



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I726336 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：108121188

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 19 日

(51)Int. Cl. : C07C257/14 (2006.01)

C07F15/06 (2006.01)

C23C16/18 (2006.01)

(30)優先權：2019/04/22 日本

2019-081378

(71)申請人：日商氣相成長股份有限公司(日本) GAS-PHASE GROWTH LTD. (JP)

日本

(72)發明人：町田英明 MACHIDA, HIDEAKI (JP)；石川真人 ISHIKAWA, MASATO (JP)；須

藤弘 SUDOH, HIROSHI (JP)

(74)代理人：張耀暉；李元戎

(56)參考文獻：

JP 2016-172894A

US 2014/0248427A1

審查人員：蔡榮哲

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：3 共 27 頁

(54)名稱

形成材料、形成方法、以及新穎化合物

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種新穎化合物。

一種新穎化合物，由 $M[i-C_3H_7NC(R)N-i-C_3H_7]_2$ （其中， $M=Co$ 或 Fe 。R 為 $n-C_3H_7$ 或 $i-C_3H_7$ ，但不包括雙（N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒）鐵）表示，前述化合物在 $25^\circ C$ （1 大氣壓）下為液體。

指定代表圖：

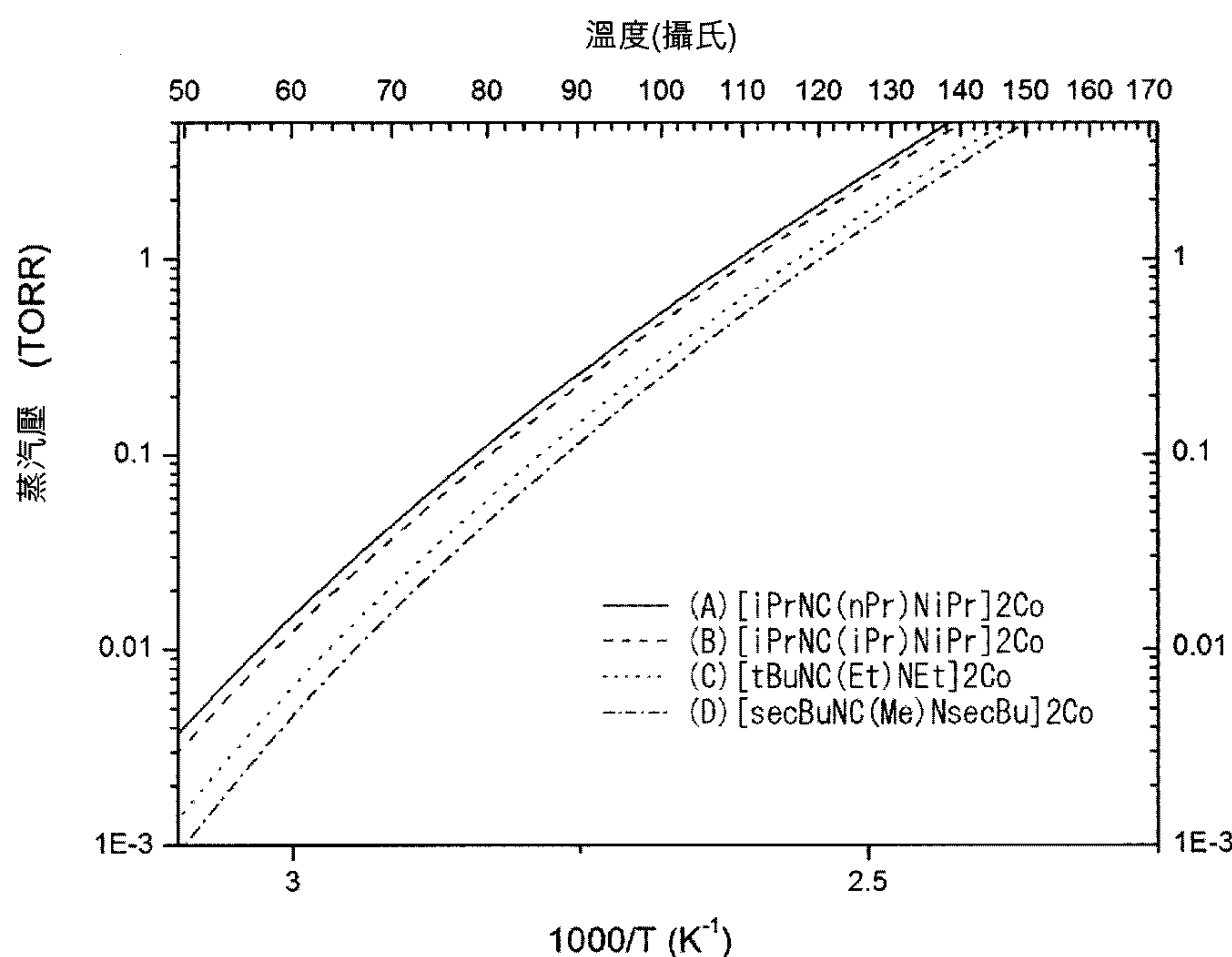


圖3



I726336

【發明摘要】

【中文發明名稱】 形成材料、形成方法、以及新穎化合物

【中文】 本發明之課題在於提供一種新穎化合物。

一種新穎化合物，由 $M[i-C_3H_7NC(R)N-i-C_3H_7]_2$ （其中， $M=Co$ 或 Fe 。R為 $n-C_3H_7$ 或 $i-C_3H_7$ ，但是不包括雙（N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒）鐵）表示，前述化合物在 $25^{\circ}C$ （1大氣壓）下為液體。

【指定代表圖】 圖3。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 形成材料、形成方法、以及新穎化合物

【技術領域】

【0001】 本發明關於新穎化合物。

【先前技術】

【0002】 在半導體領域需求Co（金屬鈷（例如膜））。前述Co的電阻低。因此，廣泛期待將其作為半導體電路的銅配線的防擴散膜或作為半導體電路的銅配線的襯裡。進一步，也研究了半導體電路的配線本身採用Co。

【0003】 前述Co以及Fe（金屬鐵（例如膜））為磁性材料。因此，在MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）領域有需求。前述Co、Fe對於例如次世代記憶體（例如MRAM）的材料而言是不可或缺的。

【0004】 FeSi_2 合金膜的吸光係數非常高（單晶Si的約100倍）。因此，若將 FeSi_2 合金應用於太陽能電池，則能夠實現薄膜化。據報導， FeSi_2 合金膜的理論光電轉換效率為16%~23%。因此， FeSi_2 合金作為薄膜太陽能電池的材料受到注目。

【0005】 Co、Fe系膜（例如Co膜、氧化鈷膜、Fe膜、氧化鐵膜等）藉由化學氣相沉積方法（CVD法）或原子層控制沉積方法（ALD法）而形成。該情況下，作為原料物質，提出了例如 β -二酮鈷錯合物、 β -二酮鐵錯合物、環戊二烯系鈷錯合物、環戊二烯系鐵錯合物。

【0006】 原料化合物使用 β -二酮錯合物（該化合物具有O（氧原子））的情況下，O進入所形成的膜的內部。因此認為在膜為氧化鈷膜或氧化鐵膜的情況下並不會產生大的問題。但是，作為目標的膜是原本不具有氧（O）的膜的情況下，擔心會產生問題。

【0007】 環戊二烯系錯合物（例如雙（環戊二烯）鈷； Cp_2Co ）不具有

O（氧原子）。因此認為，使用前述錯合物的情況下，O基本不會進入膜的內部。然而，環戊二烯系鈷錯合物的分解溫度高。因此，擔心C（碳原子）進入膜的內部。使用雙（環戊二烯）鐵（ Cp_2Fe ）作為原料時也是同樣的。

【0008】 作為Co錯合物（不具有O（氧原子））或Fe錯合物（不具有O（氧原子）），提出了（N,N'-二異丙基丙脒）鈷 $\{\text{Co}[\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N-i-C}_3\text{H}_7]_2\}$ 的方案。提出了（N,N'-二異丙基丙脒）鐵 $\{\text{Fe}[\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N-i-C}_3\text{H}_7]_2\}$ 的方案。若使用前述提案的錯合物並利用CVD法（或ALD法）進行成膜，則形成高純度的Co膜或Fe膜。前述（N,N'-二異丙基丙脒）鈷為固體（熔點約 38°C ）。前述（N,N'-二異丙基丙脒）鐵為固體（熔點約 33°C ）。若使室溫為固體的前述化合物加熱熔解，則其蒸汽被輸送至成膜反應室。此時，配管（蒸汽輸送用配管）也需要被加熱。配管未被加熱的情況下，前述化合物在配管內固化、堆積。配管會被堵塞。如上前述的熔點（ 33°C 、 38°C ）的情況下，對於研究室等級（小規模）的成膜，幾乎不會產生問題。但是，在工廠中的量產等級下問題變大。例如，僅因在前述配管中存在已冷卻的部位就會導致在該部位發生固化堵塞。生產線停止。考慮到在量產等級下要經過一系列的步驟，因此會造成大量的晶圓浪費。損失變大。在近年來的半導體量產工廠中，將原料化合物大量地送入反應室。採用直接液體注入這樣的系統。該方法將原料以液體的形式直接送入汽化室。將在前述汽化室汽化的化合物（氣體）送入成膜反應室。該情況下，當然需要室溫下為液體。上述固體（熔點（ 38°C 、 33°C ））的情況下，只要進行加熱就會變成液體。但是，需要熱能。也擔心配管內的固化堵塞。

【0009】 進一步，對於半導體工廠而言，高純度品是必須的。為了得到高純度品，蒸餾是不可或缺的。對室溫下為固體的化合物進行蒸餾的情況下，氣體會在冷卻部（冷凝器）固化。因此，蒸餾操作成為難題。藉由使冷卻的

溫度為熔點以上，能夠防止固化。但是，難以進行溫度管理。也存在著熱能損失。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】 專利文獻1：WO2013/051670A1

專利文獻2：日本特開2016-172894

專利文獻3：WO2004/046417A1

專利文獻4：日本特開2011-63848

[非專利文獻]

【0011】 非專利文獻1：Zhengwen Li, Don Kuen Lee, Michael Coulter, Leonard N. J. Rodriguez and Roy G. Gordon, Dalton Trans., 2008, 2592-2597

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0012】 如在先前技術部分所說明的那樣，需要能夠蒸餾的液體（25°C（1大氣壓）下為液體）的金屬錯合物（前述金屬M=Co、Fe）。現在並沒有提出一種可以得到金屬M（M=Co、Fe）、為能夠蒸餾的液體（25°C（1大氣壓）下為液體）且不存在異構物的金屬錯合物（前述金屬M=Co、Fe）。

【0013】 因此，本發明解決了前述課題。例如提供一種可以簡單地提供高品質的M（M=Co、Fe）材料（例如膜）的技術。例如提供一種為液體（25°C（1大氣壓）下為液體）且不存在異構物的Co錯合物。例如提供一種為液體（25°C（1大氣壓）下為液體）且不存在異構物的Fe錯合物。

