組成物から形成される、10

基材上にCo含有膜またはNi含有膜を形成する気相蒸着方法。

【請求項 30】

前記気相反応物は、前記液体前駆体組成物を含む液体ソース物質を気化させることで形成される、請求項29に記載の基材上にCo含有膜またはNi含有膜を形成する気相蒸着方法。

【請求項 31】

前記膜は、80%を超えるCoを含むか、または、80%を超えるNiを含む、請求項29に記載の基材上にCo含有膜またはNi含有膜を形成する気相蒸着方法。20

【請求項 32】

前記気相蒸着方法は、CVD工程またはALD工程である、請求項29に記載の基材上にCo含有膜またはNi含有膜を形成する気相蒸着方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本願は、液体前駆体組成物、前記液体前駆体組成物の製造方法、及び前記液体前駆体組成物を利用した膜の形成方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

化学気相蒸着(CVD)及び原子層蒸着(ALD)は、金属化合物を含有する気体を蒸着チャンバまたは他の蒸着装備に供給して目的基材上に金属含有膜を形成する方法を提供する。かかる方法は、電子デバイス、半導体デバイス、ディスプレイデバイスなどを製造するために広く使用されている。特に、半導体産業においては、所望の特性を有する、金属膜、金属珪化膜、金属酸化膜、及び金属窒化膜のような、金属含有膜を蒸着するための新規の金属化合物及び/又は組成物を要求する。30

【0003】

ニッケルまたはコバルトのアミジナート(amine chelate)化合物がALD用の前駆体として使用されていた[B.S.Lim, A.Rahtu, J.S.Park, and R.G.Gordon, Inorganic Chemistry, 42, 7951 (2003)]。しかし、前記アミジナート化合物の高い含量を有する組成物は常温で固体であるので、CVDまたはALDを利用した半導体デバイスの大量の製造には適していない。

【0004】

コバルトまたはニッケルのカルボニル化合物も常温で固体であるので、CVDまたはALDを利用した半導体デバイスの大量の製造には適していない。ジコバルトヘキサカルボニルtert-ブチルアセチレン(CCTBA)またはシクロペンタジエニルコバルトジカルボニル[(C₅H₅)₂Co(CO)₂]のような少数の液体コバルト前駆体が商業的に利用可能である;しかし、これらは熱的に安定していないため、相対的に低い蒸着温度で使用されなければならない。液体ニッケル前駆体は殆ど知られておらず、商業的に利用4050

可能なものがない。それゆえ、半導体産業は、コバルトまたはニッケル含有膜の気相蒸着のための液体前駆体組成物を必要とする。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記した内容を考慮して、本願の一目的は、例えば、蒸着用として使用されることのできる液体前駆体組成物、前記液体前駆体組成物の製造方法、及び前記液体前駆体組成物を利用した金属または金属化合物含有膜の形成方法を提供することである。

【0006】

しかし、本願の具体例は、任意の特別な効果を提供することに限定されるものではない。本願に記載されていないとしても、本願の前記組成物、工程及び方法と、これらの用途と関連した他の利点が以下の記載から通常の技術者にとって明確に理解されることができる。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本願の第1の側面において、下記化学式1で表される金属化合物を含む、液体前駆体組成物が提供される：

<化学式1>

$M(DAD)_2$ ；

前記化学式1において、

M は、 C_0 または N_i であり、及び

DAD は、 $R^1NC(R^3)C(R^4)NR^2$ で表されるジアザジエン(DAD)リガンド化合物を示し、ここで、 $R^1 \sim R^4$ のそれぞれは、独立に、 H ；または直鎖状または分枝状の $C_{1 \sim 5}$ アルキル基を含む。

【0008】

本願の第2の側面において、前記本願の第1の側面に係る液体前駆体組成物の製造方法が提供される。一部の具体例において、前記方法は、溶媒中に MX_2 で表されるハロゲン化金属化合物または ZMX_2 で表されるハロゲン化金属錯体化合物(M は、 C_0 または N_i であり； X は、ハロゲンであり；及び、 Z は、1つまたはそれ以上の中性リガンドである)、 DAD で表されるジアザジエン(DAD)リガンド化合物、及びアルカリ金属を含有する混合物を反応させることを含む。 Z は、当業界で公知になった任意の中性リガンド(たち)であっても良く、 $M(DAD)_2$ の合成を妨げないものが好ましい；一部の具体例において、 Z は、1,2-ジメトキシエタン(DME)、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルオキシエチルエーテル、アンモニア(NH_3)、ピリジン、 N,N,N',N' -テトラメチル-1,2-エチレンジアミン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、及び1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンからなる群より選択される少なくとも1つの中性リガンドである。一部の具体例において、 X は、 C_1 、 B_r 、または I である。

【0009】

前記混合物を形成する一部の具体例において、前記 DAD 化合物及びアルカリ金属は、(a)前記 DAD 化合物と前記ハロゲン化金属化合物またはハロゲン化金属錯体化合物との組み合わせ、または(b)前記アルカリ金属と前記ハロゲン化金属化合物またはハロゲン化金属錯体化合物との組み合わせの前に組み合わせられない。前記反応は、下記化学式1で表される金属化合物を含有する組成物を収得するために精製される：

<化学式1>

$M(DAD)_2$ ；

ここで、

M は、 C_0 または N_i であり、及び

DAD は、 $R^1NC(R^3)C(R^4)NR^2$ で表されるジアザジエン(DAD)リガンド化合物を示し、

10

20

30

40

50

ここで、R¹～R⁴のそれぞれは、独立に、H；または直鎖状または分枝状のC₁～₅アルキル基を含む。

【0010】

本願の一部の例示的な具体例において、前記混合物は、前記ハロゲン化金属化合物またはハロゲン化金属錯体化合物を前記ジアザジエンリガンド化合物DADと混合した後、続いて前記アルカリ金属を添加することにより取得される。

【0011】

本願の一部の例示的な具体例において、前記混合物は、前記ハロゲン化金属化合物またはハロゲン化金属錯体化合物を前記アルカリ金属と混合した後、続いて前記ジアザジエンリガンド化合物DADを添加することにより取得される。

10

【0012】

本願の第3の側面において、気相蒸着、例えば、CVDまたはALDのようなものにより膜を形成するための方法が提供される。一部の具体例において、前記方法は、下記化学式1で表される本願の第1の側面に係る前記液体前駆体組成物を利用して金属または金属化合物を含有する膜を蒸着することを含む：

<化学式1>

M(DAD)₂；

前記化学式1において、

Mは、CoまたはNiであり、

DADは、R¹N C(R³)C(R⁴)NR²で表されるジアザジエン(DAD)リガンド化合物を示し、ここで、R¹～R⁴のそれぞれは、独立に、H；または直鎖状または分枝状のC₁～₅アルキル基を含む。

20

【0013】

本発明の前記側面のそれぞれの一部の具体例において、化学式1の前記金属化合物は、前記液体前駆体組成物の少なくとも約80%またはそれ以上、約85%またはそれ以上、約90%またはそれ以上、または約95%またはそれ以上である。ここで、前記含量は、例えば、クロマトグラフィにより測定されるものである。一部の具体例において、前記クロマトグラフィは、ガスクロマトグラフィであるが、これに限定されるものではない。

【0014】

一部の具体例において、前記液体前駆体組成物の前記純度は、少なくとも約80%以上、約85%以上、約90%以上、または約95%以上である。即ち、一部の具体例において、不純物(化学式1の前記金属化合物以外の他の成分)は、約20%以下、約15%以下、約10%以下、または5%以下である。前記純度は、例えば、クロマトグラフィにより決定されるものである。一部の具体例において、前記クロマトグラフィは、ガスクロマトグラフィであるが、これに限定されるものではない。

30

【発明の効果】

【0015】

本願の一部の例示的な具体例に係る液体前駆体組成物、または前記液体前駆体組成物から製造された液体ソース物質は、金属または金属化合物、特に、ニッケルまたはコバルトを含有する膜の形成に有利である。例えば、前記液体前駆体組成物は、コバルトまたはニッケル金属性フィルムの蒸着に使用される。一部の具体例において、前記金属性フィルムは、少なくとも約80at%のニッケルまたはコバルトを含む。また、本願の例示的な具体例に係る液体前駆体組成物は、コバルト珪化膜、コバルト酸化膜、コバルト窒化膜、ニッケル酸化膜、ニッケル窒化膜、ニッケル珪化膜などのような、コバルト化合物またはニッケル化合物の膜の形成にも使用される。

40

【0016】

一部の具体例において、本願の例示的な具体例に係る前記液体前駆体組成物は、高い純度を有する。一部の具体例において、前記高純度組成物の使用は、半導体デバイスの大量製造工程の再現性を増加させることができ、これは、均一な特性を有する半導体デバイスの製造において有利である。また、本願に記載されたような前記高純度組成物の使用は、

50

低純度組成物の使用と関連した他の問題を避けることができる。例えば、相当な量の不純物を含有する低純度前駆体組成物が使用される際、半導体デバイスは、半導体デバイス製造工程の低い再現性のため、各バッチ毎に均一な特性を有することができず、欠陥を有する半導体デバイスが多く製造されてしまう恐れがある。一部の具体例において、このような問題は、本願で提供される前記組成物を使用することで回避することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本願の具体例に係る液体前駆体組成物の製造方法を示すフロー・チャートである。

【図2】本願の具体例に係る液体前駆体組成物の製造方法を示すフロー・チャートである。

【図3】本願の具体例に係る液体前駆体組成物の製造方法を示すフロー・チャートである。

10

【図4A】実施例1により製造された $\text{Co}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む液体前駆体組成物のガスクロマトグラフィー・水素炎イオン化検出器(GC-FID)分析結果を示す。

【図4B】実施例1により製造された $\text{Co}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む液体前駆体組成物のガスクロマトグラフィー・水素炎イオン化検出器(GC-FID)分析結果を示す。

【図5】実施例1により製造された $\text{Co}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む液体前駆体組成物のガスクロマトグラフィー・質量分析(GC-MS)結果を示す。

【図6A】実施例2により製造された $\text{Co}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む液体前駆体組成物のGC-FID分析結果を示す。

【図6B】実施例2により製造された $\text{Co}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む液体前駆体組成物のGC-FID分析結果を示す。

20

【図7A】比較例1により製造された $\text{Co}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む液体前駆体組成物のGC-FID分析結果を示す。

【図7B】比較例1により製造された $\text{Co}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む液体前駆体組成物のGC-FID分析結果を示す。

【図8】比較例1により製造された $\text{Co}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む前記液体前駆体組成物のGC-MS分析結果を示す。

【図9A】実施例3により製造された $\text{Ni}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む液体前駆体組成物のGC-FID分析結果を示す。

【図9B】実施例3により製造された $\text{Ni}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む液体前駆体組成物のGC-FID分析結果を示す。

30

【図10】実施例3により製造された $\text{Ni}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む前記液体前駆体組成物のNMRスペクトルを示す。

【図11A】実施例4により製造された $\text{Ni}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む液体前駆体組成物のGC-FID分析結果を示す。

【図11B】実施例4により製造された $\text{Ni}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む液体前駆体組成物のGC-FID分析結果を示す。

【図12】実施例4により製造された $\text{Ni}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む前記液体前駆体組成物のNMRスペクトルを示す。

【図13A】実施例5により製造された $\text{Ni}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む液体前駆体組成物のGC-FID分析結果を示す。

40

【図13B】実施例5により製造された $\text{Ni}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む液体前駆体組成物のGC-FID分析結果を示す。

【図14】実施例5により製造された $\text{Ni}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む前記液体前駆体組成物のNMRスペクトルを示す。

【図15A】実施例6により製造された $\text{Ni}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む液体前駆体組成物のGC-FID分析結果を示す。

【図15B】実施例6により製造された $\text{Ni}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む液体前駆体組成物のGC-FID分析結果を示す。

【図16】実施例6により製造された $\text{Ni}(\text{iPr-DAD})_2$ を含む前記液体前駆体組成物のNMRスペクトルを示す。

50

【図17A】比較例2により製造されたNi(ⁱPr-DAD)₂を含む液体前駆体組成物のGC-FID分析結果を示す。

【図17B】比較例2により製造されたNi(ⁱPr-DAD)₂を含む液体前駆体組成物のGC-FID分析結果を示す。

【図18】比較例2により製造されたNi(ⁱPr-DAD)₂を含む前記液体前駆体組成物のNMRスペクトルを示す。

【図19A】比較例3により製造されたNi(ⁱPr-DAD)₂を含む液体前駆体組成物のGC-FID分析結果を示す。

【図19B】比較例3により製造されたNi(ⁱPr-DAD)₂を含む液体前駆体組成物のGC-FID分析結果を示す。
10

【図20】比較例3により製造されたNi(ⁱPr-DAD)₂を含む前記液体前駆体組成物のNMRスペクトルを示す。

【図21】オージェ(Auger)電子分光分析を利用して実施例7により蒸着されたコバルト含有膜の深さに応じた原子組成の分析結果を示す。

【図22】オージェ電子分光分析を利用して比較例4により蒸着された膜の深さに応じた原子組成の分析結果を示す。

【図23】オージェ電子分光分析を利用して実施例8により蒸着されたニッケル含有膜の深さに応じた原子組成の分析結果を示す。

【図24A】実施例8により蒸着されたニッケル含有膜の表面及び断面の走査型電子顕微鏡のイメージである。
20

【図24B】実施例8により蒸着されたニッケル含有膜の表面及び断面の走査型電子顕微鏡のイメージである。

【図25】実施例9により蒸着された前記コバルト酸化膜のトンネル電子顕微鏡(TEM)回折パターンイメージを示す。

【図26】実施例1により製造された液体前駆体組成物の熱重量分析(TGA)結果を示す。

【図27】実施例1により製造された前記液体前駆体組成物の示差走査熱量計分析(DSC)結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、添付した図面を参照しながら、本発明の属する技術分野において通常の知識を有する者が容易に実施できるように本発明の具体例及び実施例を詳しく説明する。
30

【0019】

ところが、本願は、様々な異なる形態で具体化されることができ、ここで説明する具体例及び実施例に限定されるものではない。そして、図面において、本願を明確に説明するために、説明とは関係ない部分は省略しており、明細書全体に亘って類似した部分に対しては類似した図面符号を付けている。

【0020】

本願の明細書全体において、ある部材が他の部材の『上に』位置しているという場合、これは、ある部材が他の部材に接している場合だけでなく、両部材の間にまた他の部材が存在する場合も含む。
40

【0021】

本願の明細書全体において、ある部分がある構成要素を『含む』という場合、これは、特に反対の記載がない限り、他の構成要素を除くのではなく、他の構成要素をさらに含み得ることを意味する。

【0022】

本明細書において使用される程度の用語『約』、『実質的に』などは、言及された意味に固有の製造及び物質許容誤差が提示される場合、その数値で、またはその数値に近接した意味として使用され、本願の理解を助けるために、適確であるか絶対的な数値が言及された開示内容を非良心的な侵害者が不当に利用することを防止するために使用される。本
50

願の明細書全体において使用される程度の用語『～（する）ステップ』または『～のステップ』は、『～ためのステップ』を意味していない。

【0023】

本願の明細書全体において、マーカッシュ形式の表現に含まれた『これらの組み合わせ』という用語は、マーカッシュ形式の表現に記載された構成要素からなる群より選択される1つ以上の混合または組み合わせを意味するものであり、前記構成要素からなる群より選択される1つ以上を含むことを意味する。

