

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0123722

(43) 공개일자 2020년10월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 15/06 (2006.01) C23C 16/18 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07F 15/06 (2013.01)
C23C 16/18 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0069738
- (22) 출원일자 2019년06월13일
심사청구일자 2019년06월13일
- (30) 우선권주장
JP-P-2019-081378 2019년04월22일 일본(JP)

- (71) 출원인
기소세쵸 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 고가네이시 히가시초 4-26-20
- (72) 발명자
마치다 히데아키
일본 도쿄도 고가네이시 히가시초 4-26-20 기소세쵸 가부시키키가이샤 내
이시카와 마사토
일본 도쿄도 고가네이시 히가시초 4-26-20 기소세쵸 가부시키키가이샤 내
스도 히로시
일본 도쿄도 고가네이시 히가시초 4-26-20 기소세쵸 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인
박종화

전체 청구항 수 : 총 6 항

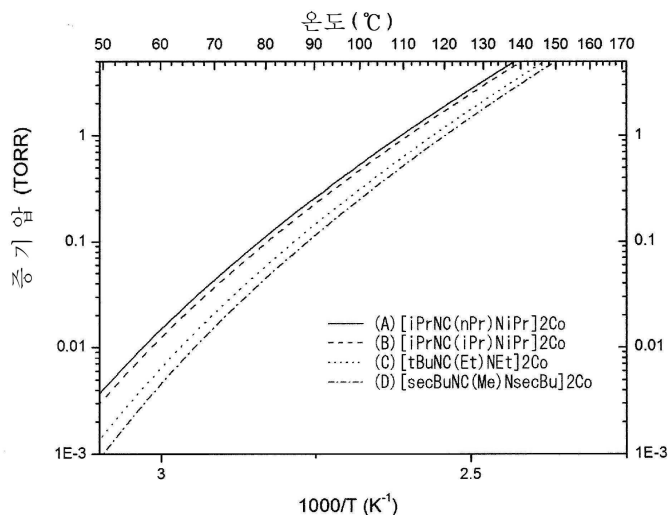
(54) 발명의 명칭 형성재료, 형성방법 및 신규화합물

(57) 요약

신규화합물을 제공하는 것을 과제로 한다.

25℃(1기압)하에서 액체인 $M[i-C_3H_7NC(R)N-i-C_3H_7]_2$ (단, $M=Co$ 또는 Fe , R 은 $n-C_3H_7$ 또는 $i-C_3H_7$, 단, [비스(N,N'-디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)철]은 제외)로 나타내지는 신규화합물을 해결수단으로 한다.

대표도 - 도3



명세서

청구범위

청구항 1

25℃(1기압)하에서 액체인 $M[i-C_3H_7NC(R)N-i-C_3H_7]_2$ (단, $M=Co$ 또는 Fe , R 은 $n-C_3H_7$ 또는 $i-C_3H_7$. 단, [비스(N,N' -디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)철]은 제외)로 나타내지는 화합물인 신규 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서,
구조이성체가 없는 신규화합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
광학이성체가 없는 신규화합물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 하나의 항에 있어서,
증기압(100℃)이 0.35 Torr 이상인 신규화합물.

청구항 5

$M(M=Co, Fe$ 의 군중에서 선택되는 1종 또는 2종)계 재(材)를 형성하기 위한 재료로서,
 $M[i-C_3H_7NC(R)N-i-C_3H_7]_2$ (단, $M=Co$ 또는 Fe , R 은 $n-C_3H_7$ 또는 $i-C_3H_7$. 단, [비스(N,N' -디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)철]은 제외)로 나타내지는 화합물을 구비하는 형성재료.