【0014】 為了解決上述課題，進行了專心且深入的研究。

【0015】 其結果可知，Co[i-C₃H₇NC（n-C₃H₇）N-i-C₃H₇]₂、Co[i-C₃H₇NC（i-C₃H₇）N-i-C₃H₇]₂、Fe[i-C₃H₇NC（n-C₃H₇）N-i-C₃H₇]₂（25°C（1大氣壓）

下為液體)。前述化合物藉由蒸餾操作而得到了高純度品。可以理解為，使用前述化合物的情況下，利用CVD法(或ALD法)能夠得到高品質的膜。

【0016】基於上述見解完成了本發明。

【0017】本發明提出了一種25°C(1大氣壓)下為液體的由 $M[i-C_3H_7NC(R)N-i-C_3H_7]_2$ (其中， $M=Co$ 或 Fe 。R為 $n-C_3H_7$ 或 $i-C_3H_7$)表示的化合物，但是不包括雙(N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒)鐵(bis(N,N'-diisopropyl-2-methylpropionamidinate)iron)。

【0018】例如，提出了一種25°C(1大氣壓)下為液體的 $Co[i-C_3H_7NC(n-C_3H_7)N-i-C_3H_7]_2$ 。

【0019】例如，提出了一種25°C(1大氣壓)下為液體的 $Co[i-C_3H_7NC(i-C_3H_7)N-i-C_3H_7]_2$ 。

【0020】例如，提出了一種25°C(1大氣壓)下為液體的 $Fe[i-C_3H_7NC(n-C_3H_7)N-i-C_3H_7]_2$ 。

【0021】前述化合物為新穎化合物。

【0022】前述化合物不存在結構異構物。

【0023】前述化合物的官能團不具有不對稱碳原子。

【0024】前述化合物不存在光學異構物。

【0025】前述化合物的蒸汽壓(100°C)為0.35Torr以上。

【0026】本發明提出了一種形成材料，是用於形成M(M=選自Co、Fe群中的一種或兩種)系材料的材料，其中，前述形成材料具有由 $M[i-C_3H_7NC(R)N-i-C_3H_7]_2$ (其中， $M=Co$ 或 Fe 。R為 $n-C_3H_7$ 或 $i-C_3H_7$)表示的化合物，但是不包括雙(N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒)鐵。

【0027】本發明提出了一種方法，是形成M(M=選自Co、Fe群中的一種或兩種)系材料的方法，其中，將由 $M[i-C_3H_7NC(R)N-i-C_3H_7]_2$ (其中，

$M=Co$ 或 Fe 。 R 為 $n-C_3H_7$ 或 $i-C_3H_7$)表示的化合物輸送到室中，被輸送到前述室中的前述化合物分解而在基板上形成 M 系材料。但是不包括雙(N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒)鐵。

[發明功效]

【0028】 前述化合物為液體(25°C(1大氣壓)下為液體)。

【0029】 前述化合物為液體，因此可藉由簡單的蒸餾操作得到高純度品。

【0030】 前述化合物容易汽化(蒸汽壓高)。前述化合物的氣體輸送穩定。因此，利用CVD法(或ALD法)以低廉的成本得到了高品質的材料(例如膜)。成膜效率好。例如，高效地形成了高品質的金屬 M ($M=Co$ 、 Fe)膜。或者，高效地形成了高品質的 M ($M=Co$ 、 Fe)合金膜。

【0031】 前述化合物不具有O(氧原子)。因此，所形成的膜中不含有(實質不含有)O。即使所形成的膜中含有O，O含量也少。

【圖式簡單說明】

【0032】 圖1是CVD裝置的示意圖。

圖2是CVD裝置的示意圖。

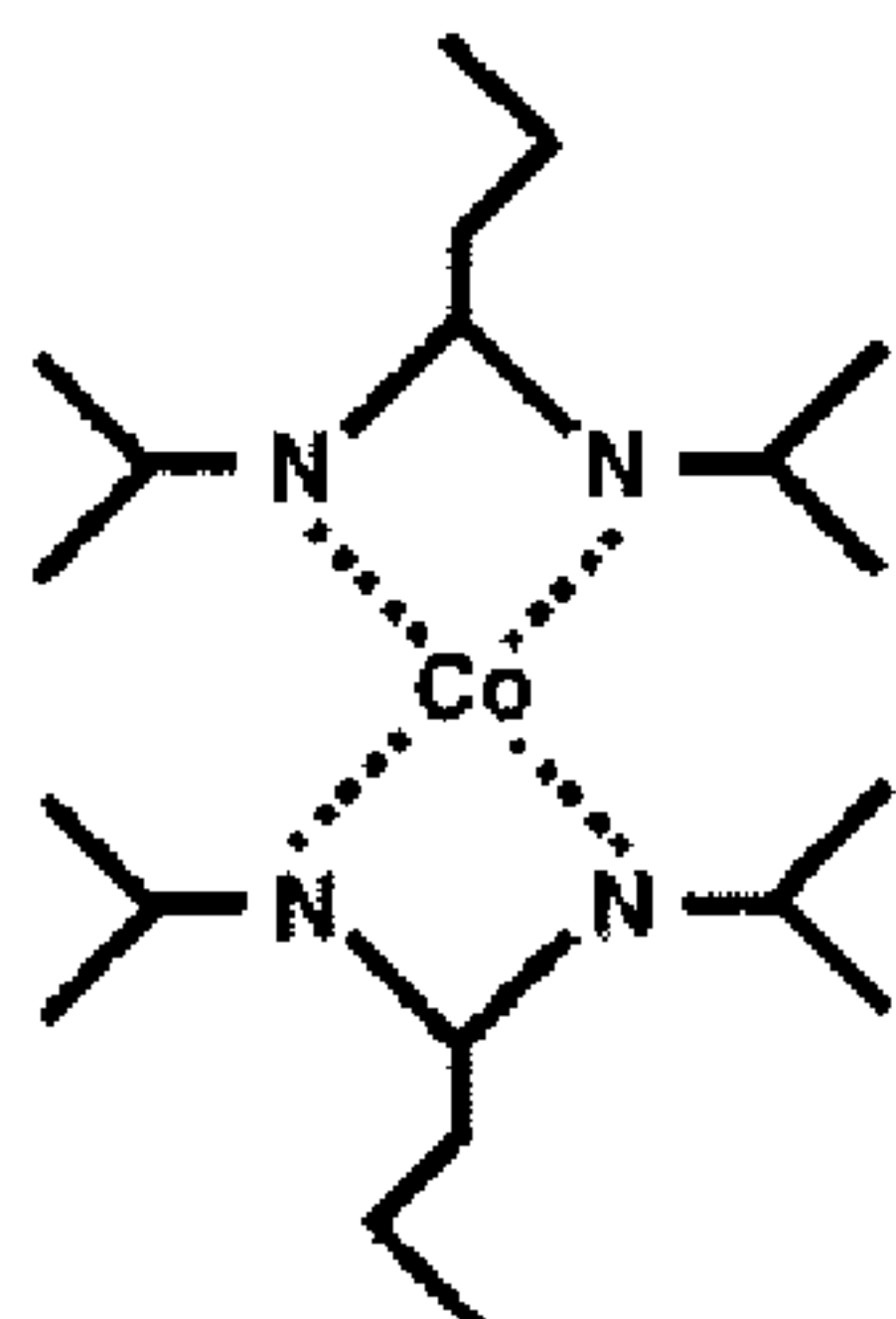
圖3是蒸汽壓曲線圖。

【實施方式】

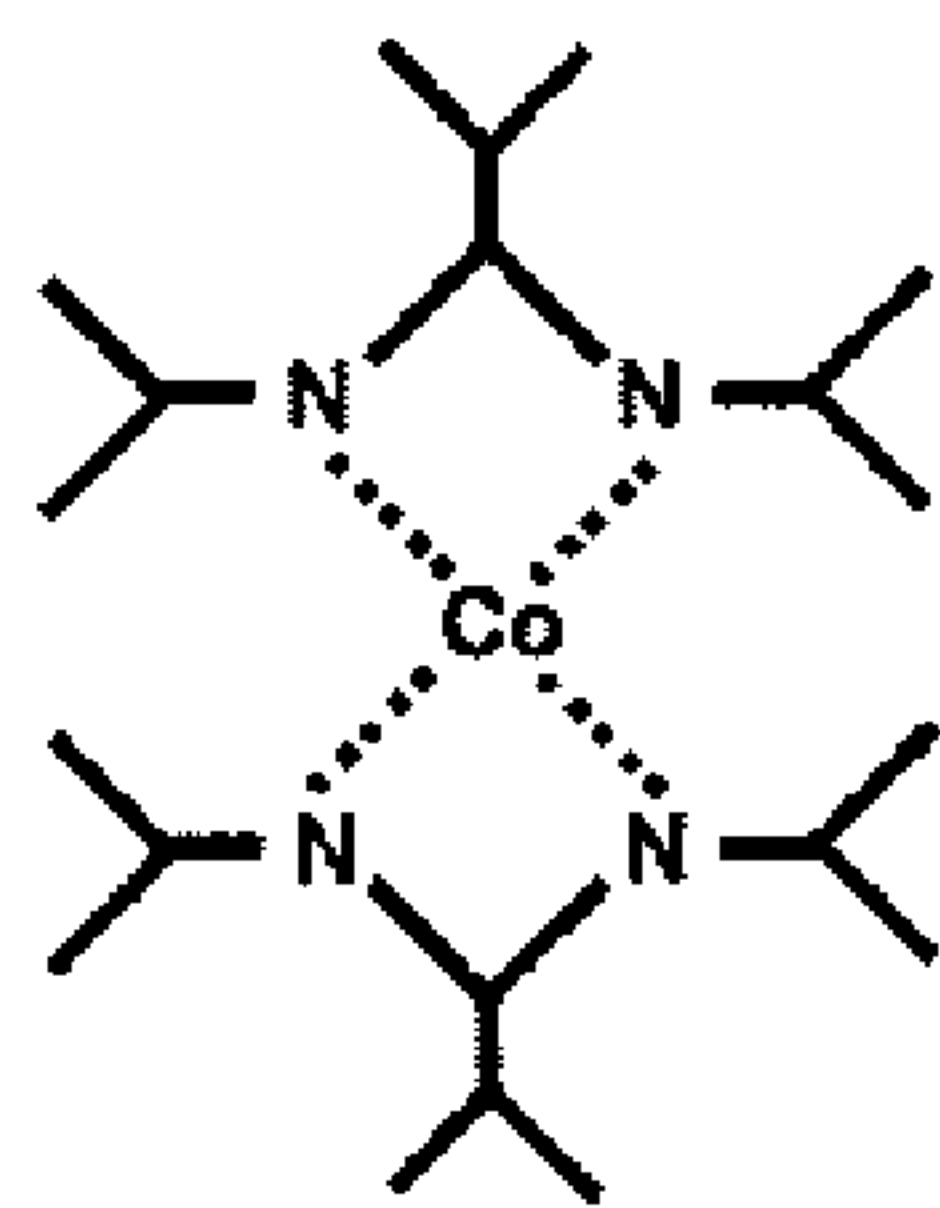
【0033】 第1本發明為一種新穎化合物。前述化合物為 $M[i-C_3H_7NC(R)N-i-C_3H_7]_2$ ($M=Co$ 或 Fe 。 R 為 $n-C_3H_7$ 或 $i-C_3H_7$)。但是不包括雙(N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒)鐵。前述化合物由下述的[式1]、[式2]、[式3]表示。例如為 $Co[i-C_3H_7NC(n-C_3H_7)N-i-C_3H_7]_2$ (雙(N,N'-二異丙基丁脒)鈷)。例如為 $Co[i-C_3H_7NC(i-C_3H_7)N-i-C_3H_7]_2$ (雙(N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒)鈷)。例如為 $Fe[i-C_3H_7NC(n-C_3H_7)N-i-C_3H_7]_2$ (雙(N,N'-二異丙基丁脒)鐵)。