【0024】

本願の明細書全体において、『A及び／又はB』という記載は、『A又はB、あるいはA及びB』を意味する。

10

【0025】

本願の明細書全体において、『アルキル』という用語は、1つ～5つの炭素原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を含む。例えば、前記アルキル基は、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、t-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基などであるが、これに限定されるものではない。

【0026】

本願の明細書全体において、『ハロゲン化金属化合物』という用語は、MX₂で表されるハロゲン化金属化合物またはZMX₂で表されるハロゲン化金属錯体化合物を意味し、Xは、ハロゲンであり、Zは、DME、THF、2-メチルオキシエチルエーテル、アンモニア、ピリジン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,2-エチレンジアミン、トリシクロヘキシルホスфин、トリフェニルホスфин、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、または1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンのような1つ以上の中性リガンドである。一部の具体例において、Zは、当業界で広く知られた他の中性リガンドである。しかし、前記中性リガンドは、M(DAD)₂の合成を妨げないものが好ましい。

20

【0027】

前記ZMX₂で表されるハロゲン化金属錯体化合物は、1,2-ジメトキシエタン(DME)のような中性リガンドがハロゲン化金属錯体化合物と結合された、(DME)NiBr₂のような錯体化合物またはその誘導体を含む。一部の具体例において、これは、テトラヒドロフラン(THF)または2-メトキシエチルエーテルのような中性リガンドと結合された錯体化合物またはその誘導体である。一部の具体例において、これは、6つのアンモニアのような中性リガンドがハロゲン化金属化合物に結合された、Ni(NH₃)₆Br₂のような錯体化合物またはその誘導体である。

30

【0028】

以下、本願の例示的な具体例を詳しく説明するが、本願は、これに限定されるものではない。

【0029】

本願の明細書全体において、前記液体前駆体組成物の成分または含量を測定するために、従来に公知になったあらゆる全ての方法が使用されることができる。例えば、一部の具体例において、公知になったクロマトグラフィ方法が、成分を分離し、その成分の含量、成分、または純度を決定するために使用され得る。前記クロマトグラフィにより、液体前駆体組成物の含量あるいは組成、または特定成分に対する他の組成が、検出された全てのピークの面積の和に対する前記特定成分のピークの面積の割合に基づいて決定されることができる。前記液体前駆体組成物の純度はまた、他の全ての成分に対する、一般的にM(DAD)₂である目的する特定化合物のピーク面積に基づいて決定されることがある。前記含量は、検出された全てのピークの面積の和に対する特定目的成分[一般的にM(DAD)₂]のピーク面積の百分率(%)で表されることがある。類似するように、純度は、前記全ての成分に対する、目的する特定成分の%として、または前記全ての成分に対する目的成分[一般的にM(DAD)₂]以外の他の成分(不純物)の%として表されることがある。市販のクロマトグラフィ装備が使用されることができ、クロマトグラムと

40

50

共に%で表される含量、組成、または純度を示す分析結果を一般的に算出する。一部の具体例において、含量、組成、または純度を測定するために、当業界で広く使用されるような、水素炎イオン化検出器(FID)を使用するガスクロマトグラフィ(GC)装備が使用されることができる。しかし、本願はこれに限定されるものではない。下記のように、一部の具体例において、液体前駆体組成物は、希釈剤のような1つまたはそれ以上の追加成分と組み合わせられて、例えば、液体ソース物質を形成する。それゆえ、目的化合物[一般的にM(DAD)₂]に対する前記液体前駆体組成物の前記含量及び純度は、前記液体ソース組成物の含量及び純度とは異なり得る。

【0030】

本願の第1の側面において、液体前駆体組成物が提供される。本願の一部の具体例において、前記液体前駆体組成物は、ニッケルまたはコバルトのような金属、またはニッケルまたはコバルト含有化合物のような金属化合物を含有する膜の蒸着に使用される。本願の一部の具体例において、前記液体前駆体組成物は、気相蒸着法によるニッケルまたはコバルト含有膜のような金属含有膜の蒸着に使用される。例えば、前記液体前駆体組成物は、有機金属化学気相蒸着法(MOCVD)または原子層蒸着法(ALD)で使用される。蒸着法の種類は限定されるものではなく、前記液体前駆体組成物が使用される他の蒸着法が通常の技術者に明白なはずである。

10

【0031】

一部の具体例において、前記液体前駆体組成物は、下記化学式1で表される金属化合物を含む：

20

<化学式1>

M(DAD)₂；

前記化学式1において、

Mは、CoまたはNiであり、及び

DADは、R¹NC(R³)C(R⁴)NR²で表されるジアザジエン(DAD)リガンド化合物を示し、ここで、R¹～R⁴のそれぞれは、独立に、H、または直鎖状または分枝状のC₁～₅アルキル基である。

【0032】

中性リガンドとして、前記ジアザジエンリガンドは、化合物の形態で存在し、本願の明細書全体において略称で表記される。例えば、HCNCHCNHは、H-DADとして略称され；MeCNCHCNMeは、Me-DADとして略称され；EtNCHCNEtは、Et-DADとして略称され；ⁿPrNCHCHNⁿPrは、ⁿPr-DADとして略称され；ⁱPrNCHCHNⁱPrは、ⁱPr-DADとして略称され；ⁿBuNCHCHNⁿBuは、ⁿBu-DADとして略称され；^tBuNCHCHN^tBuは、^tBu-DADとして略称され；secBuNCHCHNsecBuは、secBu-DADとして略称される。ここで、前記Meはメチル基を示し、前記Etはエチル基を示し、前記ⁿPrはn-プロピル基を示し、前記ⁱPrはイソプロピル基を示し、前記ⁿBuはn-ブチル基を示し、前記^tBuはtert-ブチル基を示し、前記secBuはsec-ブチル基を示す。

30

【0033】

本願の一部の具体例において、前記ジアザジエンリガンドは、それぞれ独立に、またはR¹及びR²の両方ともイソプロピル基またはt-ブチル基であり、R³及びR⁴の両方ともHであるが、これに限定されるものではない。例えば、前記ジアザジエンリガンドは、ⁱPr-DADまたは^tBu-DADを含むが、これに限定されるものではない。

40

【0034】

例えば、一部の具体例において、液体前駆体組成物は、Co(ⁱPrNCHCHNⁱPr)₂[略称：Co(ⁱPr-DAD)₂]を含み、これは、約339g/molの分子量を有する。

【0035】

一部の具体例において、液体前駆体組成物は、Ni(ⁱPrNCHCHNⁱPr)₂[

50

略称：Ni(ⁱPr-DAD)₂]を含み、約339g/molの分子量を有する。

【0036】

本願の一部の具体例において、化学式1の前記金属化合物は、前記液体前駆体組成物の少なくとも約80%以上、約85%以上、約90%以上、または約95%以上である。本願において、前記含量は、例えば、上述のように、クロマトグラフィにより測定されるが、これに限定されるものではない。一部の具体例において、前記クロマトグラフィは、ガスクロマトグラフィであるが、これに限定されるものではない。

【0037】

本願の一部の具体例において、液体前駆体組成物は、化学式1の金属化合物で実質的にまたは本質的に構成される。

10

【0038】

一部の具体例において、前記化学式1の前記金属化合物に対する前記液体前駆体組成物の純度は、少なくとも約80%以上、約85%以上、約90%以上、または約95%以上である。即ち、不純物（化学式1の前記金属化合物以外の成分）は、約20%以下、約15%以下、約10%以下、または約5%以下である。本願において、前記純度は、例えば、クロマトグラフィにより測定される。一部の具体例において、前記クロマトグラフィは、ガスクロマトグラフィであるが、これに限定されるものではない。

【0039】

一部の具体例において、前記液体前駆体組成物は、希釈されたり、あるいは1つ以上の追加成分と混合されて液体ソース物質を形成する。例えば、前記液体前駆体組成物は、保存または使用のために、不活性気体のような1つ以上の添加剤と混合される。前記液体前駆体組成物を含む液体ソース物質は、前記液体前駆体組成物を直接使用するよりは、本願の一部の具体例に使用される。また、M(DAD)₂に関し、前記液体前駆体組成物の組成及び純度が、前記液体前駆体組成物における追加成分の存在により、前記液体ソース物質の組成及び純度と異なり得るという点に留意されたい。液体前駆体組成物の組成及び／又は純度が本願において提供される際、前記組成及び純度は前記液体前駆体組成物自体に関して相対的に提供され、希釈剤のような、前記液体前駆体組成物に組み合わせられ得る他の追加添加物は考慮されない。

20

【0040】

前記本願の一部の具体例において、前記液体前駆体組成物の少なくとも約80%以上、約85%以上、約90%以上、または95%以上が前記化合物Co(ⁱPrNCH₂CH₂NⁱPr)₂である。前記液体前駆体組成物の含量は、例えば、クロマトグラフィにより測定される。一部の具体例において、前記クロマトグラフィは、ガスクロマトグラフィであるが、これに限定されるものではない。

30

【0041】

一部の具体例において、Co(ⁱPrNCH₂CH₂NⁱPr)₂を含む前記液体前駆体組成物の純度は、少なくとも約80%以上、約85%以上、約90%以上、または95%以上であるが、これに限定されるものではない。即ち、不純物[前記金属化合物Co(ⁱPrNCH₂CH₂NⁱPr)₂以外の成分]は、約20%以下、約15%以下、約10%以下、または約5%以下である。本願において、前記純度は、例えば、クロマトグラフィにより測定される。一部の具体例において、前記クロマトグラフィは、ガスクロマトグラフィであるが、これに限定されるものではない。

40

【0042】

本願の一部の具体例において、液体前駆体組成物の少なくとも約80%以上、約85%以上、約90%以上、または95%以上が前記化合物Ni(ⁱPrNCH₂CH₂NⁱPr)₂である。前記液体前駆体組成物の含量は、例えば、クロマトグラフィにより測定される。一部の具体例において、前記クロマトグラフィは、ガスクロマトグラフィであるが、これに限定されるものではない。

【0043】

一部の具体例において、Ni(ⁱPrNCH₂CH₂NⁱPr)₂を含む前記液体前駆体組

50

成物の純度は、少なくとも約 80 % 以上、約 85 % 以上、約 90 % 以上、または 95 % 以上であるが、これに限定されるものではない。即ち、不純物 [前記金属化合物 Ni (ⁱ Pr N C H C H N ⁱ Pr)₂ 以外の成分] は、約 20 % 以下、約 15 % 以下、約 10 % 以下、または約 5 % 以下である。本願において、前記純度は、例えば、クロマトグラフィにより測定される。一部の具体例において、前記クロマトグラフィは、ガスクロマトグラフィであるが、これに限定されるものではない。

【 0044 】

本願の一部の具体例において、液体前駆体組成物は、Co (ⁱ Pr N C H C H N ⁱ Pr)₂ で表される前記金属化合物で本質的にまたは実質的に構成される。一部の具体例において、前記液体前駆体組成物は、約 339 g / mol の分子量を有する。

10

【 0045 】

本願の一部の具体例において、前記液体前駆体組成物は、Ni (ⁱ Pr N C H C H N ⁱ Pr)₂ で表される前記金属化合物で本質的にまたは実質的に構成される。一部の具体例において、前記液体前駆体組成物は、約 339 g / mol の分子量を有する。

【 0046 】

液体前駆体の製造

本願の第 2 の側面において、本願の第 1 の側面に係る前記液体前駆体組成物の製造方法が提供される。一部の具体例において、図 1 に示すように、前記方法は、溶媒中に MX₂ で表されるハロゲン化金属化合物または Z MX₂ で表されるハロゲン化金属錯体化合物 (M は、Co または Ni であり；X は、ハロゲンであり；及び、Z は、1 つ以上の中性リガンド化合物である)、ジアザジエン (diazadiene、DAD) リガンド化合物 DAD、及びアルカリ金属を含有する混合物を反応させ (S100)、続いて精製することを含む (S200)。一部の具体例において、Z は、DME、THF、2-メチルオキシエチルエーテル、アンモニア、ピリジン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 2-エチレンジアミン、トリシクロヘキシルホスфин、トリフェニルホスфин、1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン、及び 1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパンからなる群より選択されるものである。一部の具体例において、Z は、当業界で公知になった任意の中性リガンドであっても良く、M (DAD)₂ の合成を妨げないものが好みしい。

20

【 0047 】

後述する一部の具体例及び図 1 ~ 図 3 に示すように、一部の具体例において、前記 DAD 及び / 又はアルカリ金属のうち 1 つまたは両方と前記ハロゲン化金属化合物またはハロゲン化金属錯体化合物との組み合わせの前に前記 DAD 及びアルカリ金属は組み合わせられない。

30

【 0048 】

下記化学式 1 で表される金属化合物を含有する液体前駆体組成物が收得される：

< 化学式 1 >

M (DAD)₂ ;

ここで、

M は、Co または Ni であり、及び

40

DAD は、R¹NC (R³)C (R⁴)NR² で表されるジアザジエン (diazadiene、DAD) リガンド化合物を示し、

ここで、R¹ ~ R⁴ のそれぞれは、独立に、H；または直鎖状または分枝状の C₁ ~ 5 アルキル基を含む。

【 0049 】

本願の一部の具体例において、前記製造方法により收得される前記液体前駆体組成物の少なくとも約 80 % 以上、約 85 % 以上、約 90 % 以上、または約 95 % 以上は、化学式 1 の金属化合物である。

【 0050 】

前記製造過程は、前記化学式 1 の金属化合物以外の他の成分の一部の含量を含む液体前

50

駆体組成物を製造する。一部の具体例において、前記製造方法により収得される前記液体前駆体組成物は、化学式1に対して少なくとも約80%以上、約85%以上、約90%以上、または約95%以上の純度を有する。即ち、不純物（前記化学式1の金属化合物以外の成分）は、約20%以下、約15%以下、約10%以下、または約5%以下である。

【0051】

一部の具体例において、前記含量及び／又は純度は、例えば、クロマトグラフィにより測定される。一部の具体例において、前記クロマトグラフィは、ガスクロマトグラフィであるが、これに限定されるものではない。

【0052】

本願の一部の具体例において、前記精製は、減圧蒸留ステップの单一または複数ステップにより行われるが、前記精製はこれに限定されるものではなく、当業界で公知になった他の方法により行われ得る。一部の具体例において、1回、2回、または3回の減圧蒸留ステップが行われる。10

【0053】

本願の一部の具体例において、前記製造方法により収得される前記液体前駆体組成物は、有機金属気相蒸着法（MOCVD）または原子層蒸着法（ALD）のような、気相蒸着法による金属含有膜の形成に使用されるが、これに限定されるものではない。

【0054】

本願の一部の具体例において、前記製造方法により収得される前記液体前駆体組成物の少なくとも約80%以上、約85%以上、約90%以上、または約95%以上は、前記化合物 $\text{Co}(\text{i-PrNCH}_2\text{CHN}^{\text{i-Pr}})_2$ である。前記含量は、例えば、クロマトグラフィを利用して測定されるものである。一部の具体例において、前記クロマトグラフィは、ガスクロマトグラフィであるが、これに限定されるものではない。20