청구항 6

$M(M=Co, Fe$ 의 군중에서 선택되는 1종 또는 2종)계 재가 형성되는 방법으로서,
 $M[i-C_3H_7NC(R)N-i-C_3H_7]_2$ (단, $M=Co$ 또는 Fe , R 은 $n-C_3H_7$ 또는 $i-C_3H_7$. 단, [비스(N,N' -디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)철]은 제외)로 나타내지는 화합물이 실(室)로 수송되고, 상기 실로 수송된 상기 화합물이 분해되어 기판 상에 M 계 재가 형성되는 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 신규화합물에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] Co(금속코발트(예를 들면 막))는 반도체의 분야에서 요구되고 있다. 상기 Co는 전기저항이 낮다. 따라서 반도체회로의 구리배선의 확산 방지막으로서, 또 반도체회로의 구리배선의 라이너로서의 기대가 크다. 또한 반도체회로의 배선 자체에 Co를 채용하는 것이 검토되고 있다.
- [0004] 상기 Co 및 Fe(금속철(예를 들면 막))은, 자성재료이다. 따라서 MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)의 분야에서 요구되고 있다. 상기 Co, Fe는, 예를 들면 차세대 메모리(예를 들면 MRAM)의 재료로 불가결하다.
- [0005] FeSi₂합금막은 광흡수 계수(光吸收係數)가 매우 높다(단결정(單結晶) Si의 약 100배). 따라서 FeSi₂합금이 태양전지에 응용되면 박막화(薄膜化)가 가능해진다. FeSi₂합금막의 이론적인 광전변환효율(光電變換效率)은 16~23%라고 말해지고 있다. 이러한 것으로부터, FeSi₂합금은 박막태양전지의 재료로서 주목받아 왔다.
- [0006] 화학기상성장방법(CVD법) 또는 원자층제어성장방법(ALD법)에 의하여 Co, Fe계 막(예를 들면 Co막, 산화코발트막, Fe막, 산화철막 등)이 형성된다. 이 경우에 원료물질로서, 예를 들면 β-디케토나토(diketonato)코발트 착물, β-디케토나토철 착물, 시클로펜타디에닐계 코발트 착물, 시클로펜타디에닐계 철 착물이 제안되어 있다.
- [0007] 원료화합물로 β-디케토나토 착물(이 화합물은 O(산소원자)를 가진다)이 사용되었을 경우에, 형성된 막의 내부에 O가 삽입되어 있다. 이 때문에, 막이 산화코발트막 또는 산화철막인 경우에는 큰 문제가 일어나지 않는다고 생각된다. 그러나 목적으로 하는 막이 원래 산소(O)를 가지지 않는 막인 경우에는 문제가 생기는 것이 우려된다.
- [0008] 시클로펜타디에닐계 착물(예를 들면 비스(시클로펜타디에닐)코발트; C_pCo)은 O(산소원자)를 가지지 않는다. 따라서 상기 착물이 사용되었을 경우, O가 기본적으로는 막의 내부에 삽입하지 않는다고 생각된다. 그러나 시클로펜타디에닐계 코발트 착물은 분해온도가 높다. 따라서 C(탄소원자)가 막의 내부에 삽입되는 것이 우려된다. 비스(시클로펜타디에닐)철(C_pFe)을 원료로서 사용했을 경우에도 마찬가지이다.
- [0009] Co 착물(O(산소원자)를 가지지 않는다)이나 Fe 착물(O(산소원자)를 가지지 않는다)로서, (N,N'-디이소프로필프로피온아미디네이트)코발트{Co[i-C₃H₇NC(C₂H₅)N-i-C₃H₇]₂}가 제안되어 있다. 또 (N,N'-디이소프로필프로피온아미디네이트)철{Fe[i-C₃H₇NC(C₂H₅)N-i-C₃H₇]₂}이 제안되어 있다. 상기 제안의 착물을 사용해서 CVD법(또는 ALD법)에 의한 성막이 이루어지면, 고순도인 Co막이나 Fe막이 형성된다. 상기 (N,N'-디이소프로필프로피온아미디네이트)코발트는 고체(융점이 약 38℃)이다. 상기 (N,N'-디이소프로필프로피온아미디네이트)철은 고체(융점이 약 33℃)이다. 실온에서 고체인 상기 화합물은 가열 용해되면, 그 증기는 성막반응실로 수송된다. 이때에 배관(증기수송용의 배관)도 가열될 필요가 있다. 배관이 가열되지 않을 경우, 배관내에 상기 화합물이 고화·퇴적해버린다. 그러면 배관이 폐색(閉塞)되어버린다. 상기와 같은 융점(33℃, 38℃)의 경우, 연구실 레벨(소규모)에서의 성막으로는 거의 문제가 일어나지 않는다. 그러나 공장에서의 양산 레벨에서는 문제가 커지게 된다. 예를 들면 상기 배관에 차가워진 곳이 있는 것 만으로, 그 곳에서는 고화, 폐색이 일어난다. 제조라인이 스톱된다. 양산 레벨에서는 일련의 공정을 거치고 있기 때문에, 많은 웨이퍼가 쓸모 없어진다. 손실은 커지게 된다. 최근의 반도체양산 공장에서는, 원료화합물은 대량으로 반응실에 반송(搬送)된다. 다이렉트·리퀴드·인젝션이라고 하는 시스템이 채용되어 있다. 이 방법에서는, 원료가 기화실에 액체로서 직접 반송된다. 상기 기화실에서 기화한 화합물(가스)은 성막반응실로 보내진다. 이 경우에 당연히 실온에서 액체일 필요가 있다. 상기 고체(융점(38℃, 33℃))의 경우, 가열하면 액체가 된다. 그러나 열에너지가 필요하게 된다. 또한 배관내의 고화, 폐색도 우려된다.
- [0010] 또한 반도체공장 대상으로는 고순도품(高純度品)이 필요하다. 고순도품을 얻기 위해서는 증류(蒸溜)가 불가결하다. 실온에서 고체의 화합물을 증류하는 경우에, 기체가 냉각부(콘덴서(condenser))에 의하여 고화한다. 이 때문에 증류조작이 성가시다. 냉각의 온도를 융점 이상으로 함으로써 고화를 방지하는 것은 가능하다. 그러나 온도관리가 힘들다. 또한 열에너지의 손실도 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 국제공개 WO2013/051670A1
(특허문헌 0002) 일본국 공개특허공보 특개2016-172894
(특허문헌 0003) 국제공개 WO2004/046417A1
(특허문헌 0004) 일본국 공개특허공보 특개2011-63848

비특허문헌

- [0013] (비특허문헌 0001) Zhengwen Li, Don Kuen Lee, Michael Coulter, Leonard N. J. Rodriguez and Roy G. Gordon, Dalton Trans., 2008, 2592-2597)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 상기 배경기술의 란에서 설명한 바와 같이, 증류가 가능한 액체(25℃(1기압)하에서 액체)의 금속착물(상기 금속 M=C o, F e)이 요구되고 있다. 현재에는, 금속 M(M=C o, F e)을 얻는 수 있는 증류 가능한 액체(25℃(1기압)하에서 액체)이고 또한 이성체가 존재하지 않는 금속착물(상기 금속 M=C o, F e)은 제안되어 있지 않다.
- [0015] 따라서 본 발명은 상기 과제를 해결하는 것이다. 예를 들면 고품질의 M(M=C o, F e)재(材)(예를 들면 막)를 간단하게 제공할 수 있는 기술을 제공하는 것이다. 예를 들면 액체(25℃(1기압)하에서 액체)이고 또한 이성체가 존재하지 않는 C o 착물을 제공하는 것이다. 예를 들면 액체(25℃(1기압)하에서 액체)이고 또한 이성체가 존재하지 않는 F e 착물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기의 과제를 해결하기 위한 검토가 예의 추진되어 왔다.
- [0018] 그 결과, C o [i-C₃H₇NC(n-C₃H₇)N-i-C₃H₇]₂, C o [i-C₃H₇NC(i-C₃H₇)N-i-C₃H₇]₂, F e [i-C₃H₇NC(n-C₃H₇)N-i-C₃H₇]₂는, 액체(25℃(1기압)하에서 액체)인 것을 알았다. 상기 화합물은, 증류조작에 의하여 고순도품이 얻어졌다. 상기 화합물이 사용되었을 경우, CVD법(또는 ALD법)에 의하여 고품질의 막이 얻어지는 것을 이해할 수 있다.
- [0019] 상기 지견에 의거하여 본 발명이 달성되었다.
- [0020] 본 발명은,
- [0021] 25℃(1기압)하에서 액체인 M[i-C₃H₇NC(R)N-i-C₃H₇]₂(단, M=C o 또는 F e. R은 n-C₃H₇ 또는 i-C₃H₇)로 나타내지는 화합물을 제안한다. 단, [비스(N,N'-디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)철]은 제외한다.
- [0022] 예를 들면 25℃(1기압)하에서 액체인 C o [i-C₃H₇NC(n-C₃H₇)N-i-C₃H₇]₂를 제안한다.
- [0023] 예를 들면 25℃(1기압)하에서 액체인 C o [i-C₃H₇NC(i-C₃H₇)N-i-C₃H₇]₂를 제안한다.