前述化合物（錯合物）為液體（25°C（1大氣壓）下為液體）。因此，藉由蒸餾操作簡單地得到了前述化合物的高純度品。前述化合物不存在結構異構物。前述化合物的官能團不具有不對稱碳原子。前述化合物不存在光學異構物。關於不存在異構物的重要性，如下前述。在近年來的半導體領域中正在進行微細化、複雜化。例如，有時針對微細的孔或槽（開口部的孔徑為數十納米。深度為開口部的孔徑的10～200倍、甚至200倍以上）進行成膜。在這種成膜的情況下，認為ALD法是必不可少的。在這種情況下，成膜原料分子需要化學性吸附於基體終端基團（例如-OH基、-NH₂基）。在該化學性吸附中，較佳為原料分子的取向或排列是有序的。前述原料分子不是左右對稱的情況、為光學活性（光學異構物）的情況下，難以進行有序排列的化學性吸附。在這種狀態所形成的膜的緻密度差、比電阻變高。因此，較佳為不存在異構物。不存在異構物的情況下，精製簡單。後述參考例所示的化合物存在異構物。因此，非較佳的成膜原料。離析（分離、精製）極其困難（現階段是不可能的）。前述本發明的化合物的蒸汽壓高。例如蒸汽壓（100°C）為0.35Torr以上。為0.4Torr以上。為0.47～0.55Torr。Co[i-C₃H₇NC（n-C₃H₇）N-i-C₃H₇]₂的蒸汽壓（100°C）為0.53Torr。Co[i-C₃H₇NC（i-C₃H₇）N-i-C₃H₇]₂的蒸汽壓（100°C）為0.47Torr。Fe[i-C₃H₇NC（n-C₃H₇）N-i-C₃H₇]₂的蒸汽壓（100°C）為0.55Torr。前述蒸汽壓的測定使用了氣體飽和法。基於CVD或ALD的成膜容易。

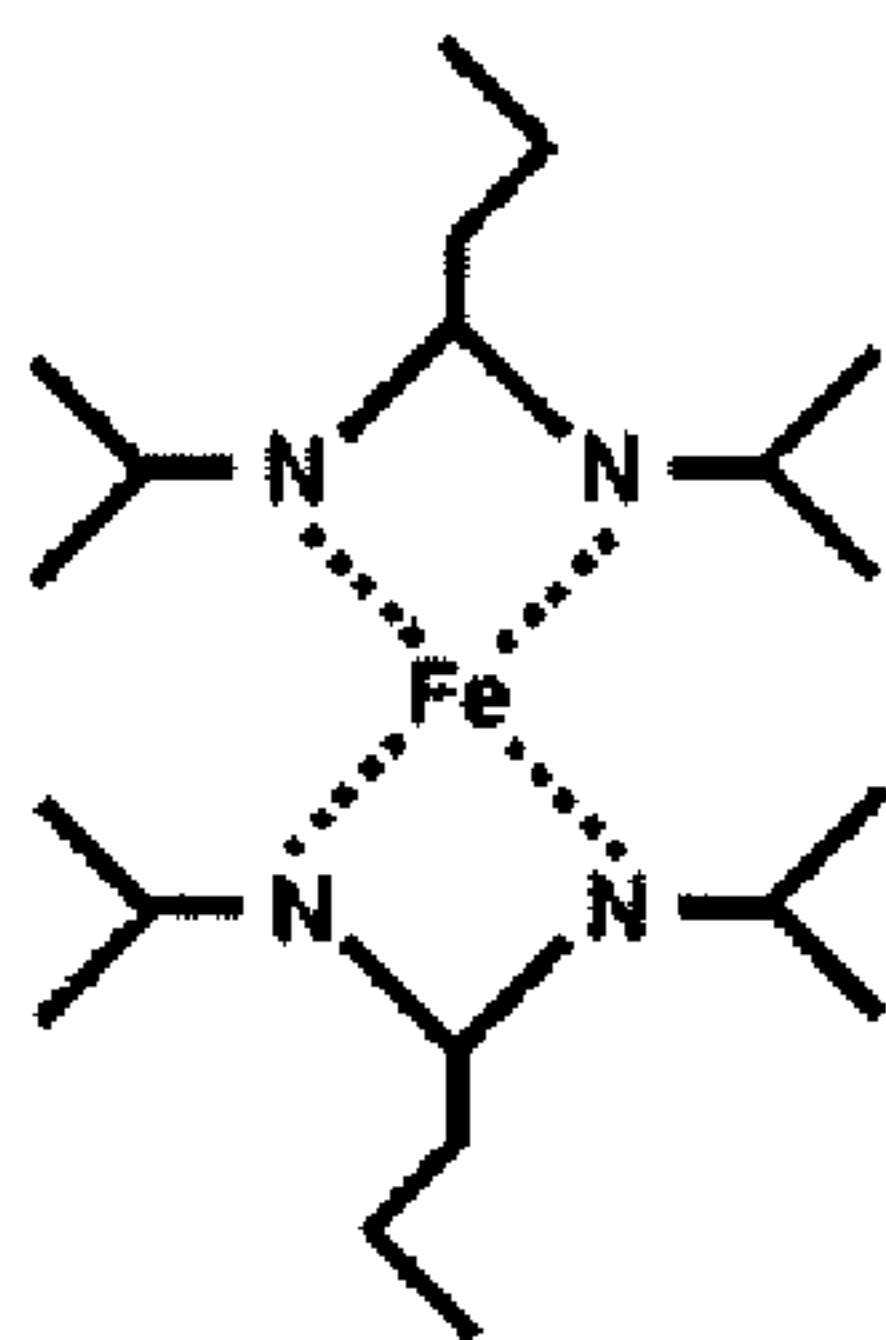
【0034】 [式1]



[式2]



[式3]



【0035】 第2本發明為一種形成材料。是用於形成M（M=選自Co、Fe群中的一種或兩種）系材料。前述M系材料例如為Co系膜。例如為Co金屬膜。例如為Co合金膜。例如為CoX（X為非金屬元素（例如N、B等（尤其是O以外的元素））或半導體元素）膜。例如為Fe系膜。例如為Fe金屬膜。例如為FeCo系合金膜。例如為Fe合金膜。例如為FeX（X為非金屬元素（例如N、B等（尤其是O以外的元素））或半導體元素）膜。例如為FeCoX（X為非金屬元素（例如N、B等（尤其是O以外的元素））或半導體元素）膜。前述材料並不限於膜。也可以為比膜的概念厚的材料。前述材料具有前述化合物（錯合物：選自Co[i-C₃H₇NC（n-C₃H₇）N-i-C₃H₇]₂、Co[i-C₃H₇NC（i-C₃H₇）N-i-C₃H₇]₂、Fe[i-C₃H₇NC（n-C₃H₇）N-i-C₃H₇]₂群中的一種或兩種以上）。前述材料例如為溶解於溶劑中的前述化合物。使用前述化合物的情況下，利用CVD法（或ALD法）高效地得到了高品質的膜。

【0036】 第3本發明為一種方法。前述方法為形成方法。前述方法為以

下方法：將前述化合物（錯合物：選自 $\text{Co}[\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NC}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{N-i-C}_3\text{H}_7]_2$ 、 $\text{Co}[\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NC}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{N-i-C}_3\text{H}_7]_2$ 、 $\text{Fe}[\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NC}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{N-i-C}_3\text{H}_7]_2$ 群中的一種或兩種以上）輸送到室中，前述被輸送的前述化合物（錯合物）分解而在基板上設置前述M系材料。前述方法具備例如將前述化合物（錯合物）輸送到室中的步驟。前述方法具備藉由被輸送到前述室中的前述化合物（錯合物）的分解而在基板上設置前述M系材料的步驟。前述方法採用例如CVD法。採用例如ALD法。前述室例如為成膜室（也被稱為分解室或反應室）。

【0037】 如上前述得到的前述M系材料（例如膜）的O、C（雜質成分）量極少。亦即純度高。

【0038】 在成膜過程中不易發生障礙。例如，藉由前述化合物（原料（x（g））的汽化、分解來進行成膜。消耗了前述原料的0.7x（g）後，停止成膜作業。觀察了將原料容器和成膜室連結的配管的內部。並未確認到前述配管內部的堵塞（因前述原料的固化而導致的堵塞）。

【0039】 以下，舉出具體的實施例。但是，本發明並不僅限於以下的實施例。只要不嚴重地損害本發明的優點，各種變形例或應用例也包含在本發明中。

【0040】 [實施例1]

[雙（N,N'-二異丙基丁脒）鈷]

反應在非活性氣體氣氛下進行。將0.285mol的N,N'-二異丙基碳二亞胺緩慢地滴加至含有0.284mol的正丙基鋰的二乙醚溶液280ml中。之後，在室溫下進行4小時的攪拌。將該反應混合液緩慢地滴加至0.142mol的氯化鈷（ CoCl_2 ）懸浮於100ml的四氫呋喃而得到的溶液中。之後，進行24小時的攪拌。蒸餾除去溶劑後，加入500ml的正己烷。對不溶物進行過濾。蒸餾除去溶劑後，進行減壓（0.1torr）蒸餾。以89%的產率得到了雙（N,N'-二異

丙基丁脒) 鈷。

【0041】 進行所得到的300g的雙(N,N'-二異丙基丁脒) 鈷的減壓蒸餾精製。汽化後的雙(N,N'-二異丙基丁脒) 鈷(蒸汽)在通過空冷管期間液化，被捕集到容器中。此時，沒有對空冷管特別進行冷卻或加熱，在室溫下放置冷卻。產率為98%。