【0055】

本願の一部の具体例において、前記製造方法により収得された前記液体前駆体組成物の前記金属化合物 $\text{Co}(\text{i-PrNCH}_2\text{CHN}^{\text{i-Pr}})_2$ に関する純度は、約80%以上、約85%以上、約90%以上、または約95%以上であるが、これに限定されるものではない。即ち、不純物〔前記金属化合物 $\text{Co}(\text{i-PrNCH}_2\text{CHN}^{\text{i-Pr}})_2$ 以外の成分〕は、一部の具体例において、約20%以下、約15%以下、約10%以下、または約5%以下である。前記純度は、例えば、クロマトグラフィを利用して測定されるものである。一部の具体例において、前記クロマトグラフィは、ガスクロマトグラフィであるが、これに限定されるものではない。30

【0056】

一部の具体例において、前記製造方法は、 $\text{Co}(\text{i-PrNCH}_2\text{CHN}^{\text{i-Pr}})_2$ 〔略称： $\text{Co}(\text{i-Pr-DAD})_2$ 〕を製造するために使用され、前記 $\text{Co}(\text{i-PrNCH}_2\text{CHN}^{\text{i-Pr}})_2$ は、約339g/molの分子量を有する。

【0057】

本願の一部の具体例において、前記製造方法により収得される前記液体前駆体組成物の少なくとも約80%以上、約85%以上、約90%以上、または約95%以上は、 $\text{Ni}(\text{i-PrNCH}_2\text{CHN}^{\text{i-Pr}})_2$ で表される前記金属化合物である。前記含量は、例えば、クロマトグラフィを利用して測定されるものである。一部の具体例において、前記クロマトグラフィは、ガスクロマトグラフィであるが、これに限定されるものではない。40

【0058】

本願の一部の具体例において、前記製造方法により収得される前記化合物 $\text{Ni}(\text{i-PrNCH}_2\text{CHN}^{\text{i-Pr}})_2$ で表される前記金属化合物に関する純度は、前記液体前駆体組成物の少なくとも約80%以上、約85%以上、約90%以上、または約95%以上であるが、これに限定されるものではない。即ち、不純物〔前記金属化合物 $\text{Ni}(\text{i-PrNCH}_2\text{CHN}^{\text{i-Pr}})_2$ 以外の成分〕は、約20%以下、約15%以下、約10%以下、または約5%以下である。前記純度は、例えば、クロマトグラフィを利用して測定されるものである。一部の具体例において、前記クロマトグラフィは、ガスクロマトグラフィであるが50

、これに限定されるものではない。

【0059】

一部の具体例において、前記製造方法は、 $\text{Ni}(\text{i-PrNCH}_2\text{CHN}_2\text{i-Pr})_2$ [略称： $\text{Ni}(\text{i-Pr-DAD})_2$] を製造するために使用され、前記 $\text{Ni}(\text{i-PrNCH}_2\text{CHN}_2\text{i-Pr})_2$ は、339 g/mol の分子量を有する。

【0060】

本願の一部の具体例において、前記製造方法により形成される前記液体前駆体組成物は、 $\text{Co}(\text{i-PrNCH}_2\text{CHN}_2\text{i-Pr})_2$ で表される前記金属化合物で本質的にまたは実質的に構成される。

【0061】

本願の一部の具体例において、前記製造方法により形成される前記液体前駆体組成物は、 $\text{Ni}(\text{i-PrNCH}_2\text{CHN}_2\text{i-Pr})_2$ で表される前記金属化合物で本質的にまたは実質的に構成される。

【0062】

上述のように、一部の具体例において、図1に示すように、溶媒中に MX_2 で表されるハロゲン化金属化合物または ZMX_2 で表されるハロゲン化金属錯体化合物 [M は、 Co または Ni であり； X は、ハロゲンであり； 及び、 Z は、1つまたはそれ以上の中性リガンド(たち)である] の1当量、ジアザジエンリガンド化合物 DAD の2当量、及びアルカリ金属の2当量を含有して混合物が形成される。前記混合物は反応して反応生成物を形成し (S100)、その後、前記反応生成物は上述のように精製され、化学式 1 [$\text{M}(\text{DAD})_2$] で表される金属化合物を含む液体前駆体組成物を形成することができる (S200)。一部の具体例において、前記金属化合物は、前記液体前駆体組成物の少なくとも約 80% 以上、約 85% 以上、約 90% 以上、または約 95% 以上を形成する。

【0063】

前記アルカリ金属の溶解反応が、前記反応物の混合において、最終ステップで発生すれば有利であり得ることが確認された。従って、一部の具体例において、前記 DAD 化合物及び前記アルカリ金属は、最初に共に反応されない。例えば、一部の具体例において、前記混合物の形成において、前記 DAD 化合物及び前記アルカリ金属は、(a) 前記 DAD 化合物と前記ハロゲン化金属化合物またはハロゲン化金属錯体化合物との組み合わせ、または (b) 前記アルカリ金属と前記ハロゲン化金属化合物またはハロゲン化金属錯体化合物との組み合わせの前に組み合わせられない。

【0064】

一部の具体例において、図2に示すような実施例について、前記混合物は、 MX_2 で表される前記ハロゲン化金属化合物または ZMX_2 で表されるハロゲン化金属錯体化合物を前記ジアザジエンリガンド化合物 DAD と混合した後 (S50)、次いで、前記アルカリ金属を添加すること (S60) により取得されるものである。かかる方式により、前記アルカリ金属は、前記混合物に添加されるまで溶解されずに固体状態で残っている。一部の具体例において、前記アルカリ金属を添加する間に前記アルカリ金属が溶解される；または、前記アルカリ金属は、前記アルカリ金属が完全に添加された後に溶解される。一例において、前記アルカリ金属は、前記アルカリ金属の溶解が生じない非常に低温で添加され (S60)、その後、前記混合物が加熱され、前記アルカリ金属の溶解が生じながら反応される (S100)。他の例において、前記アルカリ金属は、前記アルカリ金属の溶解が生じる温度で添加され、これにより、前記混合物の反応が、前記アルカリ金属が添加されながら生じ、これは、図2の S60 及び S100 が同時に発生することを意味する。

【0065】

一部の具体例において、図3に示すような実施例について、前記混合物は、 MX_2 で表される前記ハロゲン化金属化合物または ZMX_2 で表されるハロゲン化金属錯体化合物を前記アルカリ金属と混合した後 (S70)、次いで、前記ジアザジエンリガンド化合物 DAD を添加すること (S80) により取得されるものである。かかる方式により、前記 MX_2 で表される前記ハロゲン化金属化合物または ZMX_2 で表されるハロゲン化金属錯体

10

20

30

40

50

化合物が前記アルカリ金属と混合されるステップの間、前記アルカリ金属は溶解されずに固体状態で残っている。その後、前記ジアザジエンリガンド化合物DADの添加ステップにおいて、前記アルカリ金属の溶解反応が生じる(S100)。前記アルカリ金属の溶解は、DAD化合物を添加する間に生じるか、あるいはDAD化合物を完全に添加した後に生じる。一例として、前記アルカリ金属の溶解が生じない非常に低温で前記DAD化合物は添加され(S80)、その後、前記混合物が加熱され、アルカリ金属の溶解が生じながら反応される(S100)。他の例において、前記DAD化合物は、前記アルカリ金属の溶解が生じる温度で添加され、よって、前記混合物の反応が、前記アルカリ金属を添加する間に生じ、これは、図3のS80及びS100が同時に発生することを意味する。

【0066】

10

最初に2当量のアルカリ金属を2当量のジアザジエンリガンド化合物DADと混合して、前記アルカリ金属を完全に溶解した後、次いで、1当量のMX₂で表される前記ハロゲン化金属化合物またはZMX₂で表されるハロゲン化金属錯体化合物を添加することにより製造される組成物は、ガスクロマトグラフィ分析結果及びCVDまたはALDによる金属または金属化合物を含有する膜の蒸着結果の両方の観点から、上記した例示的な具体例により製造された組成物と大きく異なっている。

【0067】

2当量のアルカリ金属と2当量のジアザジエンリガンド化合物DADを最初に混合して、前記アルカリ金属を完全に溶解させ、1当量の前記MX₂で表されるハロゲン化金属化合物またはZMX₂で表されるハロゲン化金属錯体化合物を添加する製造方法によれば、前記液体前駆体組成物の少なくとも約80%以上が前記化学式1で表される金属化合物である液体前駆体組成物は形成されない。さらに、このような方法では、少なくとも約80%の純度を有する組成物を製造することができない。

20

【0068】

一部の具体例において、化学式1の化合物を含む液体前駆体組成物を製造するための製造方法は、下記反応式1または2で表される反応スキームを含む。特に、反応式1に示すような一部の具体例において、混合物は、下記化学式2で表されるジアザジエンリガンドDADと前記MX₂で表されるハロゲン化金属化合物またはZMX₂で表されるハロゲン化金属錯体化合物とで形成される。その後、前記混合物にアルカリ金属(M')が添加され、反応させることによりM(DAD)₂生成物を製造する。その後、精製のために単一ステップまたは複数ステップの減圧蒸留が行われる。例えば、1回、2回、または3回の減圧蒸留が行われる。

30

【0069】

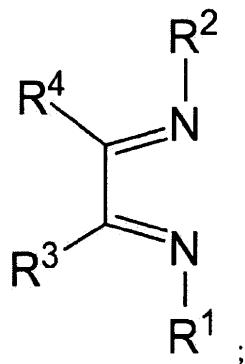
一部の具体例において、反応式2に示すように、前記MX₂で表されるハロゲン化金属化合物またはZMX₂で表されるハロゲン化金属錯体化合物とアルカリ金属(M')との混合物が製造される。下記化学式2で表される前記ジアザジエンリガンドDADが前記混合物に添加され、反応させることによりM(DAD)₂生成物を製造する。精製のために単一ステップまたは複数ステップの減圧蒸留が行われる。例えば、1回、2回、または3回の減圧蒸留が行われる。

【0070】

40

[化学式2]

【化1】



【0071】

[反応式1]

MX_2 または $ZMX_2 + 2DAD \rightarrow 2M'$ 添加 $M(DAD)_2 + 2M'X$;

[反応式2]

MX_2 または $ZMX_2 + 2M' \rightarrow 2DAD$ 添加 $M(DAD)_2 + 2M'X$;

前記式において、

M は、 C または N であり； 及び、 DAD は、 $R^1NC(R^3)C(R^4)NR^2$ で表されるジアザジエン (diaza diene, DAD) リガンド化合物を示し； ここで、 $R^1 \sim R^4$ のそれぞれは、 独立に、 H 、 または直鎖状または分枝状の $C_{1 \sim 5}$ アルキル基を含み； X は、 ハロゲンであり、 一部の具体例において、 Cl 、 Br または I であり； M' は、 アルカリ金属であり、 一部の具体例において、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 及び Cs からなる群より選択されるものであり； Z は、 1つ以上の中性リガンドであり、 一部の具体例において、 DME 、 THF 、 2 -メチルオキシエチルエーテル、 アンモニア、 ピリジン、 N, N, N', N' -テトラメチル- $1, 2$ -エチレンジアミン、 トリシクロヘキシリスフィン、 トリフェニルホスフィン、 $1, 2$ -ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、 及び $1, 3$ -ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンからなる群より選択されるものである。 上述のように、 一部の具体例において、 当業界で公知になった任意の中性リガンドが Z として使用され、 好ましくは、 $M(DAD)_2$ の合成を妨げないものである。

【0072】

一部の具体例において、 反応式1において、 反応混合物は、 有機溶媒中においてジアザジエンリガンド化合物と MX_2 で表されるハロゲン化金属化合物または ZMX_2 で表されるハロゲン化金属錯体化合物とを混合することにより製造される。 前記ハロゲン化金属化合物またはハロゲン化金属錯体化合物は、 前記有機溶媒に溶解されているか、 または粉末の形態で前記有機溶媒に分散している。 次いで、 アルカリ金属が攪拌下において添加される。 前記添加されたアルカリ金属は、 発熱反応を誘発しながら溶解される。 前記添加されたアルカリ金属が完全に溶解された後、 前記有機溶媒において溶解されていない塩が濾過により除去される。 前記有機溶媒を除去した後、 単一ステップまたは複数ステップの減圧蒸留によることのような精製により液体前駆体組成物が収得される。

【0073】

一部の具体例において、 反応式2のように前記反応物の添加の異なる順序が利用される。 前記 MX_2 で表されるハロゲン化金属化合物または ZMX_2 で表されるハロゲン化金属錯体化合物が有機溶媒においてアルカリ金属と混合することができる。 ここで、 前記 MX_2 で表されるハロゲン化金属化合物または ZMX_2 で表されるハロゲン化金属錯体化合物は、 前記有機溶媒に溶解されているか、 または粉末の形態で前記有機溶媒に分散している。 前記ステップの間、 前記アルカリ金属は溶解されずに固体状態で残っており、 ジアザジエンリガンド DAD が前記混合物に攪拌下において徐々に添加される。 前記アルカリ金属は、 発熱反応を誘発しながら溶解される。 その後、 前記有機溶媒において溶解されていない塩が濾過により除去される。 前記有機溶媒を除去した後、 単一ステップまたは複数ス

10

20

30

40

50

テップの減圧蒸留によることのような精製により液体前駆体組成物が収得される。

【0074】

一部の具体例において、前記有機溶媒としては、無極性の有機溶媒または弱極性の有機溶媒であれば、制限なしに使用される。例えば、前記有機溶媒は、テトラヒドロフラン(THF)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、または2-メトキシエチルエーテルなどを含むが、これに限定されるものではない。

【0075】

前記反応は、大気の湿気との反応を抑制するために、窒素(N_2)ガスまたはアルゴン(Ar)ガスのような不活性気体の存在下において進行されるが、これに限定されるものではない。

10

【0076】

蒸着方法

本願の第3の側面において、気相蒸着法のような、前記製造された液体前駆体組成物を利用した膜の形成方法が提供される。例えば、前記液体前駆体組成物は、CVDまたはALD工程において使用されることができる。一部の具体例において、ニッケルまたはコバルトを含む膜がCVDまたはALDにより蒸着される。特に、約80at%以上のニッケルまたはコバルトを含有する金属性膜が一部の具体例において蒸着される。

【0077】

一部の具体例において、下記化学式1で表される金属化合物を含む液体前駆体組成物を利用して金属または金属化合物を含有する膜が蒸着される：

20

<化学式1>

$M(DAD)_2$;

前記化学式1において、

M は、 Co または Ni であり、及び

DAD は、 $R^1NC(R^3)C(R^4)NR^2$ で表されるジアザジエン(diazadiene、DAD)リガンド化合物を示し、ここで、 $R^1 \sim R^4$ のそれぞれは、独立に、H；または直鎖状または分枝状の $C_{1 \sim 5}$ アルキル基を含む。

【0078】

一部の具体例において、膜は、有機金属化学気相蒸着法(MOCVD)または原子層蒸着法(ALD)により蒸着されるが、蒸着方法は、これに限定されるものではない。

30

【0079】

本願の一部の具体例において、 Co または Ni を含有する膜は、本願の第1の側面に係る前記液体前駆体組成物を利用してCVDまたはALDにより形成されるが、これに限定されるものではない。例えば、基材上に Co または Ni を含有する膜を蒸着するための一部の具体例において、前記液体前駆体組成物(または上述のような液体ソース物質)がCVDまたはALD装備の蒸着チャンバ内で気化されて導入される。1つ以上の適切な追加の反応気体が前記蒸着チャンバ内にさらに導入される。前記液体前駆体組成物と前記反応気体の蒸気は、前記基材の表面上に同時に(CVDの場合)または交互に(ALDの場合)導入される。