- [0024] 예를 들면 25℃(1기압)하에서 액체인 $\text{Fe}[\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NC}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{N-i-C}_3\text{H}_7]_2$ 를 제안한다.
- [0025] 상기 화합물은 신규화합물이다.
- [0026] 상기 화합물은 구조이성체가 없다.
- [0027] 상기 화합물의 관능기는 부제탄소원자(不齊炭素原子)를 가지지 않는다.
- [0028] 상기 화합물은 광학이성체가 없다.
- [0029] 상기 화합물은 증기압(100℃)이 0.35 Torr 이상이다.
- [0030] 본 발명은,
- [0031] $\text{M}(\text{M}=\text{Co}, \text{Fe})$ 의 군중에서 선택되는 1종 또는 2종)계 재(材)를 형성하기 위한 재료로서,
- [0032] $\text{M}[\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NC}(\text{R})\text{N-i-C}_3\text{H}_7]_2$ (단, $\text{M}=\text{Co}$ 또는 Fe . R 은 $\text{n-C}_3\text{H}_7$ 또는 $\text{i-C}_3\text{H}_7$)로 나타내지는 화합물을 구비한다. 단, [비스(N, N' - 디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)철]은 제외.
- [0033] 의 형성재료를 제안한다.
- [0034] 본 발명은,
- [0035] $\text{M}(\text{M}=\text{Co}, \text{Fe})$ 의 군중에서 선택되는 1종 또는 2종)계 재가 형성되는 방법으로서,
- [0036] $\text{M}[\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NC}(\text{R})\text{N-i-C}_3\text{H}_7]_2$ (단, $\text{M}=\text{Co}$ 또는 Fe . R 은 $\text{n-C}_3\text{H}_7$ 또는 $\text{i-C}_3\text{H}_7$)로 나타내지는 화합물이 실(室)로 수송되고, 상기 실에 수송된 상기 화합물이 분해되어 기판상에 M 계 재가 형성되는 방법을 제안한다. 단, [비스(N, N' - 디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)철]은 제외한다.

발명의 효과

- [0038] 상기 화합물은 액체(25℃(1기압)하에서 액체)이다.
- [0039] 상기 화합물은 액체이기 때문에, 간단한 증류조작으로 고순도품이 얻어졌다.
- [0040] 상기 화합물은 기화하기 쉽다(증기압이 높다). 상기 화합물의 가스 수송은 안정하다. 따라서 CVD법(또는 ALD법)에 의하여 고품질의 재(예를 들면 막)가 저렴한 비용으로 얻어졌다. 성막효율이 좋다. 예를 들면 고품질의 금속 $\text{M}(\text{M}=\text{Co}, \text{Fe})$ 막이 효율적으로 형성되었다. 또는 고품질의 $\text{M}(\text{M}=\text{Co}, \text{Fe})$ 합금막이 효율적으로 형성되었다.
- [0041] 상기 화합물은 O(산소원자)를 가지고 있지 않다. 따라서 형성된 막에 O가 포함되어 있지 않다(실질적으로 포함되어 있지 않다). 형성된 막에 O가 포함되게 되어도, O함유량은 적다.

도면의 간단한 설명

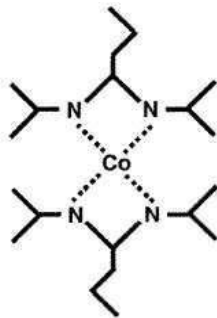
- [0043] 도1은 CVD장치의 개략도이다.
- 도2는 CVD장치의 개략도이다.
- 도3은 증기압선도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 제1의 본 발명은 신규화합물이다. 상기 화합물은 $\text{M}[\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NC}(\text{R})\text{N-i-C}_3\text{H}_7]_2$ ($\text{M}=\text{Co}$ 또는 Fe . R 은 $\text{n-C}_3\text{H}_7$ 또는 $\text{i-C}_3\text{H}_7$)이다. 단, [비스(N, N' - 디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)철]은 제외한다. 상기 화합물은 하기의 [식1], [식2], [식3]으로 나타내진다. 예를 들면 $\text{Co}[\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NC}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{N-i-C}_3\text{H}_7]_2$ (비스(N, N' - 디이소프로필부탄아미디네이트)코발트)이다. 예를 들면 $\text{Co}[\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NC}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{N-i-C}_3\text{H}_7]_2$ (비스(N, N' - 디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)코발트)이다. 예를 들면 F

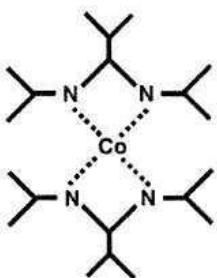
e $[i-C_3H_7NC(n-C_3H_7)N-i-C_3H_7]_2$ (비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철이다. 상기 화합물(착물)은 액체(25℃(1기압)하에서 액체)이다. 따라서 증류조작에 의하여 상기 화합물의 고순도품이 간단하게 얻어졌다. 상기 화합물은 구조이성체가 없다. 상기 화합물의 관능기는 부제탄소원자를 가지지 않는다. 상기 화합물은 광학이성체가 없다. 이성체의 부존재가 중요한 점은 다음과 같다. 최근의 반도체분야에서는 미세화·복잡화가 진행되고 있다. 예를 들면 미세한 구멍 또는 홈(개구부의 구멍지름이 몇십nm. 깊이가 개구부의 구멍지름의 10~200배, 또는 200배 이상)에 대하여, 성막이 이루어질 경우가 있다. 이러한 성막의 경우에는 ALD법이 불가결하다고 말해지고 있다. 이러한 경우, 성막원료분자가 기체 종단기(終端基)(예를 들면 -OH기, -NH₂기)에 화학흡착할 필요가 있다. 이 화학흡착에는, 원료분자의 방향이나 배열이 질서 바른 것이 바람직하다. 상기 원료분자가 좌우 비대칭일 경우, 광학활성(광학이성체)인 경우에는 질서 바른 배열의 화학흡착이 곤란했다. 이러한 상태에서 성막된 막은, 치밀함이 떨어지고 비저항이 높아져버린다. 따라서 이성체가 없는 것이 바람직하다. 이성체가 없는 경우에는 정제가 간단하다. 후술하는 참고예에서 나타내는 화합물은, 이성체가 존재한다. 따라서 성막원료로서는 바람직하지 못했다. 단리(單離)(분리·정제)가 극히 곤란(현시점에서는 불가능)하다. 상기 본 발명의 화합물은 증기압이 높다. 예를 들면 증기압(100℃)이 0.35Torr 이상이다. 0.4Torr 이상이다. 0.47~0.55Torr 이다. $Co[i-C_3H_7NC(n-C_3H_7)N-i-C_3H_7]_2$ 의 증기압(100℃)은 0.53Torr 이었다. $Co[i-C_3H_7NC(i-C_3H_7)N-i-C_3H_7]_2$ 의 증기압(100℃)은 0.47Torr 이었다. $Fe[i-C_3H_7NC(n-C_3H_7)N-i-C_3H_7]_2$ 의 증기압(100℃)은 0.55Torr 이었다. 상기 증기압의 측정에는 기체포화법이 사용되었다. CVD 또는 ALD에 의한 성막이 용이했다.