【0042】 前述精製品(雙(N,N'-二異丙基丁脒) 鈷)藉由冷卻而結晶化。將結晶化的雙(N,N'-二異丙基丁脒) 鈷緩慢地加溫。在15°C~16°C溶解。前述雙(N,N'-二異丙基丁脒) 鈷為液體(25°C(1大氣壓)的條件下)。在利用油旋轉式真空泵的減壓蒸餾中，沸點為102°C。

【0043】 前述精製品的純度高。基於金屬雜質分析(ICP-MS)的分析值(單位為wt.ppm)如下前述。Na<0.1，Mg<0.1，Fe=0.4，Zn=0.3，Ti<0.1，Cu=0.1，Cd<0.1，Mn<0.1，Ni=1.1，Pb<0.1

【0044】 使用圖1的成膜裝置進行成膜作業。圖1是成膜裝置的示意圖。圖1中，1為原料容器。2為基板加熱器(保持基板並加熱)。3為成膜腔室(分解反應爐)。4為基板。5為流量控制器。6為噴頭。7為載氣(Ar或N₂等非活性氣體)。10為在成膜時導入至成膜腔室3內的添加氣體(例如Ar、N₂等非活性氣體；以及H₂、NH₃等還原性氣體)。

【0045】 將前述精製品(雙(N,N'-二異丙基丁脒) 鈷)裝入原料容器1內。利用安裝於原料容器1的加熱器(未圖示)將原料容器1加熱至90°C。以20ml/分鐘的比例供給氮氣(載氣)，進行鼓泡。藉此，前述雙(N,N'-二異丙基丁脒) 鈷與氮氣一同被導入成膜腔室3內。將預定量的添加氣體(Ar氣體40sccm、NH₃氣體20sccm、H₂氣體80sccm) 10供給至成膜腔室3內。成膜腔室3的壁、噴頭6以及從原料容器1到噴頭6為止的配管被加熱(100°C)。利用泵(未圖示)將成膜腔室3內排氣為真空。利用設置於成膜腔室3和泵之間的壓

力調整閥（未圖示）將成膜腔室3內調整為所期望的壓力（例如1kPa）。藉由基板加熱器2對基板4進行加熱（280℃）。10分鐘後在基板4上形成了膜（金屬Co薄膜）。

【0046】 如上前述形成的膜的面內均勻性優異。利用XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）對前述膜進行了調查。膜中的C量為4at%以下。膜中的O量為1at%以下。膜中的N量為0.4at%以下。膜的比電阻為19 $\mu\Omega\text{cm}$ 。

【0047】 使用圖1的裝置進行成膜作業。將前述精製品（雙（N,N'-二異丙基丁脒）鈷）裝入原料容器1內。利用安裝於原料容器1的加熱器，將原料容器1加熱到90℃。以20ml/分鐘的比例供給氮氣（載氣），進行鼓泡。藉此，持續5秒將前述雙（N,N'-二異丙基丁脒）鈷與氮氣一同導入成膜腔室3內。利用泵，持續12秒對成膜腔室3內進行排氣。持續5秒將預定量的添加氣體（Ar氣體40sccm、NH₃氣體20sccm、H₂氣體80sccm）10供給至成膜腔室3內。利用泵，持續12秒對成膜腔室3內進行排氣。再次持續5秒將前述雙（N,N'-二異丙基丁脒）鈷與氮氣一同導入成膜腔室3內。反覆進行100次該循環。成膜腔室3的壁、噴頭6以及從原料容器1到噴頭6為止的配管被加熱（100℃）。利用基板加熱器2對基板4進行加熱（150～200℃）。在基板4上形成了膜（金屬Co薄膜）。

【0048】 如上前述形成的膜均勻地施加至孔（開口部的孔徑100nm、深度1 μm ）的內壁。階梯覆蓋性優異。利用XPS對前述膜進行了調查。膜中的C量為2at%以下。膜中的O量為1at%以下。膜中的N量為0.2at%以下。平坦部的膜的比電阻為20 $\mu\Omega\text{cm}$ 。

【0049】 使用圖2的成膜裝置進行成膜作業。圖2是成膜裝置的示意圖。圖2中，1為原料容器。2為基板加熱器。3為成膜腔室（分解反應爐）。4為基板。6為噴頭。8為汽化器。9為原料壓送用氣體（例如He、Ar、N₂等非活性

氣體。將原料從原料容器1壓送至汽化器8)。10為在成膜時導入成膜腔室3內的添加氣體(例如Ar、N₂等非活性氣體;以及H₂、NH₃等還原性氣體)。11為原料壓送用氣體9的壓力控制器。12為液體流量控制器(控制原料液體朝汽化器8的壓送流量)。

【0050】 使用圖2的裝置進行成膜作業。將前述精製品(雙(N,N'-二異丙基丁脒)鈷)裝入原料容器1內。使用N₂氣體作為原料壓送用氣體9。利用前述壓力控制器11調整為0.1MPa。利用液體流量控制器12來壓送前述雙(N,N'-二異丙基丁脒)鈷(壓送量調整為0.1mg/min)。將前述雙(N,N'-二異丙基丁脒)鈷送入汽化器8。前述雙(N,N'-二異丙基丁脒)鈷所通過的配管維持室溫。將送入汽化器8的雙(N,N'-二異丙基丁脒)鈷與50sccm的Ar氣體(載氣)一同導入成膜腔室3內。也將預定量的添加氣體(Ar氣體40sccm、NH₃氣體20sccm、H₂氣體80sccm)10供給至成膜腔室3內。成膜腔室3的壁、噴頭6以及從原料容器1到噴頭6為止的配管被加熱(100°C)。利用泵(未圖示)將成膜腔室3內排氣為真空。利用壓力調整閥(未圖示。成膜腔室3和泵之間)調整為所期望的壓力(例如1kPa)。藉由基板加熱器2對基板4進行加熱(290°C)。在基板4上形成了膜(金屬Co薄膜)。

【0051】 如上前述形成的膜的面內均勻性優異。利用XPS對前述膜進行了調查。膜中的C量為3at%以下。膜中的O量為1at%以下。膜中的N量為0.4at%以下。膜的比電阻為19μΩcm。

【0052】 [實施例2]

[雙(N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒)鈷]

反應在非活性氣體氣氛下進行。將0.21mol的N,N'-二異丙基碳二亞胺緩慢地滴加至含有0.21mol的異丙基鋰的戊烷溶液300ml中。之後,在室溫下進行4小時的攪拌。將該反應混合液緩慢地滴加至0.1mol的氯化鈷(CoCl₂)

懸浮於200ml的四氫呋喃而得到的溶液中。之後，進行24小時的攪拌。蒸餾除去溶劑後，加入500ml的正己烷。對不溶物進行過濾。蒸餾除去溶劑後，進行減壓（0.1torr）蒸餾。以70%的產率得到了雙（N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒）鈷。

【0053】 進行所得到的300g的雙（N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒）鈷的減壓蒸餾精製。揮發的雙（N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒）鈷在通過空冷管期間液化，被捕集到容器中。此時，沒有對空冷管特別進行冷卻或加熱，在室溫下放置冷卻。產率為95%。

【0054】 前述精製品（雙（N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒）鈷）藉由冷卻而結晶化。將結晶化的雙（N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒）鈷緩慢地加溫。在11°C～12°C熔解。前述雙（N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒）鈷為液體（25°C且1大氣壓的條件下）。在利用油旋轉式真空泵的減壓蒸餾中，沸點為110°C。

【0055】 前述精製品的純度高。基於金屬雜質分析（ICP-MS）的分析值（單位為wt.ppm）如下前述。Na<0.1，Mg<0.1，Fe=0.4，Zn=0.3，Ti<0.1，Cu=0.1，Cd<0.1，Mn<0.1，Ni=1.1，Pb<0.1

【0056】 使用圖1的成膜裝置，與實施例1同樣地進行成膜作業。將前述精製品（雙（N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒）鈷）裝入原料容器1內。利用安裝於原料容器1的加熱器，將原料容器1加熱到90°C。以20ml/分鐘的比例供給氮氣（載氣），進行鼓泡。藉此，前述雙（N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒）鈷與氮氣一同被導入成膜腔室3內。將預定量的添加氣體（Ar氣體40sccm、NH₃氣體20sccm、H₂氣體80sccm）10供給至成膜腔室3內。成膜腔室3的壁、噴頭6以及從原料容器1到噴頭6為止的配管被加熱。利用泵將成膜腔室3內排氣為真空。利用設置於成膜腔室3和泵之間的壓力調整閥將成膜腔室3內調整為所期望的壓力（例如1kPa）。對基板4進行加熱。在基板4上形成了膜（金屬Co薄

膜)。

【0057】 如上前述形成的膜的面內均勻性優異。利用XPS對前述膜進行了調查。膜中的C量為4at%以下。膜中的O量為1at%以下。膜中的N量為0.4at%以下。膜的比電阻為 $20\mu\Omega\text{cm}$ 。

【0058】 若對本實施例2的雙(N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒)鈷和前述實施例1的雙(N,N'-二異丙基丁脒)鈷進行比較，則如下前述。與前述實施例1的化合物的沸點(102°C/利用油旋轉式真空泵的減壓蒸餾中)相比，本實施例2的化合物的沸點(110°C/利用油旋轉式真空泵的減壓蒸餾中)高。在相同溫度的情況下，本實施例2的化合物的蒸汽壓低於前述實施例1的化合物的蒸汽壓。這意味著，在成膜時較佳為前述實施例1的化合物。與前述實施例1的化合物的合成時的產率(89%)相比，本實施例2的化合物的合成時的產率(70%)低。本實施例2的化合物的合成中所使用的試劑“異丙基鋰”價格高。因此，前述實施例1的化合物低廉。從成本方面考慮，也是較佳為前述實施例1的化合物。

【0059】 [實施例3]

[雙(N,N'-二異丙基丁脒)鐵]

反應在非活性氣體氣氛下進行。將0.22mol的N,N'-二異丙基碳二亞胺緩慢地滴加至含有0.21mol的正丙基鋰的二乙醚溶液210ml中。之後，在室溫下進行4小時的攪拌。將該反應混合液緩慢地滴加至0.1mol的氯化鐵(FeCl_2)懸浮於80ml的四氫呋喃而得到的溶液中。之後，進行24小時的攪拌。蒸餾除去溶劑後，加入400ml的正己烷。對不溶物進行過濾。蒸餾除去溶劑後，進行減壓(0.1torr)蒸餾。以91%的產率得到了雙(N,N'-二異丙基丁脒)鐵。

【0060】 進行所得到的300g的雙(N,N'-二異丙基丁脒)鐵的減壓蒸餾

精製。汽化後的雙(N,N'-二異丙基丁脒)鐵(蒸汽)在通過空冷管期間液化，被捕集到容器中。此時，沒有對空冷管特別進行冷卻或加熱，在室溫下放置冷卻。產率為97%。

【0061】 前述精製品(雙(N,N'-二異丙基丁脒)鐵)藉由冷卻而結晶化。將結晶化的雙(N,N'-二異丙基丁脒)鐵緩慢地加溫。在12°C熔解。前述雙(N,N'-二異丙基丁脒)鐵為液體(25°C且1大氣壓的條件下)。在利用油旋轉式真空泵的減壓蒸餾中，沸點為99°C。