【0080】

一部の具体例において、金属含有膜が、例えば、約50～約700の蒸着温度で気相蒸着過程により基材上に蒸着されるが、これに限定されるものではない。一部の具体例において、前記蒸着温度は、約50～約700、約50～約600、約50～約500、約50～約400、約50～約300、約50～約200、約50～約100、約50～約80、約80～約700、約100～約700、約200～約700、約300～約700、約400～約700、約500～約700、約600～約700、約100～約600、約100～約500、約100～約400、約100～約300、約150～約700、約150～約600、約150～約500、約150～約400、または約150～約300であるが、これに限定されるものではない。

40

50

【0081】

一部の具体例において、前記液体前駆体組成物は、前記液体前駆体組成物を含有するバブラーを介してキャリア気体を流すこと、または噴霧器（vaporizer）内への直接液体注入（D LI）によることのような当業界で公知になった様々な任意の方法により気化される。前記キャリア気体の流れは、例えば、流量制御器（M FC）により調節される。液体供給システム（L DS）がD LIと共に使用される。

【0082】

一部の具体例において、アルゴン（Ar）、ヘリウム（He）、窒素（N₂）、水素（H₂）、またはこれらの混合気体が、前記基材上に前記液体前駆体組成物を搬送するためのキャリア気体として、及び／又はバージ気体として使用される。

10

【0083】

CVDまたはALDにより金属または金属化合物含有膜を蒸着するために、様々な気体が本願に記載された前記液体前駆体組成物の蒸気と組み合わせられる反応気体として使用される。特に、水蒸気（H₂O）、酸素（O₂）、またはオゾン（O₃）のような酸素反応物が金属酸化膜を蒸着するために使用される。水素（H₂）、アンモニア（NH₃）、またはシラン類（silanes）が金属または金属珪化膜を蒸着するための反応気体として使用される。プラズマを利用するか、利用しないアンモニアが金属窒化膜を蒸着するための反応気体として使用される。しかし、前記反応気体はこれに限定されるものではない。他の2つ目の反応物が、特別な環境または蒸着される前記膜の特性に基づき、通常の技術者によって選択される。追加の反応物がより複雑なフィルムを形成するためにさらに含まれる。前記金属または金属化合物含有膜を蒸着するために、一部の具体例において、1つ以上のプラズマ反応物がプラズマ化学蒸気蒸着またはプラズマ原子層蒸着法のような工程において使用されるが、これに限定されるものではない。

20

【0084】

一部の具体例において、前記液体前駆体組成物の約80%以上、約85%以上、約90%以上、または約95%以上が化学式1の金属化合物である液体前駆体組成物から気相反応物が製造される。前記組成は、例えば、ガスクロマトグラフィのような、クロマトグラフィにより決定される。上述のように、一部の具体例において、気相反応物は、本願に記載されたような液体前駆体組成物を含む液体ソース物質から製造されるものである。

【0085】

30

一部の具体例において、気相反応物は化学式1の金属化合物を含み、約80%以上、約85%以上、約90%以上、または約95%以上の純度を有する液体前駆体組成物から製造されるが、これに限定されるものではない。即ち、不純物（化学式1の他の前記金属化合物以外の成分）は、約20%以下、約15%以下、約10%以下、または5%以下である。前記純度は、例えば、ガスクロマトグラフィのような、クロマトグラフィにより測定される。

【0086】

本願の一部の具体例において、前記液体前駆体組成物の約80%またはそれ以上、約85%またはそれ以上、約90%またはそれ以上、または95%またはそれ以上が金属化合物Co(ⁱPrNC₂H₄CH₂NⁱPr)₂である液体前駆体組成物から気相反応物が製造される。一部の具体例において、前記液体前駆体組成物は、少なくとも約80%以上、約85%以上、約90%以上、または約95%以上の純度を有する。即ち、不純物[前記金属化合物Co(ⁱPrNC₂H₄CH₂NⁱPr)₂以外の成分]は、約20%以下、約15%以下、約10%以下、または約5%以下である。一部の具体例において、気相反応物は、記載されたようなCo(ⁱPrNC₂H₄CH₂NⁱPr)₂の液体前駆体組成物を含む液体ソース物質から製造される。Co(ⁱPrNC₂H₄CH₂NⁱPr)₂[略称：Co(ⁱPr-DAD)₂]は、約339g/molの分子量を有するが、これに限定されるものではない。

40

【0087】

本願の一部の具体例において、前記液体前駆体組成物の約80%以上、約85%以上、

50

約90%以上、または約95%以上が金属化合物Ni(ⁱPrNCH₂CHNⁱPr)₂である液体前駆体組成物から気相反応物が製造される。一部の具体例において、前記液体前駆体組成物は、少なくとも約80%以上、約85%以上、約90%以上、または95%以上の純度を有する。即ち、不純物[前記金属化合物Ni(ⁱPrNCH₂CHNⁱPr)₂以外の成分]は、約20%以下、約15%以下、約10%以下、または約5%以下である。一部の具体例において、気相反応物は、記載されたようなNi(ⁱPrNCH₂CHNⁱPr)₂[略称:Ni(ⁱPr-DAD)₂]は、約339g/molの分子量を有するが、これに限定されるものではない。

【0088】

10

本願の一部の具体例において、気相反応物は、Co(ⁱPrNCH₂CHNⁱPr)₂で表される前記金属化合物で本質的にまたは実質的に構成される液体前駆体組成物から製造されるものであるが、これに限定されるものではない。

【0089】

本願の一部の具体例において、気相反応物は、Ni(ⁱPrNCH₂CHNⁱPr)₂で表される前記金属化合物で本質的にまたは実質的に構成される液体前駆体組成物から製造されるものであるが、これに限定されるものではない。

【0090】

20

上述のように、一部の具体例において、前記液体前駆体組成物は、液体ソース物質の一部を形成する。例えば、前記液体前駆体組成物は、前記蒸着反応のために蒸発される液体ソース物質を形成するために希釈される。上述の液体前駆体組成物の含量及び純度は、前記液体前駆体組成物と関連して与えられ、従って、他の希釈剤、溶媒、キャリア(carrier)などを考慮せずに与えられる。

【0091】

一部の具体例において、Co含有薄膜は、Co(ⁱPrNCH₂CHNⁱPr)₂で表される金属化合物を含有する液体前駆体組成物から製造された気相反応物を利用してCVDまたはALDにより蒸着される。一部の具体例において、前記フィルムは、80%を超えるCoを含む。

【0092】

一部の具体例において、Co含有薄膜を形成するためのCVD工程は、適切な蒸着温度で基材をCo(ⁱPrNCH₂CHNⁱPr)₂を含有する気相反応物と接触させることを含む。1つ以上の追加の反応物が、所望するフィルムを蒸着するために含まれる。一部の具体例において、Co含有薄膜を形成するためのALD工程は、適切な蒸着温度で基材をCo(ⁱPrNCH₂CHNⁱPr)₂を含有する気相反応物及び少なくとも1つの追加の反応物と交互に且つ順次に接触させることを含む。例えば、基材と本願に記載された液体前駆体組成物から製造された気相Co(ⁱPr-DAD)₂及びオゾンまたは他の酸素反応物を交互に且つ順次に接触させることで、ALDによりコバルト酸化物フィルムが蒸着される。例えば、前記コバルト酸化物フィルムは、Co₃O₄フィルムである。一部の具体例において、基材と本願に記述された液体前駆体組成物から製造された気相Co(ⁱPr-DAD)₂及びアンモニアまたは他の窒素反応物を交互に且つ順次に接触させることで、ALDによりコバルト窒化物フィルムが蒸着される。

30

【0093】

一部の具体例において、Ni含有薄膜が、Ni(ⁱPrNCH₂CHNⁱPr)₂で表される金属化合物を含有する液体前駆体組成物から製造された気相反応物を利用してCVDまたはALDにより蒸着される。一部の具体例において、前記フィルムは、80%を超えるNiを含む。

【0094】

40

一部の具体例において、Ni含有薄膜を形成するためのCVD工程は、適切な蒸着温度で基材をNi(ⁱPrNCH₂CHNⁱPr)₂を含有する気相反応物と接触させることを含む。1つ以上の追加の反応物が、所望するフィルムを蒸着するために含まれる。一部の

50

具体例において、Ni含有薄膜を形成するためのALD工程は、適切な蒸着温度で基材をNi(ⁱPrNCH₂CHNⁱPr)₂を含有する気相反応物及び少なくとも1つの追加の反応物と交互に且つ順次に接触させることを含む。例えば、基材と本願に記述された液体前駆体組成物から製造された気相Ni(ⁱPr-DAD)₂及びオゾンまたは他の酸素反応物を交互に且つ順次に接触させることで、ALDによりニッケル酸化物フィルムが蒸着される。一部の具体例において、基材と本願に記述された液体前駆体組成物から製造された気相Ni(ⁱPr-DAD)₂及びアンモニアまたは他の窒素反応物を交互に且つ順次に接触させることで、ALDによりニッケル窒化物フィルムが蒸着される。

【実施例】

【0095】

以下、実施例を参照しながら本願を詳しく説明する。しかし、下記の実施例は、本願の理解を助けるために提供されるものであり、本願を限定するものではない。

【0096】

上述のように、全ての公知になった方法が液体前駆体組成物に含まれる成分を測定するために使用される。一部の具体例において、クロマトグラフィ方法が、前記成分を分離し、前記成分の含量を決定するために使用される。下記の実施例及び比較例において、前記成分の含量は、水素炎イオン化検出器(FID)を利用し、ガスクロマトグラフィ(GC)により測定されたクロマトグラムのピークの面積を比較することによって決定された。

【0097】

実施例1：90%以上のCo(ⁱPr-DAD)₂を含有する液体前駆体組成物の製造(DME溶媒を使用、先ず2当量のNaを添加し、その後、2当量のⁱPr-DADを添加)

窒素雰囲気において、10Lのシュレンク管内の1,2-ジメトキシエタン(DME)1Lにナトリウム片70.8g(3.08mol、2当量)を添加した。別の5Lのシュレンク管内のDME2LにCoCl₂200g(1.54mol、1当量)を分散させて懸濁液を製造した。前記CoCl₂懸濁液を、カニューレを使用し、前記ナトリウム片を含有する10Lのフラスコに攪拌下において徐々に添加した。N,N'-ジイソプロピル-1,4-ジアザ-1,3-ブタジエン(ⁱPr-DAD)432g(3.08mol、2当量)をDME1Lに溶解させてⁱPr-DAD溶液を調製し、室温で攪拌中の前記10Lのフラスコに前記ⁱPr-DAD溶液を徐々に添加して混合液を製造した。前記混合液を24時間室温で攪拌させ、減圧下において前記DME溶媒及び揮発性副反応物を除去した。その後、収得された混合物に無水n-ヘキサン3Lを添加して溶解させた。前記n-ヘキサンに溶解された混合物をセライトパッド(Celite pad)及びガラスフリット(frit)を通して濾過した。前記濾過液から減圧下においてn-ヘキサンを除去して、333gの濃い茶色の液体を収得した。0.3torrの圧力下において計3回に亘って減圧蒸留して、液体前駆体組成物として黄褐色の液体235g[Co(ⁱPr-DAD)₂]であり、収率45.5%]を最終収得した。

【0098】

前記Co(ⁱPr-DAD)₂を含有する収得された液体前駆体組成物をガスクロマトグラフィ-水素炎イオン化検出器(GC-FID)及びガスクロマトグラフィ-質量分析計(GC-MS)を利用して分析し、その収得されたクロマトグラム及び質量スペクトルは、それぞれ図4a、図4b、及び図5に示した。分析機器として、HP-5カラムとFID検出器を備えたAgilent 7890Aと、HP-5MSカラム(GC-MS)を備えたAgilent 7890A/5975Cを使用した。試料注入口の温度を200に維持した状態で試料を注入し、前記FIDの温度は300に維持した。GCオーブンの温度は、試料を注入してから100で5分間維持した後、100から265まで1分当たりに5の速度で昇温した。

【0099】

図4a及び図4bは、本実施例1により製造された液体前駆体組成物のガスクロマトグラフィ-水素炎イオン化検出器(GC-FID)分析から収得されたクロマトグラム及び

10

20

30

40

50

滞留時間に応じたクロマトグラムにおけるピークの面積%を示し、図5は、本実施例1により製造された前記液体前駆体組成物のガスクロマトグラフィー・質量分析(GC-MS)結果を示す。図4a及び4bに示す結果から、前記クロマトグラムのピークの面積を比較して、前記主成分の含量が全体の96.5%であることが確認された。図5に示す結果から、前記主成分の分子量が339g/molであり、これは、 $\text{Co}(\text{i-Pr-DAD})_2$ の分子量に該当することが確認できた。

【0100】

気体クロマトグラム：25.649(分)の滞留時間におけるピークの面積は、全ピーク面積の96.5%であると測定された。

【0101】

質量スペクトル数値(m/z)：32.1、43.2、56.2、70.2、86.0、100.0、116.1、125.2、133.6、142.1、157.1、169.3、183.1、199.1、214.1、226.1、239.1、253.1、268.1、281.1、296.1、309.2、324.3、339.3、353.2、362.1、378.3、394.2、405.2。

10

【0102】

実施例2：90%以上の $\text{Co}(\text{i-Pr-DAD})_2$ を含有する液体前駆体組成物の製造(DME溶媒を使用、先ず2当量のLiを添加し、その後、2当量の*i*-Pr-DADを添加)

窒素雰囲気において、3Lのシュレンク管にDME500mLを入れ、リチウム(Li)5.3g(0.770mol、2当量)を入れた。別のシュレンク管のDME200mLに無水 CoCl_2 50g(0.385mol、1当量)を分散させて懸濁液を製造した。前記 CoCl_2 懸濁液を、カニューレを使用し、前記リチウムが入っている3Lのフラスコに徐々に添加しながら攪拌させた。 i-Pr-DAD 108g(0.770mol、2当量)をDME500mLに溶解させて*i*-Pr-DAD溶液を調製し、室温で攪拌中の前記3Lのフラスコに徐々に添加しながら攪拌させることで混合液を製造した。前記混合液を12時間室温で追加攪拌させ、減圧下においてDME溶媒及び揮発性副反応物を除去した。その後、その収得された混合物に無水n-ヘキサン1.5Lを添加して溶解させた。前記n-ヘキサンに溶解された混合物をセライトパッド及びガラスフリットを通して濾過した。前記濾過液を減圧してn-ヘキサンを除去して、110gの濃い茶色の液体を収得した。前記収得された濃い茶色の液体を0.3torrの圧力下において計3回に亘って減圧蒸留して、黄褐色の液体60g[$\text{Co}(\text{i-Pr-DAD})_2$]であり、収率46.2%]を最終収得した。

20

【0103】

前記最終収得された $\text{Co}(\text{i-Pr-DAD})_2$ を含有する液体前駆体組成物を実施例1と同様にGC-FIDを利用して分析し、分析結果を図6a及び図6bに示した。図6a及び図6bに示す結果から、本実施例2により製造された前記液体前駆体組成物は、主成分の含量がクロマトグラムのピークの面積に対して全体の93.9%であることが確認できた。

30

【0104】

気体クロマトグラム：21.289(分)及び25.976(分)で顕著なピークが観察された。前記25.976(分)ピークの面積が全ピーク面積の93.9%として測定された。