[0045] [식1]



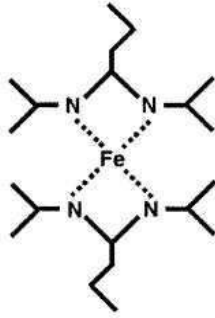
[0046]

[0047] [식2]



[0048]

[0049] [식3]



[0050]

[0051] 제2의 본 발명은 형성재료이다. $M(M=Co, Fe)$ 의 군중에서 선택되는 1종 또는 2종)계 재를 형성하기 위한 재료이다. 상기 M 계 재는, 예를 들면 Co 계 막이다. 예를 들면 Co 금속막이다. 예를 들면 Co 합금막이다. 예를 들면 CoX (X 는 비금속원소(예를 들면 N, B 등(특히, O 이외의 원소)) 또는 반도체원소)막이다. 예를 들면 Fe 계 막이다. 예를 들면 Fe 금속막이다. 예를 들면 $FeCo$ 계 합금막이다. 예를 들면 Fe 합금막이다. 예를 들면 FeX (X 는 비금속원소(예를 들면 N, B 등(특히, O 이외의 원소)) 또는 반도체원소)막이다. 예를 들면 $FeCoX$ (X 는 비금속원소(예를 들면 N, B 등(특히, O 이외의 원소)) 또는 반도체원소)막이다. 상기 재는 막에 한정되지 않는다. 막의 개념보다 두꺼운 것이더라도 좋다. 상기 재료는 상기 화합물(착물: $Co[i-C_3H_7NC(n-C_3H_7)N-i-C_3H_7]_2$, $Co[i-C_3H_7NC(i-C_3H_7)N-i-C_3H_7]_2$, $Fe[i-C_3H_7NC(n-C_3H_7)N-i-C_3H_7]_2$ 의 군중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상)을 구비한다. 상기 재료는, 예를 들면 용매중에 녹아 있는 상기 화합물이다. 상기 화합물이 사용되었을 경우, CVD법(또는 ALD법)에 의하여 고품질의 막이 효율적으로 얻어졌다.

[0052] 제3의 본 발명은 방법이다. 상기 방법은 형성방법이다. 상기 방법은, 상기 화합물(착물: $Co[i-C_3H_7NC(n-C_3H_7)N-i-C_3H_7]_2$, $Co[i-C_3H_7NC(i-C_3H_7)N-i-C_3H_7]_2$, $Fe[i-C_3H_7NC(n-C_3H_7)N-i-C_3H_7]_2$ 의 군중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상)이 실에 수송되고, 상기 수송된 상기 화합물(착물)이 분해되어 기판상에 상기 M 계 재가 형성되는 방법이다. 상기 방법은, 예를 들면 상기 화합물(착물)이 실에 수송되는 공정을 구비한다. 상기 방법은, 상기 실에 수송된 상기 화합물(착물)의 분해에 의해 기판상에 상기 M 계 재가 형성되는 공정을 구비한다. 상기 방법은, 예를 들면 CVD법이 채용된다. 또는 예를 들면 ALD법이 채용된다. 상기 실은, 예를 들면 성막실(분해실 또는 반응실이라고도 불린다)이다.

[0053] 상기한 바와 같이 하여 얻어진 상기 M 계 재(예를 들면 막)는, O, C (불순물성분)량이 극히 적은 것이었다. 즉 순도가 높았다.

[0054] 성막과정에 있어서는 지장이 생기기 어려운 것이었다. 예를 들면 상기 화합물(원료($x(g)$))의 기화·분해에 의하여 성막이 이루어졌다. 상기 원료의 $0.7x(g)$ 가 소비된 후에 성막작업이 정지되었다. 원료 용기와 성막실을 연결하는 배관의 내부를 관찰하였다. 상기 배관의 내부의 폐색(상기 원료의 고화에 의한 폐색)은 확인되지 않았다.

[0055] 이하, 구체적인 실시예를 들 수 있다. 단, 본 발명은 이하의 실시예에만 한정되지는 않는다. 본 발명의 특징이 크게 손상되지 않는 한, 각종 변형예나 응용예도 본 발명에 포함된다.

[0056] [실시예1]

[0057] [비스(N, N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트]

[0058] 반응은 불활성가스 분위기하에서 이루어졌다. $0.285mol$ 의 N, N' -디이소프로필카르보디이미드가, $0.284mol$ 의 노르말프로필리튬을 함유하는 디에틸에테르 용액 $280ml$ 에, 천천히 적하되었다. 이후에 실온에서 4시간의 교반이 이루어졌다. 이 반응혼합액이, $0.142mol$ 의 염화코발트($CoCl_2$)가 $100ml$ 의 테트라하이드로퓨란에 현탁된 용액에, 서서히 적하되었다. 이후에 24시간의 교반이 이루어졌다. 용매 유거(溜去; 증류하여 제거)후에 $500ml$ 의 노르말헥산이 가해졌다. 불용물이 여과되었다. 용매유거후에 감압(0.1 torr)증류가 이루어졌다. 비스(N, N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트가 수율 89%로 얻어졌다.