【0062】 前述精製品的純度高。基於金屬雜質分析(ICP-MS)的分析值(單位為wt.ppm)如下前述。Na<0.1，Mg<0.1，Zn=0.3，Ti<0.1，Cu=0.1，Co=0.4，Cd<0.1，Mn<0.1，Ni=1.1，Pb<0.1

【0063】 使用圖1的裝置進行成膜作業。將前述精製品(雙(N,N'-二異丙基丁脒)鐵)裝入原料容器1內。利用安裝於原料容器1的加熱器，將原料容器1加熱到90°C。以20ml/分鐘的比例供給氮氣(載氣)，進行鼓泡。藉此，前述雙(N,N'-二異丙基丁脒)鐵與氮氣一同被導入成膜腔室3內。將預定量的添加氣體(Ar氣體40sccm、NH₃氣體20sccm、H₂氣體80sccm)供給至成膜腔室3內。成膜腔室3的壁、噴頭6以及從原料容器1到噴頭6為止的配管被加熱(100°C)。利用泵將成膜腔室3內排氣為真空。利用壓力調整閥將成膜腔室3內調整為所期望的壓力(例如1kPa)。藉由基板加熱器2對基板4進行加熱(280°C)。10分鐘後在基板4上形成了膜(金屬Fe薄膜)。

【0064】 如上前述形成的膜的面內均勻性優異。利用XPS對前述膜進行了調查。膜中的C量為2at%以下。膜中的O量為1at%以下。膜中的N量為0.4at%以下。

【0065】 使用圖1的裝置進行成膜作業。將前述精製品(雙(N,N'-二異丙基丁脒)鐵)裝入原料容器1內。利用安裝於原料容器1的加熱器，將原料

容器1加熱到90°C。以20ml/分鐘的比例供給氮氣（載氣），進行鼓泡。藉此，持續5秒將前述雙（N,N'-二異丙基丁脒）鐵與氮氣一同導入成膜腔室3內。利用泵，持續12秒對成膜腔室3內進行排氣。持續5秒將預定量的添加氣體（Ar氣體40sccm、NH₃氣體20sccm、H₂氣體80sccm）供給至成膜腔室3內。利用泵，持續12秒對成膜腔室3內進行排氣。再次持續5秒將前述雙（N,N'-二異丙基丁脒）鐵與氮氣一同導入成膜腔室3內。反覆進行50次該循環。成膜腔室3的壁、噴頭6以及從原料容器1到噴頭6為止的配管被加熱（100°C）。利用基板加熱器2對基板4進行加熱（150~200°C）。在基板4上形成了膜（金屬Fe薄膜）。

【0066】 如上前述形成的膜均勻地施加至孔（開口部的孔徑50nm、深度1μm）的內壁。階梯覆蓋性優異。利用XPS對前述膜進行了調查。膜中的C量為2at%以下。膜中的O量為1at%以下。膜中的N量為0.2at%以下。

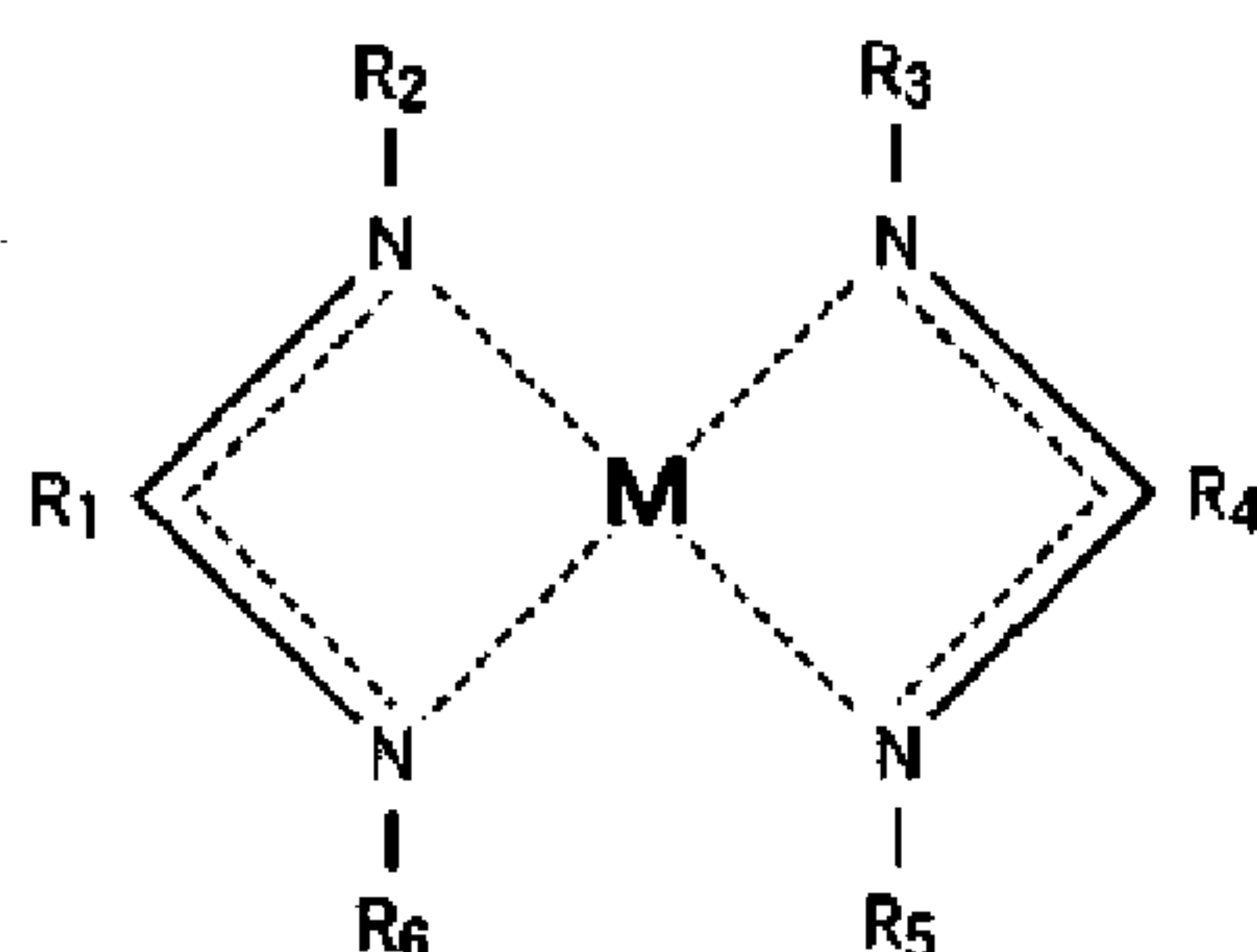
【0067】 使用圖2的成膜裝置進行成膜作業。將前述精製品（雙（N,N'-二異丙基丁脒）鐵）裝入原料容器1內。使用N₂氣體作為原料壓送用氣體9。利用壓力控制器11調整為0.1MPa。利用液體流量控制器12來壓送前述雙（N,N'-二異丙基丁脒）鐵（壓送量調整為0.1mg/min）。將前述雙（N,N'-二異丙基丁脒）鐵送入汽化器8。前述雙（N,N'-二異丙基丁脒）鐵所通過的配管維持室溫。將送入汽化器8的雙（N,N'-二異丙基丁脒）鐵與50sccm的Ar氣體（載氣）一同導入成膜腔室3內。將預定量的添加氣體（Ar氣體40sccm、NH₃氣體20sccm、H₂氣體80sccm）10供給至成膜腔室3內。成膜腔室3的壁、噴頭6以及從原料容器1到噴頭6為止的配管被加熱（100°C）。利用泵將成膜腔室3內排氣為真空。利用壓力調整閥調整為所期望的壓力（例如1kPa）。藉由基板加熱器2對基板4進行加熱（290°C）。在基板4上形成了膜（金屬Fe薄膜）。

【0068】 如上前述形成的膜的面內均勻性優異。利用XPS對前述膜進行

了調查。膜中的C量為4at%以下。膜中的O量為1at%以下。膜中的N量為0.3at%以下。

【0069】 [參考例1（日本特表2006-511716（WO2004/046417A1））]

日本特表2006-511716公開了由下述式表示的化合物。



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 為氫、烷基、芳基、烯基、炔基、三烷基甲矽烷基或者氟代烷基或其它非金屬原子或基團。 M 為選自Co、Fe、Ni、Mn、Ru、Zn、Ti、V、Cr、Eu、Mg、Ca群的金屬元素。

在日本特表2006-511716（WO2004/046417A1）中舉出了下述化合物作為具體例。

雙（N,N'-二異丙基乙脒）鈷（[Co（iPr-AMD） 2]）：上述式中， $M=Co$ ， $R_1=R_4=CH_3$ ， $R_2=R_3=R_5=R_6=i-Pr$ ：固體（熔點為72°C）。在40°C（50mTorr）昇華。

雙（N,N'-二叔丁基乙脒）鈷（[Co（iBu-AMD） 2]）：上述式中， $M=Co$ ， $R_1=R_4=CH_3$ ， $R_2=R_3=R_5=R_6=i-Bu$ ：固體（熔點為90°C）。在45°C（50mTorr）昇華。