40

【0105】

比較例1：60%未満の $\text{Co}(\text{i-Pr-DAD})_2$ を含有する液体前駆体組成物の製造(THF溶媒を使用、先ず2当量のLiと2当量の*i*-Pr-DADとの反応)

窒素雰囲気において、10Lのシュレンク管のTHF3Lに*i*-Pr-DAD432g(3.08mol、2当量)とリチウム(Li)21.38g(3.08mol、2当量)を入れて反応させ、イン-サイチュ製造された溶液を調製した。別の2Lのシュレンク管に無水 CoCl_2 200g(1.54mol、1当量)を入れ、THF1Lに分散させて

50

懸濁液を製造した。前記懸濁液を、カニューレを使用し、前記イン - サイチユ製造された溶液が入っている 10 L のフラスコに徐々に添加しながら攪拌させることで混合液を製造した。前記混合液を 12 時間室温で攪拌させ、減圧下において THF 溶媒及び揮発性副反応物を除去した。その後、その収得された混合物に無水 n - ヘキサン 3 L を添加して溶解させた。前記 n - ヘキサンに溶解された混合物をセライトパッド及びガラスフリットを通して濾過した。前記濾過液を減圧して n - ヘキサンを除去して、420 g の濃い茶色の液体を収得した。前記収得された濃い茶色の液体を 0.3 torr の圧力下において計 5 回に亘って減圧蒸留して、黄褐色の液体 37 g [Co(ⁱ Pr - DAD) ₂] であり、收率 7.1 %] を最終収得した。

【0106】

10

前記最終収得された Co(ⁱ Pr - DAD) ₂ を含有する液体前駆体組成物を実施例 1 と同様に GC - FID 及び GC - MS を利用して分析し、その結果をそれぞれ図 7 a、図 7 b、及び図 8 に示した。図 8 に示す GC - MS 結果から、主成分の分子量が 339 g / mol であり、これは、Co(ⁱ Pr - DAD) ₂ の分子量に該当することが分かった。しかし、図 7 a 及び図 7 b に示す GC - FID 結果を見ると、本比較例 1 により収得された液体前駆体組成物は、5 回繰り返された減圧蒸留過程を経ているにもかかわらず、主成分として収得された前記金属化合物の含量が全体の 52.4 % に過ぎず、多くの不純物を含んでいることが確認できた。

【0107】

気体クロマトグラム： 4.170 (分)、 18.644 (分)、 19.154 (分)、 25.840 (分)、 26.479 (分)、 27.163 (分) でピークが確認された。そのうち、 25.840 (分) のピークの面積が全ピーク面積の 52.4 % として測定された。

20

【0108】

質量スペクトル数値 (m/z) : 43.1、 56.1、 70.1、 86.0、 100.0、 116.0、 129.1、 142.0、 157.1、 169.2、 183.1、 199.1、 214.1、 226.1、 239.1、 253.1、 268.1、 281.1、 296.1、 309.2、 324.3、 339.3、 355.2、 378.0、 394.2、 405.1、 415.0、 429.1、 479.2、 508.9。

【0109】

30

Co(ⁱ Pr - DAD) ₂ から NMR 信号を収得することは難しい。それゆえ、通常の NMR 分析法ではその純度を測定することができなかった。本願の実施例において、前記組成物は、339 の質量電荷比 (m/z) の成分で実質的にまたは本質的に構成されている。

【0110】

実施例 3 : 90 % 以上の Ni(ⁱ Pr - DAD) ₂ を含有する液体前駆体組成物の製造 1 (THF 溶媒を使用、先ず 2 当量の ⁱ Pr - DAD を添加し、その後、2 当量の Li を添加)

窒素雰囲気において、5 L のシュレンク管に THF 3 L を入れ、無水 NiBr₂ 220 g (1.007 mol、1 当量) と ⁱ Pr - DAD 282 g (2.014 mol、2 当量) を入れて、前記混合液を 3 時間室温で攪拌させた。その後、リチウム (Li) 14.0 g (2.014 mol、2 当量) を前記混合液に徐々に添加しながら攪拌させることで混合液を製造した。前記混合液を 12 時間室温で攪拌させ、減圧下において THF 溶媒及び揮発性副反応物を除去した。その後、その収得された混合物に無水 n - ヘキサン 2 L を添加して溶解させた。前記 n - ヘキサンに溶解された混合物をセライトパッド及びガラスフリットを通して濾過した。前記濾過液を減圧して n - ヘキサンを除去して、268 g の濃い茶色の液体を収得した。前記収得された濃い茶色の液体を 0.3 torr の圧力下において計 3 回に亘って減圧蒸留して、濃い茶色の液体 240 g [Ni(ⁱ Pr - DAD) ₂ 、收率 70.7 %] を最終収得した。

40

【0111】

50

前記最終収得されたNi(ⁱPr-DAD)₂を含有する液体前駆体組成物を実施例1と同様にGC-FIDを利用して分析し、分析結果を図9a及び図9bに示した。図9a及び図9bに示す結果から、前記液体前駆体組成物は、主成分としてNi(ⁱPr-DAD)₂で表される単一化合物を全体の98.3%の含量で含んでいることが確認できた。前記液体前駆体組成物の核磁気共鳴(NMR)スペクトルを図10に示した。Ni(ⁱPr-DAD)₂のもの以外のNMR信号は殆ど観察されなかった。

【0112】

気体クロマトグラム：4.068(分)及び26.192(分)で顕著なピークが観察された。そのうち、26.192(分)のピークの面積が全ピーク面積の98.3%として測定された。
10

【0113】

¹H-NMR(400MHz、C₆D₆、25) 8.747(s、4H、NCH)、2.823(septet、4H、CH(CH₃)₂)、1.853(d、24H、CH(CH₃)₂)。

【0114】

実施例4：90%以上のNi(ⁱPr-DAD)₂を含有する液体前駆体組成物の製造
2(THF溶媒を使用、先ず2当量のNaを添加し、その後、2当量のⁱPr-DADを添加)

窒素雰囲気において、3Lのシュレンク管にTHF1Lを入れ、ナトリウム(Na)21.1g(0.915mol、2当量)を入れた。別のシュレンク管に無水NiBr₂100g(0.458mol、1当量)を入れ、THF500mLに分散させて懸濁液を製造した。前記懸濁液を、カニューレを使用し、前記ナトリウムが入っている3Lのフラスコに徐々に添加しながら攪拌させた。ⁱPr-DAD 128.3g(0.915mol、2当量)をTHF500mLに溶解させてⁱPr-DAD溶液を調製し、この溶液を室温で攪拌中の前記3Lのフラスコに徐々に添加しながら攪拌させることで混合液を製造した。前記混合液を12時間室温で攪拌させ、減圧下においてTHF溶媒及び揮発性副反応物を除去した。その後、その収得された混合物に無水n-ヘキサン1Lを添加して溶解させた。前記n-ヘキサンに溶解された混合物をセライトパッド及びガラスフリットを通して濾過した。前記濾過液を減圧してn-ヘキサンを除去して、110gの濃い茶色の液体を収得した。前記収得された濃い茶色の液体を0.3torrの圧力下において計3回に亘って減圧蒸留して、濃い茶色の液体45g[Ni(ⁱPr-DAD)₂、収率28.9%]を最終収得した。
20
30

【0115】

前記最終収得されたNi(ⁱPr-DAD)₂を含有する液体前駆体組成物を実施例1と同様にGC-FIDを利用して分析し、その結果を図11a及び図11bに示した。図11a及び図11bに示す結果から、前記液体前駆体組成物は、主成分の含量が全体の97.8%であることが確認できた。前記液体前駆体組成物の核磁気共鳴(NMR)スペクトルを図12に示した。Ni(ⁱPr-DAD)₂のもの以外のNMRスペクトルは殆ど観察されなかった。

【0116】

気体クロマトグラム：4.328(分)、17.819(分)、及び26.768(分)で顕著なピークが観察された。そのうち、26.768(分)のピークの面積が全ピーク面積の97.8%として測定された。
40

【0117】

¹H-NMR(400MHz、C₆D₆、25) 8.744(s、4H、NCH)、2.825(septet、4H、CH(CH₃)₂)、1.853(d、24H、CH(CH₃)₂)。

【0118】

実施例5：90%以上のNi(ⁱPr-DAD)₂を含有する液体前駆体組成物の製造
3(THF溶媒を使用、先ず2当量のLiを添加し、その後、2当量のⁱPr-DADを

添加)

窒素雰囲気において、3 Lのシュレンク管にTHF 1 Lを入れ、リチウム(Li) 6.4 g (0.92 mol、2当量)を入れた。別のシュレンク管に無水NiBr₂ 100 g (0.458 mol、1当量)を入れ、THF 500 mLに分散させて懸濁液を製造した。前記懸濁液を、カニューレを使用し、前記リチウムが入っている3 Lのフラスコに徐々に添加しながら攪拌させた。ⁱPr-DAD 128.3 g (0.915 mol、2当量)をTHF 500 mLに溶解させてⁱPr-DAD溶液を調製し、室温で攪拌中の前記3 Lのフラスコに徐々に添加しながら攪拌させることで混合液を製造した。前記混合液を12時間室温で攪拌させ、減圧下においてTHF溶媒及び揮発性副反応物を除去した。その後、収得された混合物に無水n-ヘキサン1 Lを添加して溶解させた。前記n-ヘキサンに溶解された混合物をセライトパッド及びガラスフリットを通して濾過した。前記濾過液を減圧してn-ヘキサンを除去して、102 gの濃い茶色の液体を収得した。前記収得された濃い茶色の液体を0.3 torrの圧力下において計3回に亘って減圧蒸留して、濃い茶色の液体85 g [Ni(ⁱPr-DAD)₂、収率55.1%]を最終収得した。

【0119】

前記最終収得されたNi(ⁱPr-DAD)₂を含有する液体前駆体組成物を実施例1と同様にGC-FIDを利用して分析し、その結果を図13a及び図13bに示した。図13a及び図13bに示す結果から、前記液体前駆体組成物は、主成分の含量が全体の96.5%であることが確認できた。前記液体前駆体組成物の核磁気共鳴(NMR)スペクトルを図14に示した。Ni(ⁱPr-DAD)₂のもの以外のNMR信号は殆ど観察されなかった。

【0120】

気体クロマトグラム：4.005(分)、4.133(分)、7.018(分)、及び26.241(分)で顕著なピークが観察された。そのうち、26.241(分)のピークの面積が全ピーク面積の96.5%として測定された。

【0121】

¹H-NMR (400 MHz、C₆D₆、25) 8.740 (s、4H、NCH)、2.829 (septet、4H、CH(CH₃)₂)、1.855 (d、24H、CH(CH₃)₂)。

【0122】

実施例6：90%以上のNi(ⁱPr-DAD)₂を含有する液体前駆体組成物の製造4(DME溶媒を使用、先ず2当量のLiを添加し、その後、2当量のⁱPr-DADを添加)

窒素雰囲気において、2 Lのシュレンク管にDME 1 Lを入れ、リチウム(Li) 6.4 g (0.92 mol、2当量)を入れた。別のシュレンク管に無水NiBr₂ 100 g (0.458 mol、1当量)を入れ、DME 500 mLに分散させて懸濁液を製造した。前記懸濁液を、カニューレを使用し、前記リチウムが入っている2 Lのフラスコに徐々に添加しながら攪拌させた。ⁱPr-DAD 128.3 g (0.915 mol、2当量)をDME 500 mLに溶解させてⁱPr-DAD溶液を調製し、室温で攪拌中の前記3 Lのフラスコに徐々に添加しながら攪拌させることで混合液を製造した。前記混合液を12時間室温で攪拌させ、減圧下においてDME溶媒及び揮発性副反応物を除去した。その後、収得された混合物に無水n-ヘキサン1 Lを添加して溶解させた。前記n-ヘキサンに溶解された混合物をセライトパッド及びガラスフリットを通して濾過した。前記濾過液を減圧してn-ヘキサンを除去して、150 gの濃い茶色の液体を収得した。前記収得された濃い茶色の液体を0.3 torrの圧力下において計2回に亘って減圧蒸留して、濃い茶色の液体106 g [Ni(ⁱPr-DAD)₂、収率68.3%]を最終収得した。

【0123】

前記最終収得されたNi(ⁱPr-DAD)₂を含有する液体前駆体組成物を実施例1と同様にGC-FIDを利用して分析し、その結果を図15a及び図15bに示した。図15a及び図15bに示す結果から、前記液体前駆体組成物は、主成分の含量が全体の9

8.1%であることが確認できた。前記液体前駆体組成物の核磁気共鳴(NMR)スペクトルを図16に示した。 $\text{Ni}(\text{i-Pr-DAD})_2$ のもの以外のNMR信号は殆ど観察されなかった。

【0124】

気体クロマトグラム: 3.995(分)、21.084(分)、及び26.230(分)で顕著なピークが観察された。そのうち、26.230(分)のピークの面積が全ピーク面積の98.1%として測定された。

【0125】

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, C_6D_6 、25) 8.740(s, 4H, NCH)、2.828(septet, 4H, CH(CH_3)₂)、1.855(d, 24H, CH(CH_3)₂)。 10

【0126】

比較例2: 60%未満の $\text{Ni}(\text{i-Pr-DAD})_2$ を含有する液体前駆体組成物の製造(NiBr_2 を使用、先ず2当量のNaと2当量の*i*-Pr-DADとの間の反応)

窒素雰囲気において、1Lのシュレンク管のTHF 0.3Lに*i*-Pr-DAD 40g(0.28mol、2当量)とナトリウム(Na) 6.6g(0.28mol、2当量)を入れて反応させ、イン-サイチュ(in-situ)製造された溶液を調製した。別の1Lのシュレンク管に NiBr_2 31g(0.142mol、1当量)を入れ、THF 0.2Lに分散させて懸濁液を製造した。前記懸濁液を、カニューレを使用し、前記イン-サイチュ製造された溶液が入っている1Lのフラスコに徐々に添加しながら攪拌させることで混合液を製造した。前記混合液を12時間室温で攪拌させ、減圧下においてTHF溶媒及び揮発性副反応物を除去した。その後、収得された混合物に無水n-ヘキサン0.2Lを添加して溶解させた。前記n-ヘキサンに溶解された混合物をセライトパッド及びガラスフリットを通して濾過した。前記濾過液を減圧してn-ヘキサンを除去して、44gの濃い茶色の液体を収得した。前記収得された濃い茶色の液体を0.5torrの圧力下において1回減圧蒸留して、濃い茶色の液体5.5gを収得した。GC-FID及びNMRスペクトルが前記液体前駆体組成物において極少含量の $\text{Ni}(\text{i-Pr-DAD})_2$ を示したので、追加の精製は行わなかった。 20

【0127】

前記収得された液体前駆体組成物を実施例1と同様にGC-FIDを利用して分析し、その結果を図17a及び図17bに示した。前記液体前駆体組成物の核磁気共鳴(NMR)スペクトルを図18に示した。 $\text{Ni}(\text{i-Pr-DAD})_2$ のNMR信号を矢印で表した。NMRスペクトルにおいて、 $\text{Ni}(\text{i-Pr-DAD})_2$ の信号に対するピークの面積が他のピークの面積よりもはるかに小さいことから、前記組成物のうち、 $\text{Ni}(\text{i-Pr-DAD})_2$ の含量がわずかであることが分かる。また、気体クロマトグラムにおいても、 $\text{Ni}(\text{i-Pr-DAD})_2$ の信号が表れる26分近傍のどのピークの面積も全面積の2%未満であるので、 $\text{Ni}(\text{i-Pr-DAD})_2$ の含量が2%未満であることが分かる。 30