- [0059] 얻어진 300g의 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트의 감압증류 정제가 이루어졌다. 기화한 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트(증기)는, 공랭관(空冷管)을 지나는 사이에 액화하여 수용기(受容器)에 포집되었다. 이때에 공랭관은 특별한 냉각도 가열도 없이 실온인채로 방랭(放冷)되어 있었다. 98%의 회수율이었다.
- [0060] 상기 정제품(비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트)이, 냉각에 의하여 결정화했다. 결정화한 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트가 서서히 따뜻해졌다. 15℃~16℃에서 용해했다. 상기 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트는 액체(25℃(1기압)의 조건하)이었다. 유회전식(油回轉式) 진공펌프에 의한 감압증류에 있어서, 비등점은 102℃이었다.
- [0061] 상기 정제품의 순도는 높았다. 금속불순물분석(ICP-MS)에 의한 분석값(단위는 wt. ppm)은 다음과 같다. 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
- [0062] 도1의 성막장치를 사용하여 성막작업이 이루어졌다. 도1은 성막장치의 개략도이다. 도1중에서 1은 원료용기이다. 2는 기관가열기(기관을 지지해서 가열)이다. 3은 성막챔버(분해반응로)이다. 4는 기관이다. 5는 유량제어기이다. 6은 샤워헤드이다. 7은 캐리어 가스(Ar 또는 N₂ 등 불활성가스)이다. 10은 성막시에 성막챔버(3)내에 유입되는 첨가가스(예를 들면 Ar, N₂ 등의 불활성가스 및 H₂, NH₃ 등의 환원성가스)이다.
- [0063] 상기 정제품(비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트)이 원료용기(1)내에 넣어졌다. 원료용기(1)에 부착된 히터(도면에는 나타내지 않는다)에 의하여 원료용기(1)가 90℃로 가열되었다. 질소가스(캐리어가스)가 20ml/분의 비율로 공급되어 버블링(bubbling)이 이루어졌다. 이에 따라 상기 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트가 질소가스와 함께 성막챔버(3)내로 유도되었다. 소정량의 첨가가스(Ar 가스 40sccm, NH₃가스 20sccm, H₂가스 80sccm)(10)가 성막챔버(3)내에 공급되었다. 성막챔버(3)의 벽, 샤워헤드(6) 및 원료용기(1)로부터 샤워헤드(6)까지의 배관은, 가온(100℃)되어 있다. 펌프(도면에는 나타내지 않는다)에 의하여 성막챔버(3)내는 진공으로 배기되었다. 성막챔버(3)와 펌프와의 사이에 설치된 압력조정밸브(도면에는 나타내지 않는다)에 의하여 성막챔버(3)내는 원하는 압력(예를 들면 1kPa)으로 조정되어 있다. 기관(4)은 기관가열기(2)에 의하여 가열(280℃)되어 있다. 10분 후에 기관(4)위에 막(금속Co박막)이 형성되었다.
- [0064] 상기한 바와 같이 하여 형성된 막은 면내균일성이 우수했다. 상기 막이 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)에 의하여 조사되었다. 막중의 C량은 4at%이하이었다. 막중의 O량은 1at%이하이었다. 막중의 N량은 0.4at%이하이었다. 막의 비저항은 19μΩcm이었다.
- [0065] 도1의 장치를 사용하여 성막작업이 이루어졌다. 상기 정제품(비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트)이 원료용기(1)내에 넣어졌다. 원료용기(1)에 부착된 히터에 의하여 원료용기(1)가 90℃로 가열되었다. 질소가스(캐리어가스)가 20ml/분의 비율로 공급되어 버블링이 이루어졌다. 이에 따라 5초간에 걸쳐서 상기 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트가 질소가스와 함께 성막챔버(3)내로 유도되었다. 펌프에 의하여 12초간에 걸쳐서 성막챔버(3)내가 배기되었다. 소정량의 첨가가스(Ar 가스 40sccm, NH₃가스 20sccm, H₂가스 80sccm)(10)가 성막챔버(3)내에 5초간에 걸쳐서 공급되었다. 펌프에 의하여 12초간에 걸쳐 성막챔버(3)내가 배기되었다. 다시, 상기 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트가, 질소가스와 함께 성막챔버(3)내에, 5초간에 걸쳐, 유도되었다. 이 사이클이 100회 반복되었다. 성막챔버(3)의 벽, 샤워헤드(6) 및 원료용기(1)로부터 샤워헤드(6)까지의 배관은, 가온(100℃)되어 있다. 기관가열기(2)에 의하여 기관(4)은 가열(150~200℃)되어 있다. 기관(4)위에 막(금속Co박막)이 형성되었다.
- [0066] 상기한 바와 같이 하여 형성된 막은 구멍(개구부 구멍지름 100nm, 깊이 1μm)의 내벽에 균일하게 이루어져 있었다. 단차피복성이 우수했다. 상기 막이 XPS에 의하여 조사되었다. 막중의 C량은 2at%이하이었다. 막중의 O량은 1at%이하이었다. 막중의 N량은 0.2at%이하이었다. 평탄부에 있어서의 막의 비저항은 20μΩcm이었다.
- [0067] 도2의 성막장치를 사용하여 성막작업이 이루어졌다. 도2는 성막장치의 개략도이다. 도2중에서 1은 원료용기이다. 2는 기관가열기이다. 3은 성막챔버(분해반응로)이다. 4는 기관이다. 6은 샤워헤드이다. 8

은 기화기이다. 9는 원료압송용 가스(예를 들면 He , Ar , N_2 등의 불활성가스. 원료용기(1)로부터 기화기(8)에 원료를 압송)이다. 10은, 성막시에 성막챔버(3)내에 유입되는 첨가가스(예를 들면 Ar , N_2 등의 불활성가스 및 H_2 , NH_3 등의 환원성 가스)이다. 11은 원료압송용 가스(9)의 압력제어기이다. 12는 액체 유량제어기(기화기(8)에 대한 원료액체의 압송유량을 제어)이다.

[0068] 도2의 장치를 사용하여 성막작업이 이루어졌다. 상기 정제품(비스(N, N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트)이 원료용기(1)내에 넣어졌다. 원료압송용 가스(9)로서 N_2 가스가 사용되었다. 상기 압력제어기(11)에 의하여 0.1MPa로 조정되었다. 액체유량제어기(12)에 의하여 상기 비스(N, N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트가 압송(압송량은 0.1mg/min으로 조정)되었다. 상기 비스(N, N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트가 기화기(8)에 보내졌다. 상기 비스(N, N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트가 지나는 배관은 실온 그대로이다. 기화기(8)로 보내진 비스(N, N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트는, 50sccm의 Ar 가스(캐리어 가스)와 함께 성막챔버(3)내로 유도되었다. 소정량의 첨가가스(Ar 가스 40sccm, NH_3 가스 20sccm, H_2 가스 80sccm)(10)도 성막챔버(3)내로 공급되었다. 성막챔버(3)의 벽, 샤워헤드(6) 및 원료용기(1)로부터 샤워헤드(6)까지의 배관은, 가온(100℃)되어 있다. 펌프(도면에는 나타내지 않는다)에 의하여 성막챔버(3)내는 진공으로 배기되었다. 압력조정밸브(도면에는 나타내지 않는다. 성막챔버(3)와 펌프와의 사이)에 의하여 원하는 압력(예를 들면 1kPa)으로 조정되어 있다. 기관(4)은 기관가열기(2)에 의해 가열(290℃)되어 있다. 기관(4)위에 막(금속Co박막)이 형성되었다.