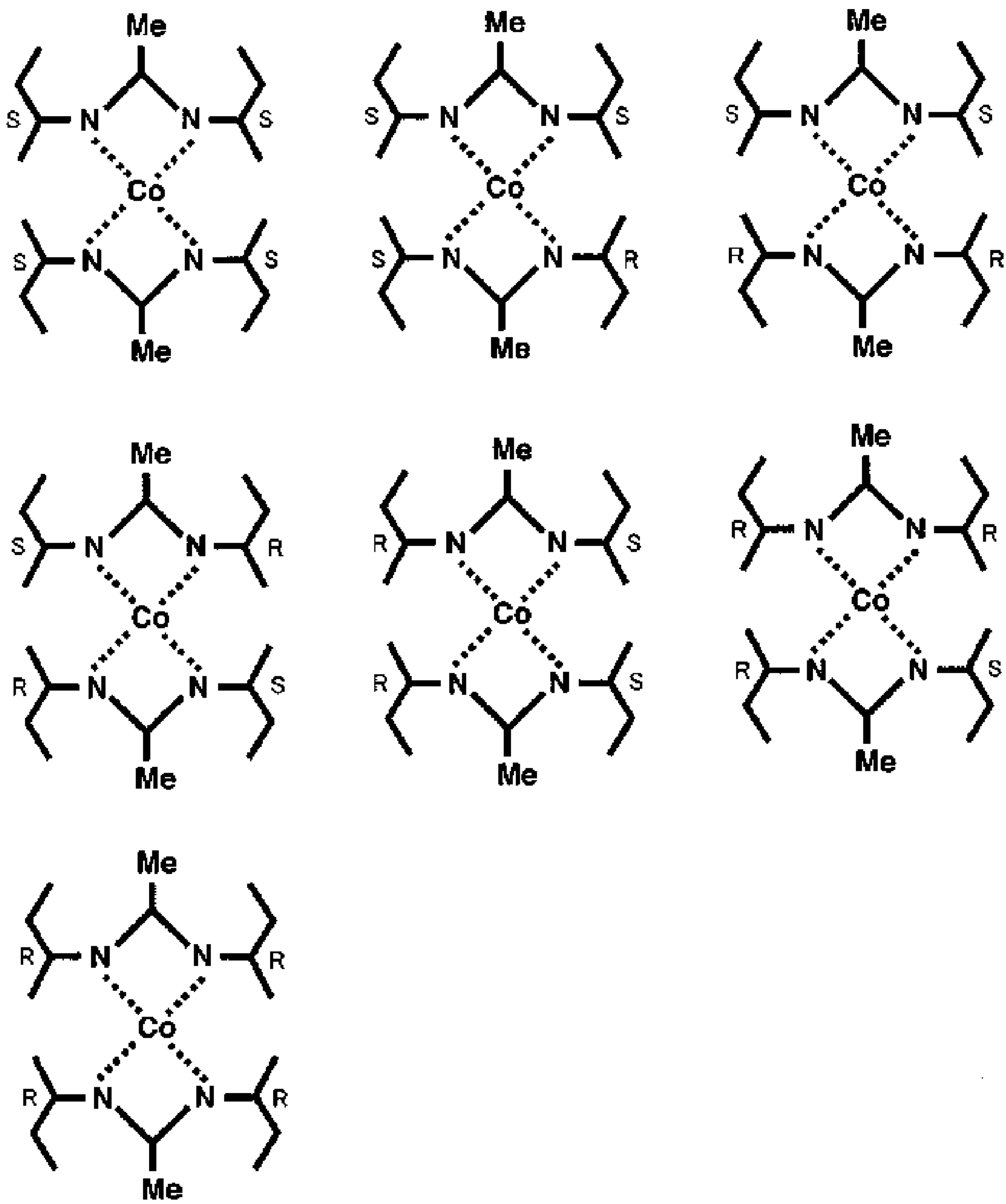
雙（N,N'-二仲丁基乙脒）鈷（[Co（sec-Bu-AMD） 2]）：上述式中， $M=Co$ ， $R_1=R_4=CH_3$ ， $R_2=R_3=R_5=R_6=sec-Bu$ ：沸點為55°C（60mTorr）。需要說明的是，在日本特表2006-511716並未明確記載該化合物是液體還是固體。即，在前述日本特表2006-511716有以下記載：「將反應混合物攪拌一晚，接

著在室溫下且真空中除去揮發物。將該固體溶解於乾燥己烷，進行過濾，在真空中且室溫下從濾液中除去己烷，結果得到粗產率為82%的雙（N,N'-二叔丁基乙脛）鈷。利用蒸餾（60毫托下、55°C）對該液體進行精製。」。但是，從反應混合物中藉由過濾除去己烷不溶物（此處為氯化鋰），之後將己烷濃縮除去。該物質為粗品。並非純品。目標物即使為固體，在該時刻（即雜質狀態（混合物的形態））也充分具有液體的特徵。不經過精製，就無法判斷目標物是液體還是固體。在相同溫度的情況下，該化合物的蒸汽壓低於參考例2（日本特開2011-63848）的化合物（雙（N-叔丁基-N'-乙基-丙脛）鈷）。在相同的減壓度下，雙（N,N'-二仲丁基乙脛）鈷的沸點比雙（N-叔丁基-N'-乙基-丙脛）鈷高15°C。

在現在的技術中無法對雙（N,N'-二仲丁基乙脛）鈷進行分離。無法進行離析。仲丁基具有不對稱碳。存在S體和R體。如下所示，該化合物存在七種異構物。在七種異構物混合物的情況下難以發生結晶化。

S：S構型

R：R構型



雙（N,N'-二叔丁基乙脒）鐵（ $[\text{Fe}(\text{tBu-AMD})_2]$ ）：上述式中， $\text{M}=\text{Fe}$ ， $\text{R}_1=\text{R}_4=\text{CH}_3$ ， $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_5=\text{R}_6=\text{i-Bu}$ ：固體（熔點為 107°C ）。在 55°C （60mTorr）昇華。

雙（N,N'-二異丙基乙脒）鐵（ $[\text{Fe}(\text{iPr-AMD})_2]$ ）：固體（熔點為 110°C ）。在 70°C （50mTorr）昇華。

（N,N'-二異丙基乙脒）銅二聚體（ $[\text{Cu}(\text{iPr-AMD})_2]$ ）：固體。在 70°C （50mTorr）昇華。

三(N,N'-二異丙基乙脒)鑷($[\text{La}(\text{iPr-AMD})_3]$): 固體。在80°C(40mTorr)昇華。

三(N,N'-二異丙基-2-叔丁基乙脒)鑷($[\text{La}(\text{iPr-iBuAMD})_3]$): 固體(熔點為140°C)。在120°C(50mTorr)昇華。

雙(N,N'-二異丙基乙脒)鎳($[\text{Ni}(\text{iPr-AMD})_2]$): 固體(熔點為55°C)。在35°C(70mTorr)昇華。

雙(N,N'-二異丙基乙脒)錳($[\text{Mn}(\text{iPr-AMD})_2]_2$): 固體。在65°C(50mTorr)昇華。

雙(N,N'-二叔丁基乙脒)錳($[\text{Mn}(\text{iBu-AMD})_2]$): 固體(熔點為100°C)。在55°C(60mTorr)昇華。

三(N,N'-二異丙基乙脒)鈦($[\text{Ti}(\text{iPr-AMD})_3]$): 固體。在70°C(50mTorr)昇華。三(N,N'-二異丙基乙脒)釩($[\text{V}(\text{iPr-AMD})_3]$): 固體。在70°C(45mTorr)昇華。

(N,N'-二異丙基乙脒)銀($[\text{Ag}(\text{iPr-AMD})]_x$ (x=2和x=3的1:1的混合物)): 固體(熔點為95°C)。在80°C(40mTorr)昇華。

雙(N,N'-二叔丁基乙脒)鎂($[\text{Mg}(\text{iBu-AMD})_2]$):

N,N'-二仲丁基乙脒鋰:

N,N'-二仲丁基乙脒銅(I)二聚體($[\text{Cu}(\text{sec-Bu-AMD})_2]$): 固體(熔點為77°C)。在55°C(50mTorr)昇華。

三(N,N'-二叔丁基乙脒)鉍二聚體($[\text{Bi}(\text{iBu-AMD})_3]_2$): 固體(熔點為95°C)。在70°C(80mTorr)昇華。

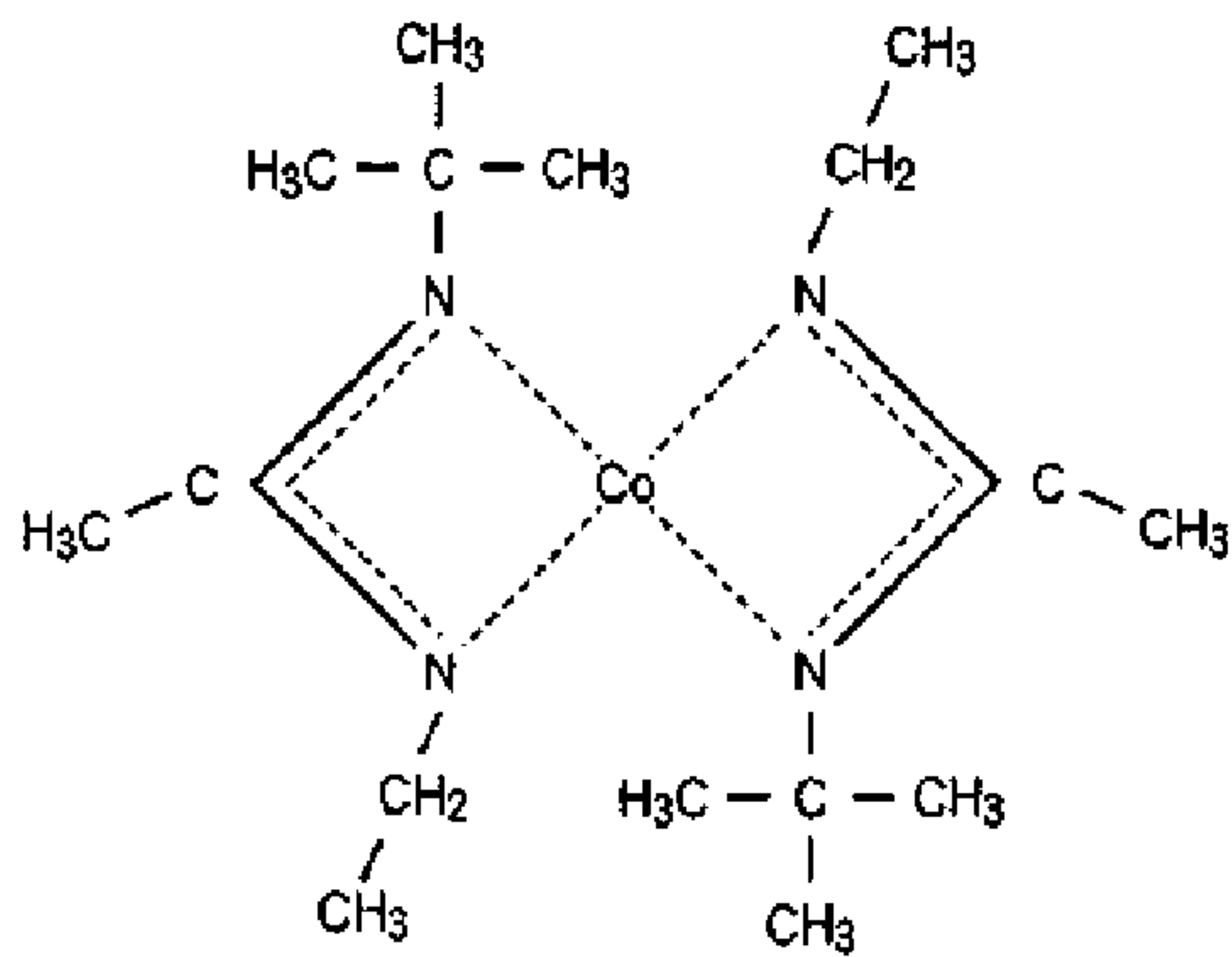
雙(N,N'-二叔丁基乙脒)鋇($[\text{St}(\text{iBu-AMD})_2]_n$): 固體。在130°C(90mTorr)昇華。