【0128】

比較例3: 60%未満の $\text{Ni}(\text{i-Pr-DAD})_2$ を含有する液体前駆体組成物の製造[(DME) NiBr_2 を使用、先ず2当量のNaと2当量の*i*-Pr-DADとの反応] 40

窒素雰囲気において、1Lのシュレンク管のTHF 0.3Lに*i*-Pr-DAD 36g(0.26mol、2当量)とナトリウム(Na) 6.0g(0.26mol、2当量)を入れて反応させ、イン-サイチュ製造された溶液を調製した。別の1Lのシュレンク管に(DME) NiBr_2 40g(0.129mol、1当量)を入れ、THF 0.2Lに分散させて懸濁液を製造した。前記懸濁液を、カニューレを使用し、前記イン-サイチュ製造された溶液が入っている1Lのフラスコに徐々に添加しながら攪拌させることで混合液を製造した。前記混合液を12時間室温で攪拌させ、減圧下においてTHF溶媒及び揮発性副反応物を除去した。その後、収得された混合物に無水n-ヘキサン0.2Lを添加して溶解させた。前記n-ヘキサンに溶解された混合物をセライトパッド及びガラスフリットを通して濾過した。前記濾過液を減圧してn-ヘキサンを除去して、40.5gの濃い 50

茶色の液体を収得した。前記収得された濃い茶色の液体を0.5 torrの圧力下において減圧蒸留して、濃い茶色の液体9gを収得した。

【0129】

前記収得された液体前駆体組成物を実施例1と同様にGC-FIDを利用して分析し、その結果を図19a及び図19bに示した。前記液体前駆体組成物の核磁気共鳴(NMR)スペクトルを図20に示し、Ni(ⁱPr-DAD)₂のNMR信号を矢印で表した。図19a及び図19bの気体クロマトグラムにおいて、25.634(分)及び26.162(分)における前記2つのピークのうち、どれがNi(ⁱPr-DAD)₂に関するものか分からぬが、25.634、26.162(分)で表れる最も顕著なピークの面積はそれぞれ全面積の23.9%及び24.4%であるので、前記組成物におけるNi(ⁱPr-DAD)₂の含量は30%未満であることが分かり、また、気体クロマトグラムにおいて、滞留時間が過ぎる物質は、分別蒸溜により分離することが実質的に不可能である。
10

【0130】

実質的にまたは必須としてNi(ⁱPr-DAD)₂からなる液体前駆体組成物は、前に報告されたことがない。実施例と比較例で得られる前記液体前駆体組成物のNMRスペクトルを比較することによって、実質的にまたは必須としてNi(ⁱPr-DAD)₂からなる液体前駆体組成物を収得することに本発明の方法が有利であることが自明である。

【0131】

実施例7：実施例2により製造されたCo(ⁱPr-DAD)₂を含有する液体前駆体組成物を利用したCVDによる膜の蒸着
20

前記実施例2で収得されたCo(ⁱPr-DAD)₂を含む液体前駆体組成物を使用し、CVDによりフィルムの蒸着が行われた。基材として、シリコンウェハ上に窒化チタン(TiN)フィルムが形成されたものが使用された。前記基材を反応器の蒸着チャンバ内に位置させ、前記基材を乗せたヒータの温度が240～300に維持されるように加熱した。前記液体前駆体組成物は、ステンレス鋼材質の容器に位置させた。100の温度で前記容器を加熱しながら、60scmの流量を有するアルゴン気体をキャリア気体として使用し、前記液体前駆体組成物を気化させた。前記蒸着チャンバの圧力は0.5torrに調節した。60scmの流量でアルゴン及びアンモニア(NH₃)気体により搬送された前記液体前駆体組成物の蒸気が前記蒸着チャンバ内に交互に供給され、前記加熱された基材に接触された。前記液体前駆体組成物を20秒間供給 アルゴン気体を10秒間供給 アンモニア気体を10秒間供給 アルゴン気体を10秒間供給することからなる気体供給周期をコバルト含有膜を蒸着するために300回繰り返した。
30

【0132】

前記基材ヒータ温度240で蒸着されたコバルト含有膜を、前記膜の深さに応じた原子含量を測定するために、オージェ(Auger)電子分光法を利用して分析した。前記深さ-プロファイル分析結果は図21に示した。

【0133】

比較例4：比較例1により製造されたCo(ⁱPr-DAD)₂を含有する液体前駆体組成物を利用したCVDによる膜の蒸着
40

前記比較例1で収得された液体前駆体組成物を使用し、CVDによりフィルムの蒸着が行われた。蒸着条件は前記実施例7と同一であった。さらに、製造された膜を、前記膜の深さに応じた原子含量を測定するために、オージェ電子分光法によって分析した。前記深さ-プロファイル分析結果は図22に示した。

【0134】

実施例8：実施例4により製造されたNi(ⁱPr-DAD)₂を含有する液体前駆体組成物を利用したCVDによる膜の蒸着

前記実施例4で収得されたNi(ⁱPr-DAD)₂を含む液体前駆体組成物を使用し、CVDによりフィルムの蒸着が行われた。基材として、チタン(Ti)と金(Au)フィルムにより塗布されたシリコンウェハが使用された。前記基材を反応器の蒸着チャンバ
50

内に位置させ、前記基材を乗せたヒータの温度が 160 ~ 200 に維持されるように加熱した。前記液体前駆体組成物は、ステンレス鋼材質の容器に位置させた。90 の温度で前記容器を加熱しながら、60 s c c m の流量を有するアルゴン気体をキャリア気体として使用し、気化させた。前記蒸着チャンバの圧力は 0.5 torr に調節した。60 s c c m の流量でアルゴン及び水素 (H₂) 気体により搬送された前記液体前駆体組成物の蒸気が前記蒸着チャンバ内に交互に供給され、前記加熱された基材に接触された。前記液体前駆体組成物を 20 秒間供給し、アルゴン気体を 10 秒間供給し、水素気体を 10 秒間供給し、アルゴン気体を 10 秒間供給することからなる気体供給周期を膜を蒸着するために 100 回繰り返した。

【0135】

10

前記基材ヒータ温度 160 で蒸着されたニッケル含有膜を、深さに応じた原子含量を測定するために、オージェ電子分光法を利用して分析した。前記深さ - プロファイル分析結果は図 23 に示した。前記基材ヒータ温度 200 で蒸着されたニッケル含有膜の表面と断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果を図 24a 及び図 24b に示した。

【0136】

比較例 5：比較例 2 により製造された Ni (i Pr - DAD)₂ を含有する液体前駆体組成物を利用した CVD による膜の蒸着

フィルムの蒸着は、比較例 2 により製造された前記液体前駆体組成物を利用して CVD により行われた。蒸着条件は実施例 8 と同一であった。如何なる膜の蒸着も発見されなかつた。

20

【0137】

実施例 9：実施例 2 により製造された Co (i Pr - DAD)₂ を含有する液体前駆体組成物を利用して ALD により蒸着されたコバルト酸化膜

コバルト酸化物フィルムが、実施例 2 により製造された Co (i Pr - DAD)₂ を含有する前記液体前駆体組成物及びホットウォール管状炉の反応器内部においてオゾン気体を利用して ALD により蒸着された。前記液体前駆体組成物は 65 で気化され、前記蒸気は 50 s c c m の流量のアルゴンキャリア気体と共に前記チャンバ内部に搬送された。前記気体搬送ラインの温度は 80 から 110 まで漸進的に増加した。オゾン発生器により生成したオゾンの濃度は 11 % であった。アルゴン気体は、500 s c c m の流量でページ気体として使用された。ALD ウィンドウ (サイクル当たりの一定な成長の領域) は 120 ~ 250 で発見され、サイクル当たりの成長は 0.12 nm / サイクルであった。図 25 は、250 で製造された前記コバルト酸化膜のトンネル電子顕微鏡 (TEM) 回折パターンイメージを示す。前記コバルト酸化膜の層間隔は、Co₃O₄ (111)、(220)、(311)、及び (422) 面とそれに対応する 0.464、0.283、0.246、及び 0.164 nm (JCPDS No. 80-1534) であった。CoO の面 (JCPDS No. 75-0533) に対応するピークは発見されなかつた。Co (i Pr - DAD)₂ を含有する液体前駆体組成物は、前に報告されていない、Co₃O₄ の ALD を可能にした。これは、Co (i Pr - DAD)₂ の優れた熱的安全性が、従来に使用されていたジコバルトヘキサカルボニル tetrat - ブチルアセチレン (CCTBA) またはシクロペンタジエニルコバルトジカルボニル [(C₅H₅)₂Co(CO)₂] と比較してより高い ALD 工程温度を可能にするためである。

30

【0138】

40

図 21 は、実施例 7 により蒸着されたコバルト含有膜の深さに応じた原子組成をオージェ電子分光法を利用して分析した結果であり、図 22 は、比較例 4 により蒸着された膜の深さに応じた原子組成をオージェ電子分光法により分析した結果である。図 21 を参照すると、前記実施例 2 の方法により製造された液体前駆体組成物を使用した実施例 7 により蒸着された膜に対する 120 分間のスパッタリングの間、チタン (Ti) と窒素 (N) が検出されなかつた。従って、コバルトの含量が約 90 at % である金属性コバルト膜が TiN 基材上に形成されたことが分かつた。図 22 を参照すると、比較例 1 の方法により製造された前駆体組成物を使用し、比較例 4 により蒸着された膜の表面から窒素が検出され

50

た。従って、TiN基材の表面がコバルト含有膜によって完全に覆われていないことが分かった。また、図22を参照すると、15分間のスパッタリングの後、前記Coの含量が0at%に近く減少しており；前記膜は殆どTi、N、及びOからなっていた。ここで、15分間のスパッタリングの後、前記蒸着された膜の殆どは除去され、前記TiN基材が露出されたことが分かり、これは、120分のスパッタリングまでCoの含量が約90at%である図21に示された結果と対比される。図21と図22の結果を比較すると、同条件で蒸着したにもかかわらず、実施例7で蒸着された膜の方がはるかに厚いことが分かる。従って、前記本願に係る90%以上のCo(ⁱPr-DAD)₂を含有する液体前駆体組成物の方が、60%未満のCo(ⁱPr-DAD)₂を含有する液体前駆体組成物と比較して、膜の成長速度及び蒸着された膜におけるCoの含量に関し、コバルト含有膜を形成するのにより優れていることが確認できる。
10

【0139】

実施例8により蒸着されたニッケル含有膜の深さ・プロファイル分析結果を示す図23を参照すると、ニッケルの含量が約80at%である膜が基材上に形成されたことが分かる。蒸着された膜の表面と断面のSEMイメージを示す図24a及び図24bを参照すると、基材が181nmの厚さのニッケル金属膜により完全に覆われていることが分かる。
。従って、本願に係る液体前駆体組成物がニッケル含有膜の形成に適していることが分かる。

【0140】

一般に知られたCVDまたはALDにより、酸素を含む反応気体を使用して金属酸化膜が形成され、窒素を含む反応気体を使用して金属窒化膜が形成されることができる。例えば、本願の前記液体前駆体組成物と酸素(O₂)気体を使用してコバルト酸化膜やニッケル酸化膜が形成されることがある。本願の前記液体前駆体組成物とオゾン(O₃)気体を使用してコバルト酸化膜やニッケル酸化膜を形成することができる。また、本願の前記液体前駆体組成物とアンモニア(NH₃)気体を使用してコバルト窒化膜やニッケル窒化膜を形成することができる。金属膜、金属酸化膜、または金属窒化膜を形成する際、プラズマを使用するプラズマCVDやプラズマALDを使用する。
20

【0141】

実験例1：熱重量分析及び示差走査熱量計分析

前記実施例1で製造された前記液体前駆体組成物の熱重量分析(TG)及び示差走査熱量計分析(DSC)結果をそれぞれ図26及び図27に示した。
30

【0142】

図26は、実施例1により製造された液体前駆体組成物の熱重量分析結果を示すものであり、図27は、実施例1により製造された液体前駆体組成物の示差走査熱量計分析結果を示すものである。図26に示すように、実施例1に係る液体前駆体組成物は、150～220付近の温度で急激な質量減少が生じ、温度による質量減少が当初の試料の質量の1/2に到達した際の温度に該当するT_{1/2}は、205であった。図27に示すように、DSCグラフにおいて、実施例1に係る前記液体前駆体組成物は、293で前記化合物の分解による吸熱ピークを示した。
40

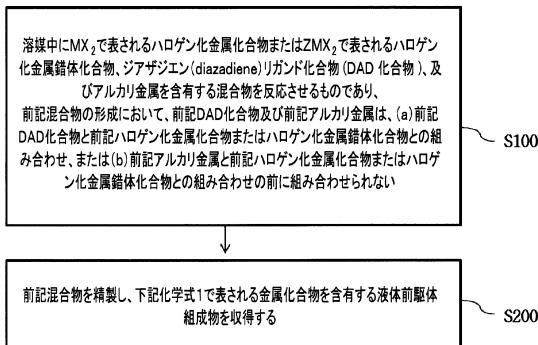
【0143】

上述した本願の説明は例示のためのものであり、本願の属する技術分野において通常の知識を有する者であれば、本願の技術的思想や必須の特徴を変更せずに他の具体的な形態で容易に変形可能であるということが理解できるはずである。それゆえ、上記した実施例は全ての面において例示的なものであり、限定的なものではないと理解すべきである。例えば、単一型で説明されている各構成要素は分散して実施されることもでき、同様に、分散したものと説明されている構成要素も結合された形態で実施されることがある。

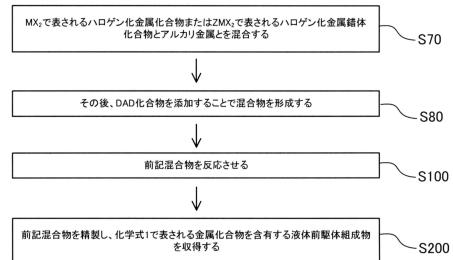
【0144】

本願の範囲は、上記の詳細な説明よりは後述する特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲の意味及び範囲、並びにその均等概念から導出される全ての変更または変形された形態が本願の範囲に含まれると解釈されなければならない。
50