[0069] 상기한 바와 같이 하여 형성된 막은 면내균일성이 우수했다. 상기 막이 XPS에 의하여 조사되었다. 막중의 C량은 3at%이하이었다. 막중의 O량은 1at%이하이었다. 막중의 N량은 0.4at%이하이었다. 막의 비저항은 19 $\mu\Omega\text{cm}$ 이었다.

[0070] [실시예2]

[0071] [비스(N, N' -디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)코발트]

[0072] 반응은 불활성가스 분위기하에서 이루어졌다. 0.21mol의 N, N' -디이소프로필카르보디이미드가, 0.21mol의 이소프로필리튬을 함유하는 펜탄 용액 300ml에, 천천히 적하되었다. 이후에 실온에서 4시간의 교반이 이루어졌다. 이 반응혼합액이, 0.1mol의 염화코발트(CoCl_2)가 200ml의 테트라하이드로퓨란에 현탁된 용액에, 서서히 적하되었다. 이후에 24시간의 교반이 이루어졌다. 용매유거후에 500ml의 노르말헥산이 가하여졌다. 불용물이 여과되었다. 용매유거후에 감압(0.1torr)증류가 이루어졌다. 비스(N, N' -디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)코발트가 수율 70%로 얻어졌다.

[0073] 얻어진 300g의 비스(N, N' -디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)코발트의 감압증류 정제가 이루어졌다. 휘발한 비스(N, N' -디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)코발트는, 공랭관을 지나는 사이에 액화하여 수용기에 포집되었다. 이때에 공랭관은 특별한 냉각도 가열도 없이 실온인채로 방랭되어 있었다. 95%의 회수율이었다.

[0074] 상기 정제품(비스(N, N' -디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)코발트)이, 냉각에 의하여 결정화했다. 결정화한 비스(N, N' -디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)코발트가 서서히 따뜻해졌다. 11℃~12℃에서 용해했다. 상기 비스(N, N' -디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)코발트는 액체(25℃로 1기압의 조건하)이었다. 유희전식 진공펌프에 의한 감압증류에 있어서, 비등점은 110℃이었다.

[0075] 상기 정제품의 순도는 높았다. 금속불순물분석(ICP-MS)에 의한 분석값(단위는 wt. ppm)은 다음과 같았다. $\text{Na}<0.1$, $\text{Mg}<0.1$, $\text{Fe}=0.4$, $\text{Zn}=0.3$, $\text{Ti}<0.1$, $\text{Cu}=0.1$, $\text{Cd}<0.1$, $\text{Mn}<0.1$, $\text{Ni}=1.1$, $\text{Pb}<0.1$

[0076] 도1의 성막장치를 사용하여 실시예1과 같이 성막작업이 이루어졌다. 상기 정제품(비스(N, N' -디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)코발트)이 원료용기(1)내에 넣어졌다. 원료용기(1)에 부착된 히터에 의하여 원료용기(1)가 90℃로 가열되었다. 질소가스(캐리어 가스)가 20ml/분의 비율로 공급되어 버블링이 이루어졌다. 이에 따라 상기 비스(N, N' -디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)코발트가 질소가스와 함께 성막챔버(3)내로 유도되었다. 소정량의 첨가가스(Ar 가스 40sccm, NH_3 가스 20sccm, H_2 가스 80sccm)(10)가 성막챔버(3)내에 공급되었다. 성막챔버(3)의 벽, 샤워헤드(6) 및 원료용기(1)로부터

샤워헤드(6)까지의 배관은, 가온되어 있다. 펌프에 의하여 성막챔버(3)내는 진공으로 배기되었다. 성막챔버(3)와 펌프와의 사이에 설치된 압력조정밸브에 의하여 성막챔버(3)내는 원하는 압력(예를 들면 1 k P a)으로 조정되어 있다. 기관(4)은 가열되어 있다. 기관(4)위에 막(금속 C o 박막)이 형성되었다.

[0077] 상기한 바와 같이 하여 형성된 막은 면내균일성이 우수했다. 상기 막이 X P S에 의하여 조사되었다. 막중의 C량은 4 a t %이하이었다. 막중의 O량은 1 a t %이하이었다. 막중의 N량은 0.4 a t %이하이었다. 막의 비저항은 20 $\mu \Omega$ cm이었다.

[0078] 본 실시예2의 비스(N,N' -디이소프로필-2-메틸프로피온아미디네이트)코발트와, 상기 실시예1의 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트를 대비하면, 다음과 같다. 상기 실시예1의 화합물의 비등점 (102℃/유회전식 진공펌프에 의한 감압증류에 있어서)에 비하여, 본 실시예2의 화합물의 비등점 (110℃/유회전식 진공펌프에 의한 감압증류에 있어서)은 높다. 같은 온도의 경우, 상기 실시예1의 화합물의 증기압에 비하여 본 실시예2의 화합물의 증기압은 낮다. 이것은, 성막에 있어서 상기 실시예1의 화합물이 바람직한 것을 의미한다. 상기 실시예1의 화합물의 합성에 있어서의 수율(89%)에 비하여, 본 실시예2의 화합물의 합성에 있어서의 수율(70%)이 낮다. 본 실시예2의 화합물의 합성에 사용하는 시약 「이소프로필리튬」은 고가이다. 이것때문에, 상기 실시예1의 화합물쪽이 더 저렴하다. 상기 실시예1의 화합물은 비용면에서도 바람직하다.

[0079] [실시예3]

[0080] [비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철]

[0081] 반응은 불활성가스 분위기하에서 이루어졌다. 0.22mol의 N,N' -디이소프로필카르보디이미드가, 0.21mol의 노르말프로필리튬을 함유하는 디에틸에테르 용액 210ml에, 천천히 적하되었다. 이후에 실온에서 4시간의 교반이 이루어졌다. 이 반응혼합액이, 0.1mol의 염화철(F e C l₂)이 80ml의 테트라하이드로퓨란에 현탁된 용액에, 서서히 적하되었다. 이후에 24시간의 교반이 이루어졌다. 용매유거후에 400ml의 노르말헥산이 가하여졌다. 불용물이 여과되었다. 용매유거후에 감압(0.1 t o r r)증류가 이루어졌다. 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철이 수율 91%로 얻어졌다.