三(N,N'-二異丙基乙脒)鈦($[\text{Ru}(\text{iPr-AMD})_3]$):

【0070】 [參考例2（日本特開2011-63848）]

日本特開2011-63848號公報公開了下述化合物。

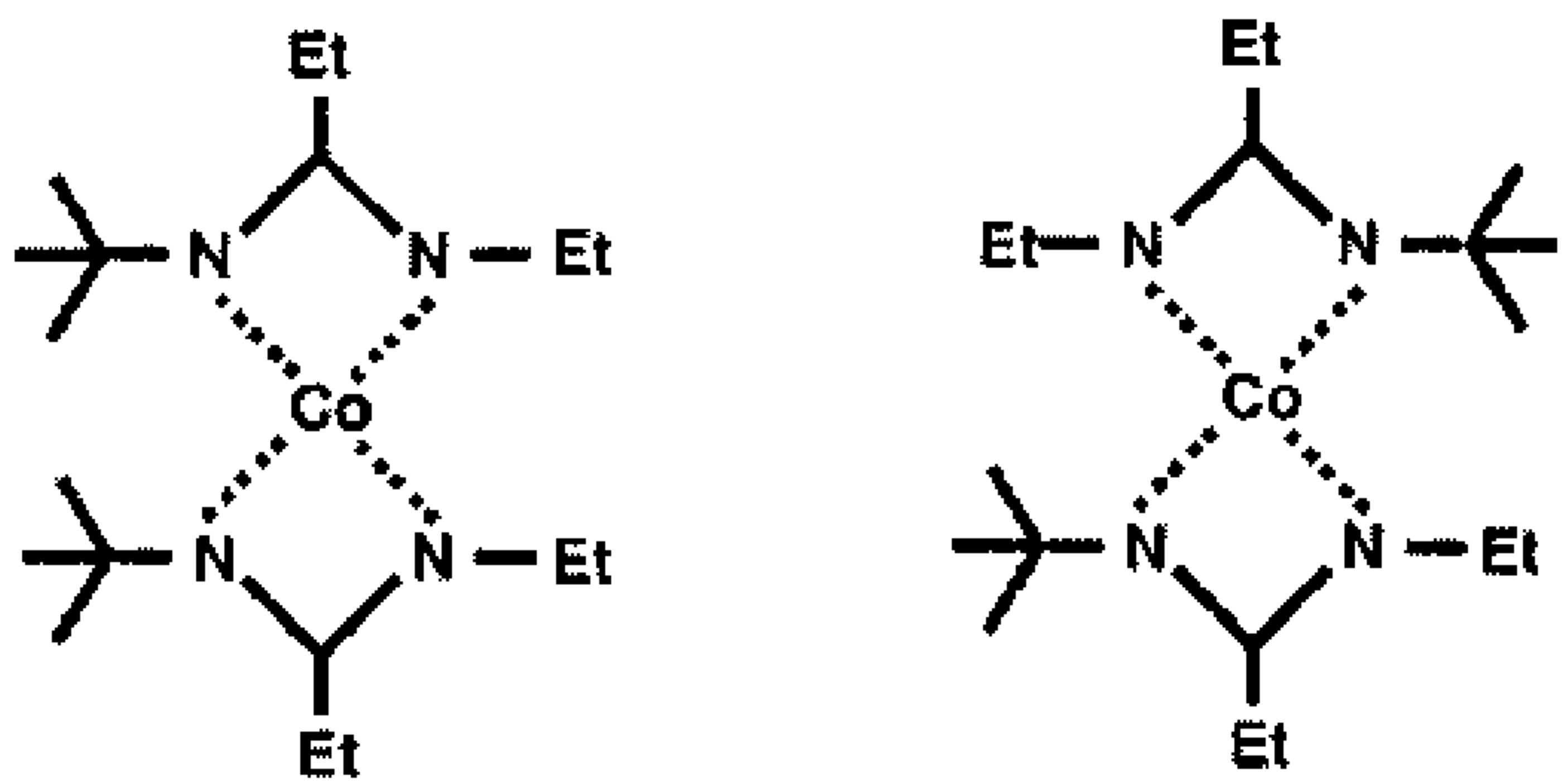
雙（N-叔丁基-N'-乙基-丙脒）鈷（II）（Co（tBu-Et-Et-AMD）₂）：



該化合物為液體（25°C（1大氣壓）下）。

但是，上述式表示的化合物為異構物的混合物（參照下文）。目前還無法進行分離（離析）、精製。即使可分離出僅一種異構物，鈷的脒錯合物進行配位體的交換。因此，變回原本的混合物。由於為混合物，所以因莫耳熔點下降而看起來成為液體。

該化合物雖然為液體，但黏度高。因此，採用上述實施例前述方法時難以進行成膜作業。



前述實施例1的化合物（[雙（N,N'-二異丙基丁脒）鈷]）的蒸汽壓為0.53Torr（100°C），與此相對，雙（N-叔丁基-N'-乙基-丙脒）鈷的蒸汽壓為0.31Torr（100°C）。即，該化合物的蒸汽壓低。這在成膜時是較大的缺點。

參考例1（日本特表2006-511716）中有以下記載。

「比較例2. 僅僅使用鈷前驅物而不使用氫氣重複實施例18（該示例中的化合物為雙（N,N'-二異丙基乙脒）鈷）。完全沒有觀察到在基板表面析出的薄膜。」

使用了雙（N-叔丁基-N'-乙基-丙脒）鈷的情況下，與日本特表2006-511716的比較例2的情況同樣，在僅使用氫時金屬鈷幾乎不會堆積。但是，在併用氫和氨的情況下，金屬鈷堆積。僅為氨的情況下，混入了氮化鈷。使用了雙（N,N'-二異丙基丁脒）鈷的情況下，因氫和氨的併用，堆積了純度高的金屬鈷。即使在僅使用氨的情況下也堆積了純度高的金屬鈷。這意味著，在使用雙（N-叔丁基-N'-乙基-丙脒）鈷的情況下，成膜作業的自由度小。即，較佳為使用雙（N,N'-二異丙基丁脒）鈷。

雙（N,N'-二叔丁基-乙脒）鎳（II）（Ni（tBu-AMD）₂）：固體（熔點為87°C）。

【0071】 [參考例3（WO2013/051670A1）]

WO2013/051670A1公開了由下述式表示的化合物。

雙（N,N'-二異丙基丙脒）鈷（Co[i-C₃H₇NC（C₂H₅）N-i-C₃H₇]₂）：上述式中，M=Co，R₁=R₄=C₂H₅，R₂=R₃=R₅=R₆=i-Pr：固體（熔點為38°C）。

【0072】 [參考例4（日本特開2016-172894）]

日本特開2016-172894公開了由下述式表示的化合物。



（R₂是碳原子數為2～6的烷基，R₁、R₃是碳原子數為3～6的烷基。R₁和R₃可以完全相同也可以不同。）

（N,N'-二異丙基丙脒）鐵（Fe[iso-C₃H₇NC（C₂H₅）N-iso-C₃H₇]₂）：固體（熔點為約33°C）

【0073】 [比較例1]

使用圖1的裝置進行成膜作業。將前述參考例2的化合物（Co（tBu-Et-Et-AMD）₂）裝入原料容器1內。利用安裝於原料容器1的加熱器，將原料容器1加熱到90℃。以20ml/分鐘的比例供給氮氣（載氣），進行鼓泡。藉此，持續5秒將前述Co（tBu-Et-Et-AMD）₂與氮氣一同導入成膜腔室3內。利用泵，持續12秒對成膜腔室3內進行排氣。持續5秒將預定量的添加氣體（Ar氣體40sccm、NH₃氣體20sccm、H₂氣體80sccm）10供給至成膜腔室3內。利用泵，持續12秒對成膜腔室3內進行排氣。再次持續5秒將前述Co（tBu-Et-Et-AMD）₂與氮氣一同導入成膜腔室3內。反覆進行100次該循環。成膜腔室3的壁、噴頭6以及從原料容器1到噴頭6為止的配管被加熱（100℃）。利用基板加熱器2對基板4進行加熱（150℃～200℃）。在基板4上形成了膜（金屬Co薄膜）。

如上前述形成的平坦部處的膜的比電阻為60μΩcm。

【0074】 [比較例2]

使用前述參考例1的化合物（[Co（sec-Bu-AMD）₂]）並基於前述比較例1來進行。

如此形成的平坦部處的膜的比電阻為75μΩcm。

【符號說明】

- 1 原料容器
- 2 基板加熱器
- 3 成膜腔室
- 4 基板
- 5 流量控制器
- 6 噴頭

- 7 載氣
- 8 汽化器
- 9 原料壓送用氣體
- 10 成膜時添加氣體
- 11 原料壓送用氣體壓力控制器
- 12 液體流量控制器

【發明申請專利範圍】

- 【第1項】一種新穎化合物，是由 $M[i-C_3H_7NC(R)N-i-C_3H_7]_2$ 表示且不存在異構物的化合物，前述化合物在 25°C、1 大氣壓下為液體，其中，M=Co 或 Fe，R 為 n-C₃H₇ 或 i-C₃H₇，但是不包括雙（N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒）鐵。
- 【第2項】前述如請求項 1 所記載之新穎化合物，在 100°C 的蒸汽壓為 0.35Torr 以上。
- 【第3項】一種形成材料，是用於形成 M 系材料的材料，M=選自 Co、Fe 群中的一種，前述形成材料具有由 $M[i-C_3H_7NC(R)N-i-C_3H_7]_2$ 表示且不存在異構物的化合物，M=Co 或 Fe，R 為 n-C₃H₇ 或 i-C₃H₇，但是不包括雙（N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒）鐵。
- 【第4項】一種材料的形成方法，是形成 M 系材料的方法，M=選自 Co、Fe 群中的一種，其中，將由 $M[i-C_3H_7NC(R)N-i-C_3H_7]_2$ 表示且不存在異構物的化合物輸送到室中，被輸送到前述室中的前述化合物分解，在基板上形成 M 系材料，M=Co 或 Fe，R 為 n-C₃H₇ 或 i-C₃H₇，但是不包括雙（N,N'-二異丙基-2-甲基丙脒）鐵。