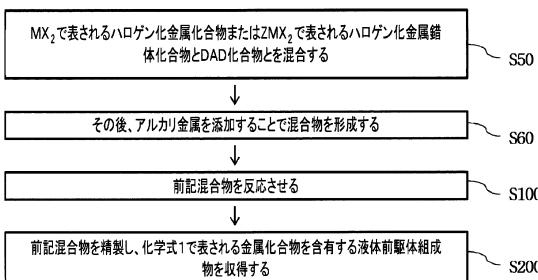
【図1】



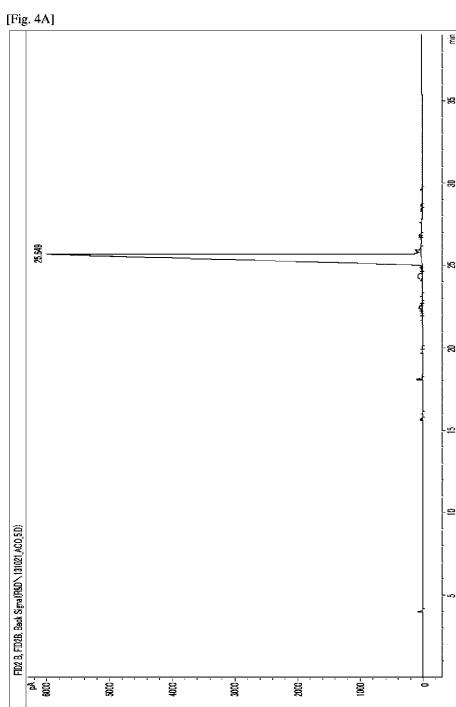
【図3】



【図2】



【図4 A】

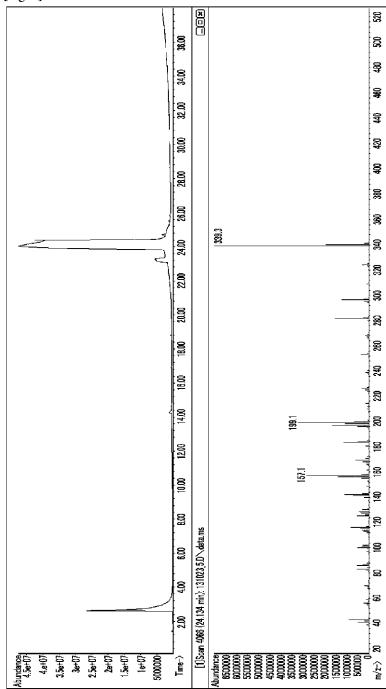


【図4 B】

#	時間	面積	高さ	幅	面積%	対称(Symmetry)
1	4.002	253.1	79	0.0438	0.201	0.304
2	15.671	156.7	35.2	0.0679	0.125	0.732
3	16.037	19.6	4.9	0.0612	0.016	0.766
4	18.086	370.7	96.5	0.0576	0.295	0.565
5	19.774	23.7	3.9	0.0888	0.019	0.693
6	20.013	36.5	8.9	0.0638	0.029	0.755
7	21.9	44.5	4.7	0.134	0.035	2.714
8	22.05	43.4	7	0.0945	0.035	1.247
9	22.204	79.4	13	0.0906	0.063	1.634
10	22.36	253.6	41.4	0.0923	0.202	1.982
11	22.458	330.1	49.7	0.0982	0.263	0.877
12	22.598	818.8	14.4	0.0838	0.065	0.654
13	22.74	28.4	6	0.0748	0.023	0.966
14	23.22	21	3.5	0.0885	0.017	0.792
15	24.25	1209.4	70.8	0.2073	0.962	0.299
16	24.817	83.5	12.8	0.0955	0.066	1.729
17	25.649	121241.9	5914.1	0.2536	96.486	19.322
18	25.851	363	82.6	0.0625	0.289	1.396
19	25.923	445.7	95.5	0.0672	0.355	0.573
20	26.67	50	13.4	0.0581	0.04	1.029
21	26.772	186.4	50.8	0.0573	0.148	1.083
22	26.853	175.5	40.8	0.063	0.14	0.649
23	27.674	11.2	2.9	0.0597	0.009	1.141
24	28.383	57	11.4	0.0714	0.045	0.685
25	28.665	66.4	16.8	0.0622	0.053	0.758
26	29.668	24.4	5.9	0.0644	0.019	0.827

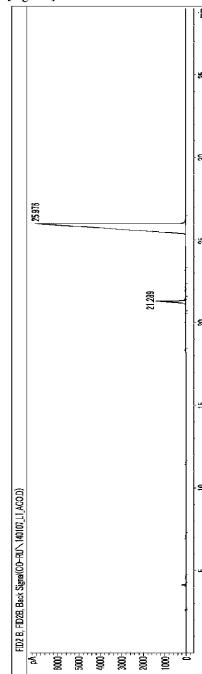
【図5】

[Fig. 5]



【図6A】

[Fig. 6A]

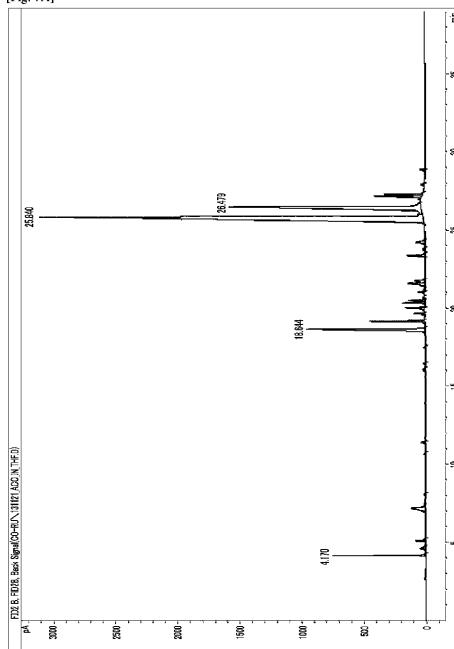


【図6B】

#	時間	面積	高さ	幅	面積%	対称 (Symmetry)
1	2.577	16.7	7.6	0.0305	0.012	0.267
2	2.665	8.4	3.2	0.0358	0.006	0.834
3	4.1	479.7	216.9	0.033	0.341	0.485
4	4.575	79.7	11.2	0.1033	0.057	0.279
5	7.071	65.4	6.3	0.1536	0.046	0.814
6	11.511	24	4.2	0.0819	0.017	0.526
7	18.372	168.5	52.5	0.0503	0.12	0.979
8	20.346	72.6	10.5	0.095	0.052	3.353
9	20.622	12.9	3.3	0.0592	0.009	0.692
10	21.289	7347.3	1379.1	0.0734	5.216	3.14
11	21.438	217.5	39.4	0.0788	0.154	0.804
12	21.938	93	25.9	0.0547	0.066	0.436
13	22.223	11.2	3	0.0576	0.008	0.741
14	23.226	24.8	6	0.0627	0.018	0.626
15	25.976	132237.5	6965.4	0.2295	93.879	17.652

【図7A】

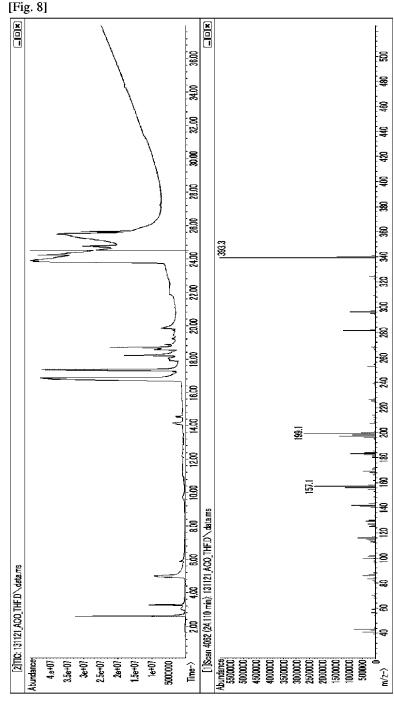
[Fig. 7A]



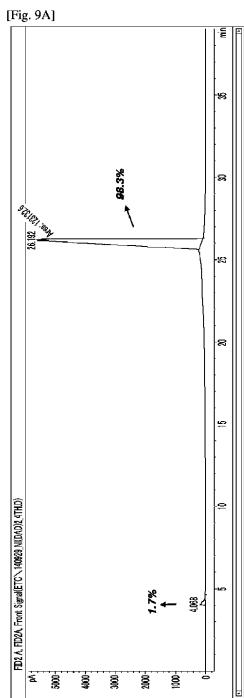
【図7B】

#	時間	面積	高さ	幅	面積%	対称 (Symmetry)
1	4.17	1390.4	743.5	0.029	2.02	0.736
2	4.622	289	42.6	0.1007	0.42	0.286
3	5.139	241.6	80.8	0.0445	0.351	0.564
4	7.205	1137.7	110.9	0.1413	1.653	1.482
5	8.116	32.4	11.7	0.0426	0.047	0.666
6	10.714	26.8	7.8	0.0512	0.039	0.483
7	11.407	118.6	36.2	0.0502	0.172	0.449
8	16.091	114.3	18.6	0.0948	0.166	0.714
9	16.479	59.4	18.7	0.0507	0.086	0.99
10	17.53	9.7	2.8	0.0534	0.014	0.941
11	18.644	6171.1	949.2	0.0927	8.965	2.907
12	19.154	1594.4	442	0.5557	2.316	1.502
13	19.636	279.7	85	0.052	0.406	0.917
14	19.9	77.1	22.7	0.0508	0.112	1.451
15	19.992	566.8	160.2	0.0541	0.823	1.095
16	20.336	688.8	187.6	0.0572	1.001	0.992
17	20.474	486.7	134.4	0.0559	0.707	0.971
18	20.66	95.1	18.7	0.0721	0.138	0.594
19	21.015	186.4	51.5	0.5666	0.271	0.877
20	21.287	19.8	4	0.0699	0.029	0.488
21	21.573	939.5	139.2	0.0939	1.365	1.347
22	21.744	523.1	82.2	0.0974	0.76	1.416
23	23.176	47.7	12.1	0.0597	0.069	0.696
24	23.354	597.5	143.3	0.063	0.868	0.78
25	23.775	103.4	19	0.0796	0.15	0.433
26	24.208	542.9	7401	0.1087	0.789	0.698
27	25.84	36129.6	3058.6	0.1434	52.488	11.639
28	26.479	13340.6	1542.3	0.1097	19.381	4.665
29	27.163	1670.3	378.1	0.0667	2.427	2.037
30	27.27	1085.2	307.9	0.0539	1.577	1.324
31	27.916	127	32.4	0.0585	0.185	0.674
32	28.844	141.8	42.4	0.0526	0.206	1.019

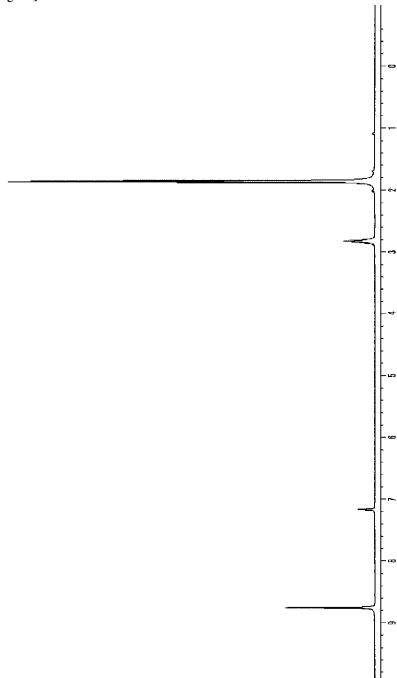
【図8】



【図9A】



【図10】



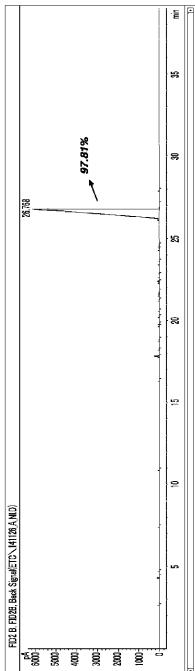
【図9B】

#	時間	面積	高さ	幅	面積%	対称 (Symmetry)
1	4.068	2131.5	169.7	0.1577	1.702	0.112
2	26.192	123132.6	5507.1	0.3726	98.298	5.032

98.3%

【図 1 1 A】

[Fig. 11A]



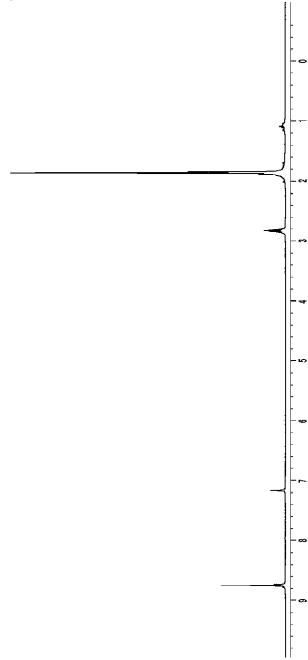
【図 1 1 B】

#	時間	面積	高さ	幅	面積%	対称(Symmetry)
1	2.685	11.3	5.6	0.0316	0.01	0.594
2	4.328	259.6	103.1	0.039	0.232	0.578
3	4.753	33.1	13.4	0.0385	0.03	0.712
4	7.459	38.1	12.4	0.0469	0.034	0.82
5	10.913	34.8	11	0.0512	0.031	0.927
6	16.36	21.2	5.1	0.0628	0.019	1.322
7	17.819	904.3	257.6	0.057	0.809	1.206
8	18.228	82.6	25.6	0.052	0.074	1.038
9	18.78	115	22.2	0.0747	0.103	0.474
10	19.68	38.2	8.1	0.0713	0.034	0.809
11	19.804	21.8	5.4	0.0597	0.02	0.975
12	20.245	50.9	16.1	0.0496	0.046	0.981
13	20.615	9	2.5	0.0564	0.008	1.013
14	21.248	38.7	9.3	0.0613	0.035	0.797
15	21.602	310	14.4	0.1098	0.277	0.634
16	22.363	292.6	80.9	0.0566	0.262	1.068
17	22.834	92.5	21.4	0.0647	0.083	1.411
18	23.558	31.3	4	0.1039	0.028	1.381
19	24.364	26.2	4.8	0.084	0.023	0.86
20	24.559	24.8	4.7	0.0808	0.022	0.872
21	26.768	109404.8	6060.2	0.2186	97.813	13.37
22	27.95	10.6	3.1	0.0537	0.009	1.018

97.81%

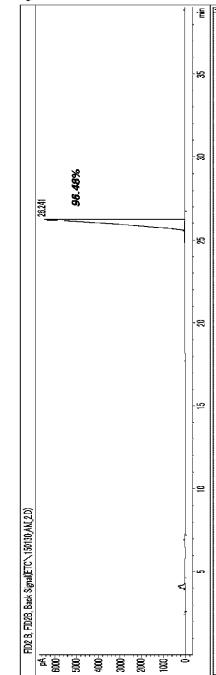
【図 1 2】

[Fig. 12]



【図 1 3 A】

[Fig. 13A]



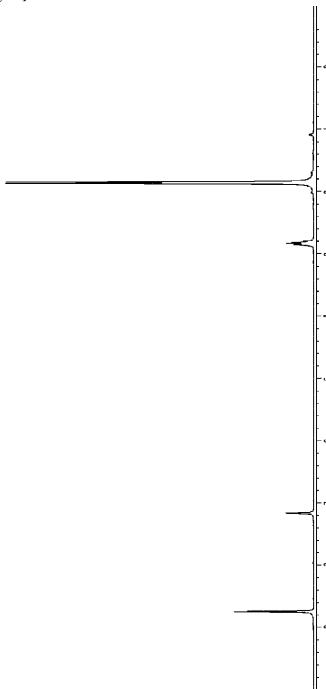
【図13B】

#	時間	面積	高さ	幅	面積%	対称(Symmetry)
1	2.514	10.5	2.7	0.0581	0.009	0.464
2	4.005	787.2	241.2	0.0477	0.655	0.676
3	4.133	2578	307.5	0.1218	2.146	0.856
4	7.018	66.1	9.5	0.0969	0.055	0.415
5	26.241	115895	6222	0.2333	96.48	11.88
6	38.962	786.5	180.4	0.0685	0.655	16.81