[0082] 얻어진 300g의 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철의 감압증류 정제가 이루어졌다. 기화한 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철(증기)은, 공랭관을 지나는 사이에 액화하여 수용기에 포집되었다. 이때에 공랭관은 특별한 냉각도 가열도 없이 실온인체로 방랭되어 있었다. 97%의 회수율이었다.

[0083] 상기 정제품(비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철)이, 냉각에 의하여 결정화했다. 결정화한 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철이 서서히 따뜻해졌다. 12℃에서 용해했다. 상기 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철은 액체(25℃로 1기압의 조건하)이었다. 유회전식 진공펌프에 의한 감압증류에 있어서, 비등점은 99℃이었다.

[0084] 상기 정제품의 순도는 높았다. 금속불순물분석(I C P-MS)에 의한 분석값(단위는 w t. p p m)은 다음과 같았다. N a<0.1, M g<0.1, Z n=0.3, T i<0.1, C u=0.1, C o=0.4, C d<0.1, M n<0.1, N i=1.1, P b<0.1

[0085] 도1의 장치를 사용하여 성막작업이 이루어졌다. 상기 정제품(비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철)이 원료용기(1)내에 넣어졌다. 원료용기(1)에 부착된 히터에 의하여 원료용기(1)가 90℃로 가열되었다. 질소가스(캐리어 가스)가 20ml/분의 비율로 공급되어 버블링이 이루어졌다. 이에 따라 상기 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철이 질소가스와 함께 성막챔버(3)내로 유도되었다. 소정량의 첨가가스(A r 가스 40 s c c m, N H₃가스 20 s c c m, H₂가스 80 s c c m)가 성막챔버(3)내에 공급되었다. 성막챔버(3)의 벽, 샤워헤드(6)및 원료용기(1)로부터 샤워헤드(6)까지의 배관은, 가온(100℃)되어 있다. 펌프에 의하여 성막챔버(3)내는 진공으로 배기되었다. 압력조정밸브에 의하여 성막챔버(3)내는 원하는 압력(예를 들면 1 k P a)으로 조정되어 있다. 기관(4)은 기관가열기(2)에 의하여 가열(280℃)되어 있다. 10분 후에 기관(4)위에 막(금속 F e 박막)이 형성되었다.

[0086] 상기한 바와 같이 하여 형성된 막은 면내균일성이 우수했다. 상기 막이 X P S에 의하여 조사되었다. 막중의 C량은 2 a t %이하이었다. 막중의 O량은 1 a t %이하이었다. 막중의 N량은 0.4 a t %이하이었다.

[0087] 도1의 장치를 사용하여 성막작업이 이루어졌다. 상기 정제품(비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철)이 원료용기(1)내에 넣어졌다. 원료용기(1)에 부착된 히터에 의하여 원료용기(1)가 90℃로 가열되었다. 질소가스(캐리어 가스)가 20ml/분의 비율로 공급되어 버블링이 이루어졌다. 이에 따라 5초간에 걸쳐서 상기 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철이 질소가스와 함께 성막챔버(3)내로 유도되었다. 펌프에 의하여 12초간에 걸쳐서 성막챔버(3)내가 배기되었다. 소정량의 첨가가스(Ar 가스 40 s c c m, NH₃가스 20 s c c m, H₂가스 80 s c c m)가 성막챔버(3)내에 5초간에 걸쳐서 공급되었다. 펌프에 의하여 12초간에 걸쳐서 성막챔버(3)내가 배기되었다. 다시, 상기 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철이 질소가스와 함께 성막챔버(3)내에 5초간에 걸쳐서 유도되었다. 이 사이클이 50회 반복되었다. 성막챔버(3)의 벽, 샤워헤드(6)및 원료용기(1)로부터 샤워헤드(6)까지의 배관은, 가온(100℃)되어 있다. 기관가열기(2)에 의하여 기관(4)은 가열(150~200℃)되어 있다. 기관(4)위에 막(금속 Fe 막막)이 형성되었다.

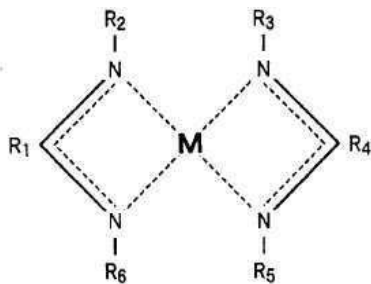
[0088] 상기한 바와 같이 하여 형성된 막은 구멍(개구부 구멍지름 50nm, 깊이 1μm)의 내벽에 균일하게 이루어져 있었다. 단차피복성이 우수했다. 상기 막이 XPS에 의하여 조사되었다. 막중의 C량은 2a t %이하이었다. 막중의 O량은 1a t %이하이었다. 막중의 N량은 0.2a t %이하이었다.

[0089] 도2의 성막장치를 사용하여 성막작업이 이루어졌다. 상기 정제품(비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철)이 원료용기(1)내에 넣어졌다. 원료압송용 가스(9)로서 N₂가스가 사용되었다. 압력제어기(11)에 의하여 0.1MPa로 조정되었다. 액체유량제어기(12)에 의하여 상기 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철이 압송(압송량은 0.1mg/min으로 조정)되었다. 상기 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철이 기화기(8)에 보내졌다. 상기 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철이 지나는 배관은 실온 그대로이다. 기화기(8)에 보내진 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)철은, 50 s c c m의 Ar 가스(캐리어 가스)와 함께 성막챔버(3)내로 유도되었다. 소정량의 첨가가스(Ar 가스 40 s c c m, NH₃가스 20 s c c m, H₂가스 80 s c c m)(10)가 성막챔버(3)내에 공급되었다. 성막챔버(3)의 벽, 샤워헤드(6) 및 원료용기(1)로부터 샤워헤드(6)까지의 배관은, 가온(100℃)되어 있다. 펌프에 의하여 성막챔버(3)내는 진공으로 배기되었다. 압력조정밸브에 의하여 원하는 압력(예를 들면 1kPa)으로 조정되어 있다. 기관(4)은 기관가열기(2)에 의해 가열(290℃)되어 있다. 기관(4)위에 막(금속 Fe 막막)이 형성되었다.