【發明圖式】

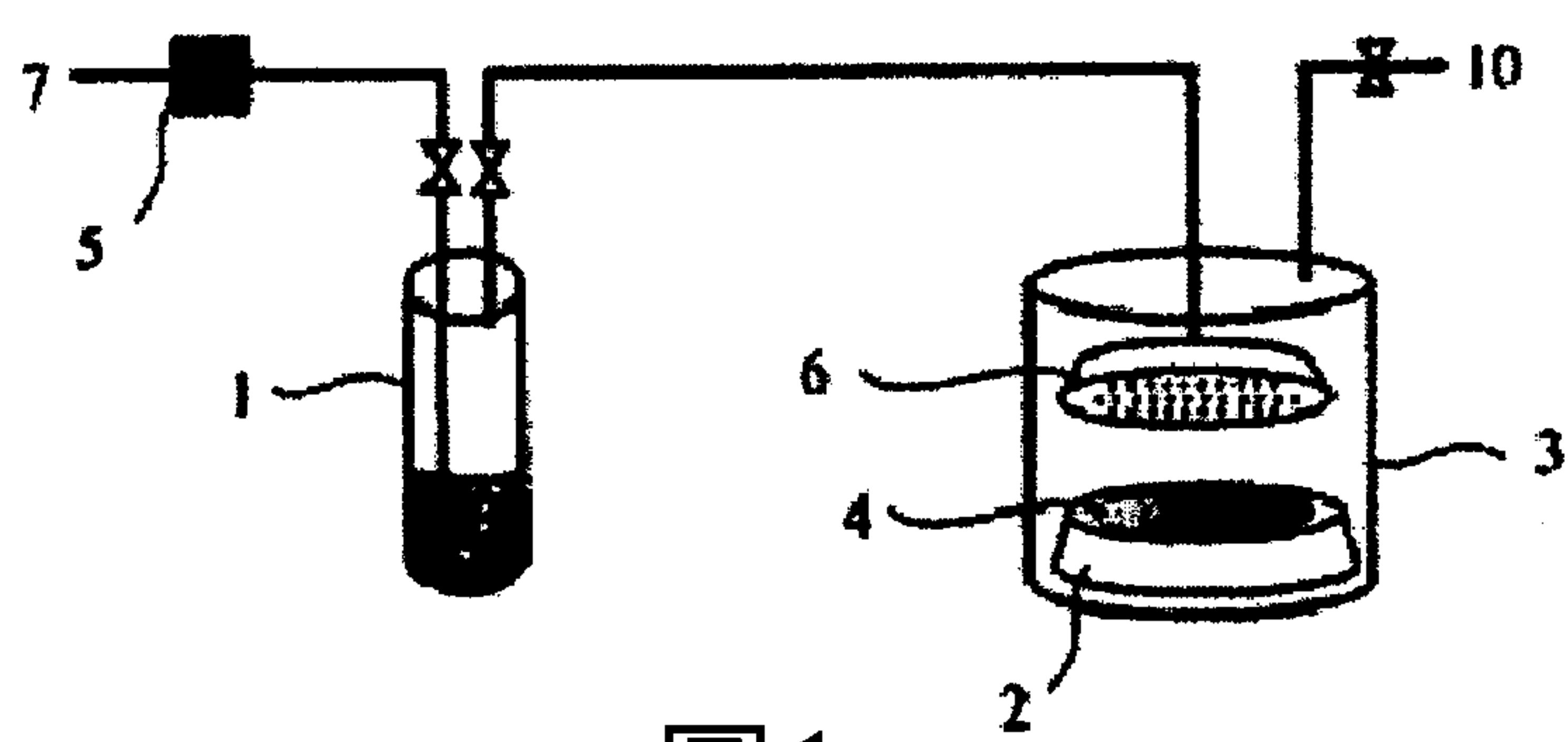


圖 1

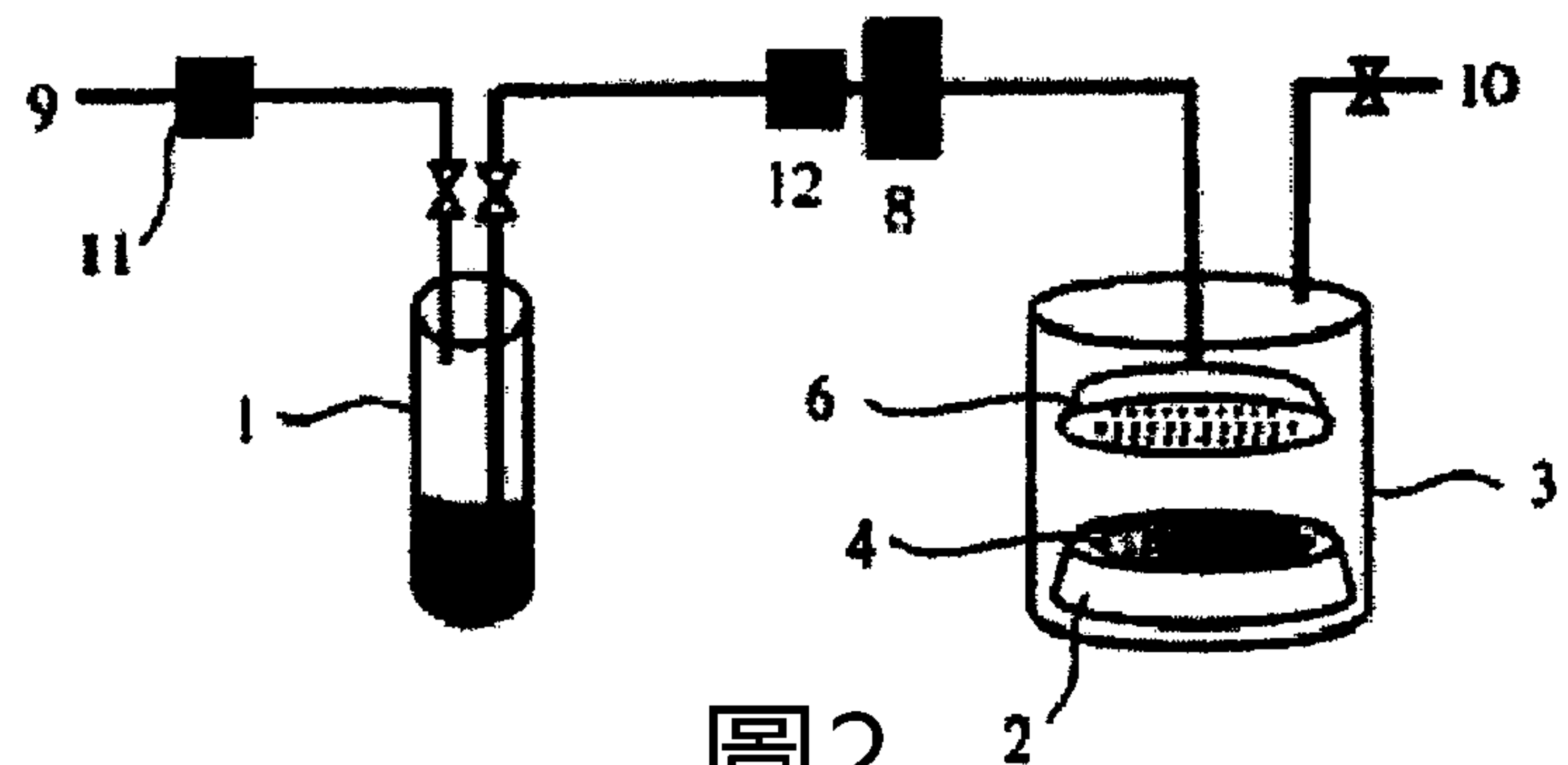


圖 2

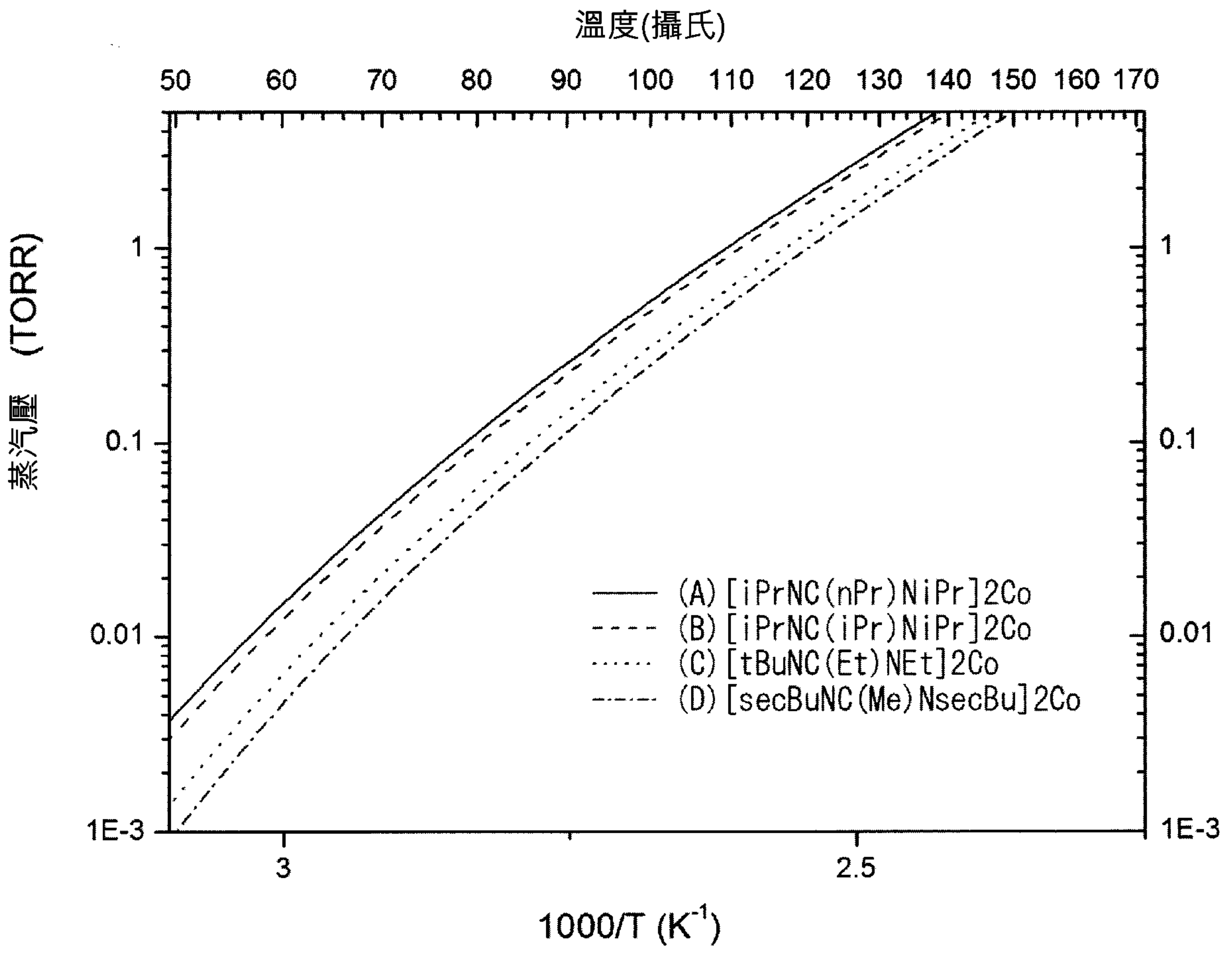


圖 3