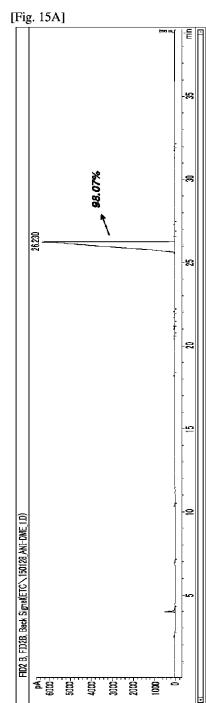
96.48%

【図14】

[Fig. 14]



【図15A】



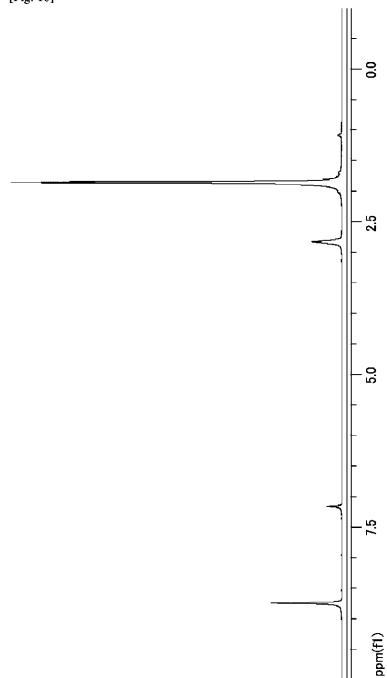
【図15B】

#	時間	面積	高さ	幅	面積%	対称(Symmetry)
1	2.58	96.4	42	0.0348	0.083	0.694
2	3.995	1614.1	478.1	0.049	1.387	0.394
3	6.994	79.9	17.2	0.0685	0.069	0.746
4	10.41	15.9	3.5	0.0669	0.014	0.607
5	18.26	13	4	0.0526	0.011	0.965
6	20.498	7.7	2.5	0.0503	0.007	1.011
7	20.661	16.3	4.3	0.0585	0.014	0.852
8	21.084	128.9	30.4	0.0671	0.111	1
9	21.276	39.1	5.9	0.0944	0.034	0.61
10	21.814	84.1	16.4	0.0806	0.072	0.991
11	22.109	16.7	4.2	0.0604	0.014	0.912
12	26.23	114108.5	6239.9	0.2277	98.077	11.48
13	26.692	16.9	2.4	0.095	0.015	0.922
14	27.399	15.2	4.7	0.0524	0.013	1.062
15	31.81	29.3	9	0.0523	0.025	0.979
16	32.07	7.1	2.1	0.0534	0.006	0.904
17	38.949	57	12.1	0.0726	0.049	1.542

98.07%

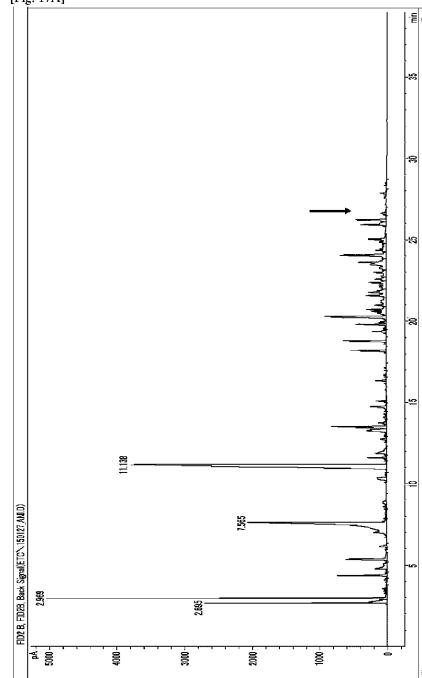
【図16】

[Fig. 16]



【図17A】

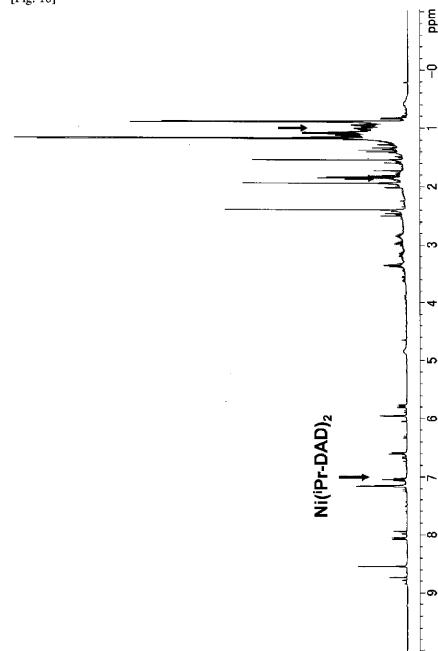
[Fig. 17A]



【図17B】

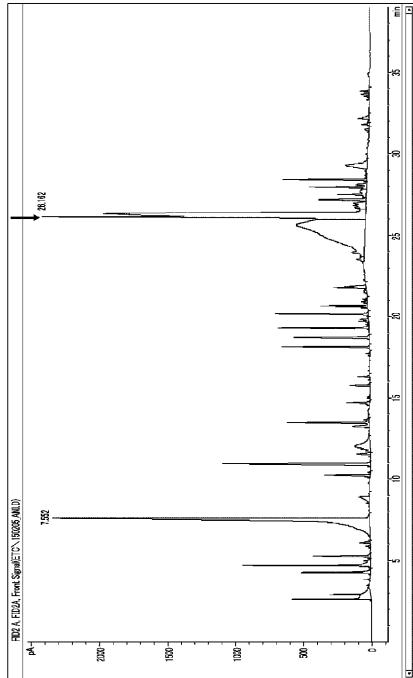
【図18】

[Fig. 18]



【図 19A】

[Fig. 19A]

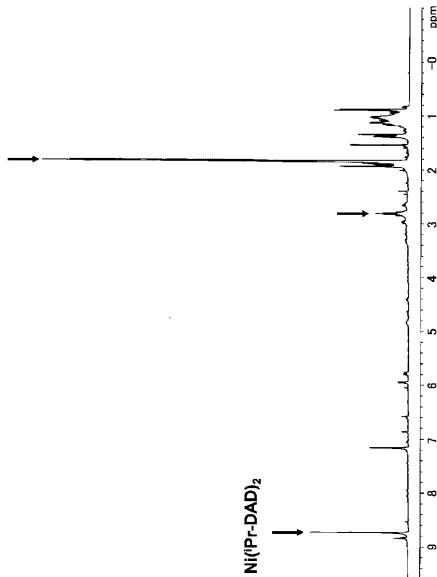


【図 19B】

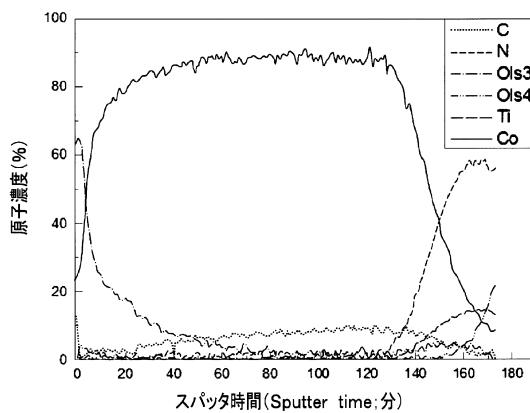
#	時間	面積	高さ	幅	面積(対称)	#	時間	面積	高さ	幅	面積(対称)		
1	2.662	3.244	389.6	0.1227	2.143	0.127	21	20.185	271.2	664.5	0.0732	1.792	1.009
2	4.299	1584.3	453.6	0.0664	1.049	0.723	22	20.657	1745.6	335.1	0.0864	1.153	0.557
3	4.724	3320.1	872.6	0.0764	2.193	0.742	23	21.817	1599.7	229.6	0.1197	1.057	1.185
4	5.29	1423.7	359.7	0.0718	0.941	0.959	24	23.557	572.3	54.6	0.1543	0.3728	0.821
5	6.085	504.5	73.3	0.1123	0.333	1.755	25	25.634	3621.6	502.2	0.9757	23.928	3.169
6	7.552	24416.5	2021.7	0.1729	16.131	2.218	26	26.853	3693.4	2083.9	0.2388	24.403	0.511
7	8.876	9471.2	73.2	0.1831	0.526	2.204	27	26.884	7288.4	90.5	0.254	1.204	1.086
8	10.228	1471.9	286.3	0.092	0.972	0.953	28	27.199	1715.5	908.1	0.0906	1.133	0.948
9	10.925	4735.8	984.9	0.0817	3.129	1.005	29	27.517	1607.7	194.9	0.1218	1.062	0.337
10	11.548	398.7	79.1	0.0908	0.263	0.903	30	27.976	2084	401.7	0.0861	1.377	0.554
11	12.015	2530.1	112.6	0.3366	1.138	0.724	31	28.435	2454.3	505.7	0.0886	1.621	0.929
12	13.459	3311.5	473	0.1137	2.188	1.395	32	29.286	2317.2	153.4	0.2274	1.531	0.964
13	14.683	844.3	164.6	0.0918	0.558	1.063	33	31.49	223.4	30.1	0.1249	0.148	0.962
14	15.749	579.1	134	0.076	0.383	1.023	34	31.806	259.6	56.2	0.0795	0.172	0.944
15	16.287	3377	83.6	0.0791	0.123	0.98	35	21.186	637.2	74.8	0.1378	0.421	0.829
16	17.732	120.5	24.9	0.0884	0.08	1.029	36	33.657	638.3	55.4	0.1601	0.422	0.661
17	18.161	2339.1	607.7	0.0705	1.345	0.986							
18	18.734	2434.3	538.6	0.0783	1.608	1.028							
19	19.327	2336.3	539.5	0.081	1.693	1.96							
20	19.741	612.3	65.1	0.1354	0.405	0.431							

【図 20】

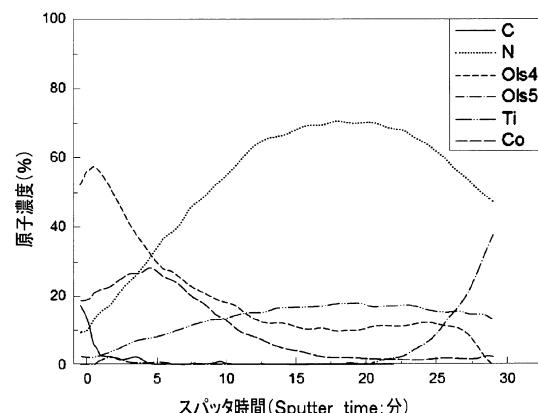
[Fig. 20]



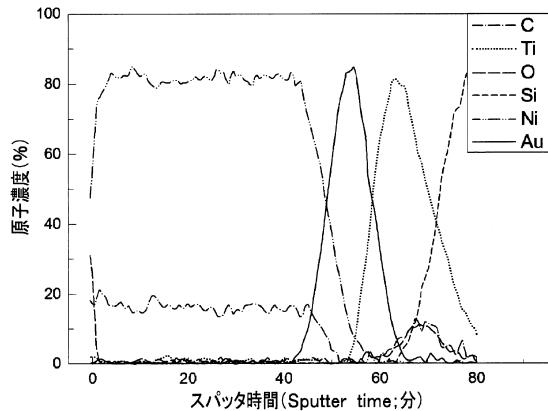
【図 21】



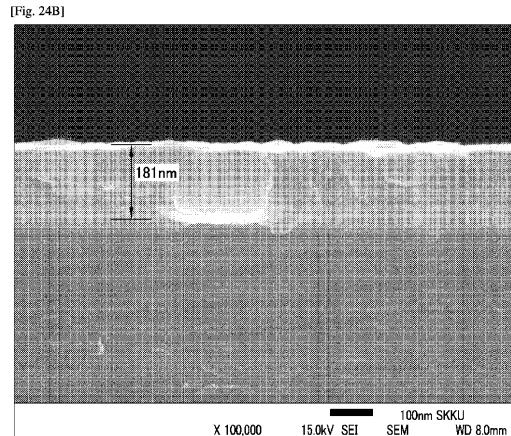
【図 22】



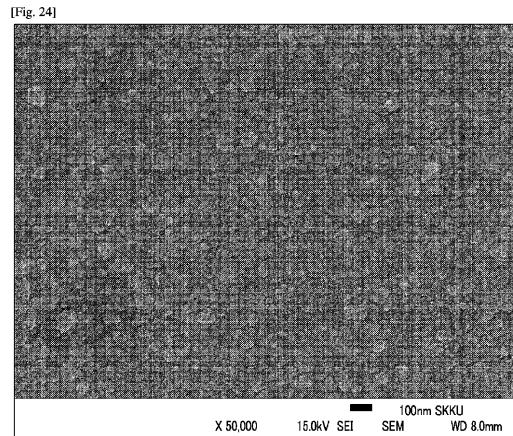
【図23】



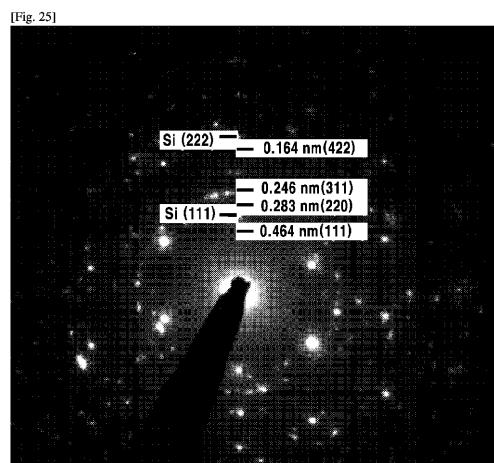
【図24B】



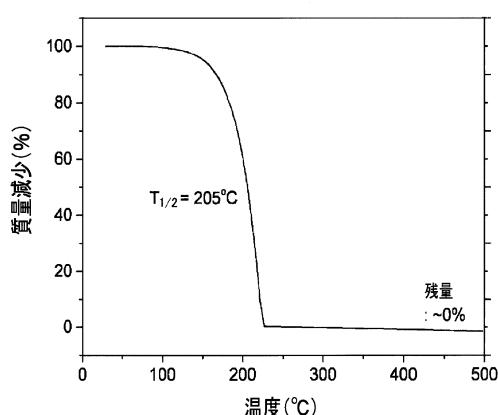
【図24】



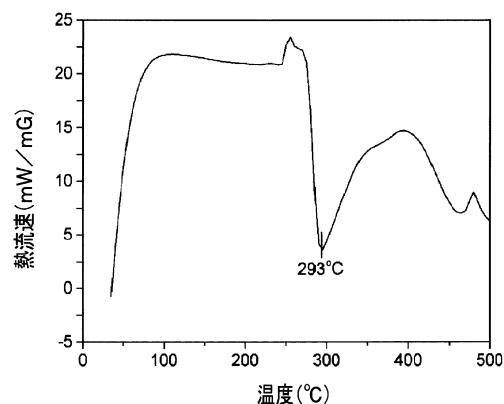
【図25】



【図26】



【図27】



フロントページの続き

(72)発明者 コ ウォンヨン

大韓民国 テジョン ユソン - グ カジョン - 口 43 109 - 901 (シンソン - ドン サ
ムスン ハヌル アパートメント)

審査官 高 橋 真由

(56)参考文献 特表2013-545755 (JP, A)

国際公開第2012/027357 (WO, A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 23 C 16 / 00 - 16 / 56

C 07 F 15 / 04

C 07 F 15 / 06

H 01 L 21 / 316

C 07 C 251 / 08