[0090] 상기한 바와 같이 하여 형성된 막은 면내균일성이 우수했다. 상기 막이 XPS에 의하여 조사되었다. 막중의 C량은 4a t %이하이었다. 막중의 O량은 1a t %이하이었다. 막중의 N량은 0.3a t %이하이었다.

[0091] [참고예1(일본국 특허공표 특표2006-511716(WO2004/046417A1))]

[0092] 일본국 특허공표 특표2006-511716은 하기 식으로 나타내지는 화합물을 개시하고 있다.



[0093]

[0094] 단, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆은, 수소, 알킬기, 아릴기, 알케닐기, 알키닐기, 트리알킬실릴기 혹은 플루오로알킬기 또는 다른 비금속원자 혹은 기이다. M은, Co, Fe, Ni, Mn, Ru, Zn, Ti, V, Cr, Eu, Mg, Ca의 군으로부터 선택되는 금속원소이다.

[0095] 일본국 특허공표 특표2006-511716(WO2004/046417A1)에는, 구체적인 예로서 하기의 화합물이 거론되어 있다.

[0096] 코발트비스(N,N'-디이소프로필아세트아미디네이트)([Co(iPr-AMD)₂]): 상기 식에 있어서, M=Co, R₁=R₄=CH₃, R₂=R₃=R₅=R₆=i-Pr: 고체(융점은 72℃). 40℃(50mTorr)에서 승화.

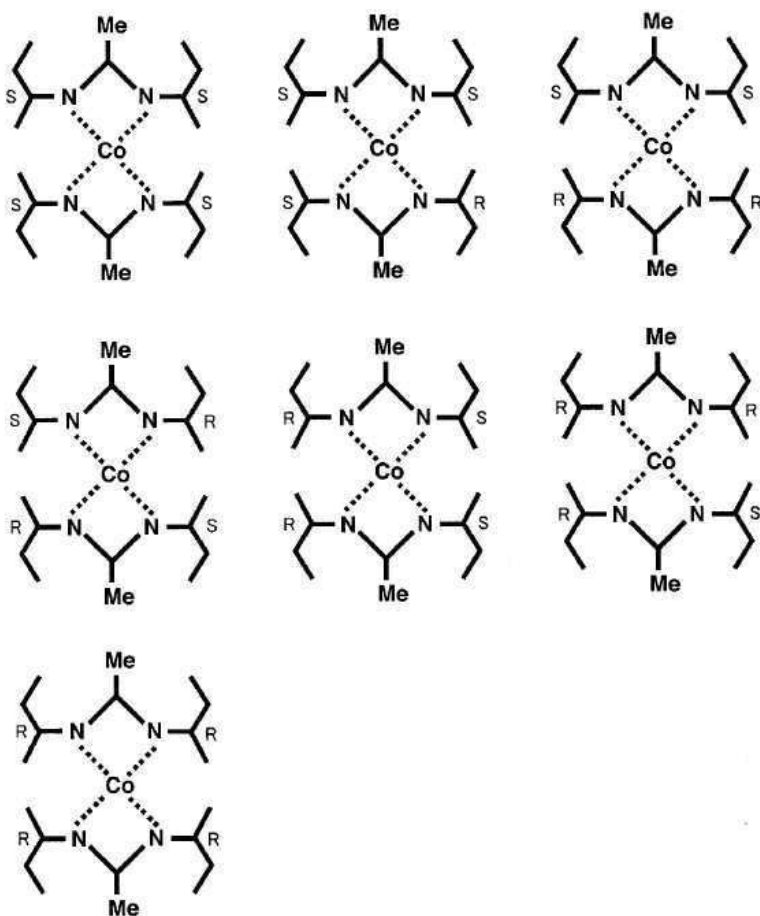
[0097] 코발트비스(N,N'-디-t-부틸아세트아미디네이트)([C o (i B u -AMD)₂]): 상기 식에 있어서, M=C o, R₁=R₄=C H₃, R₂=R₃=R₅=R₆=i-B u: 고체(융점은 90℃). 45℃(50m T o r r)에서 승화.

[0098] 코발트비스(N,N' -디-sec-부틸아세트아미디네이트)([C o (sec-B u -AMD)₂]): 상기 식에 있어서, M=C o, R₁=R₄=C H₃, R₂=R₃=R₅=R₆=sec-B u: 비등점은 55℃(60m T o r r). 한편, 이 화합물이 액체일지 고체일지의 명기(明記)가, 일본국 특허공표 특표2006-511716에는 없다. 즉, 상기 일본국 특허공표 특표2006-511716에는, 「반응혼합물을 하룻밤 교반하고, 이어서 휘발물을 실온하, 진공중에서 제거했다. 당해 고체를 건조 헥산으로 용해하고 여과 하여 진공중, 실온하에서 여과액으로부터 헥산을 제거하였더니, 조수율(粗收率(정제전의 화합물의 수율)) 82%의 코발트비스(N,N'-디-t-부틸아세트아미디네이트)를 얻었다. 이 액체를 증류(60m T o r r 하에서 55℃)에 의해 정제했다.」가 기재되어 있다. 그러나 반응혼합물로부터 헥산 불용물(여기에서는 염화리튬)을 여과에 의해 제거하고, 그 후 헥산을 농축 제거했다. 이것은 조품(粗品)이다. 순수한 것이 아니다. 목적물이 고체이더라도 이 시점(즉, 불순물상태(혼합물의 형태))에서는, 액체의 표기는 충분하게 있을 수 있다. 목적물이 액체인가 고체인가는, 정제후가 아니면 판단할 수 없다. 같은 온도의 경우, 이 화합물의 증기압은, 참고예2(일본 공개특허공보 특개2011-63848)의 화합물(비스(N-터셔리부틸-N' -에틸-프로피온아미디네이트)코발트)보다 낮다. 같은 감압도에 있어서, 코발트비스(N,N' -디-sec-부틸아세트아미디네이트)는, 비스(N-터셔리부틸-N' -에틸-프로피온아미디네이트)코발트보다, 비등점이 15℃도 높다.

[0099] 코발트비스(N,N' -디-sec-부틸아세트아미디네이트)는, 현재의 기술로는 분리를 할 수 없다. 단리가 되지 않는다. 세컨더리부틸기는 부제탄소를 구비한다. S체와 R체가 존재한다. 이 화합물은, 하기에 나타내는 바와 같이, 7종의 이성체가 존재한다. 7종류의 혼합물에서는 결정화가 일어나기 어렵다.

[0100] S : S배치

[0101] R : R배치



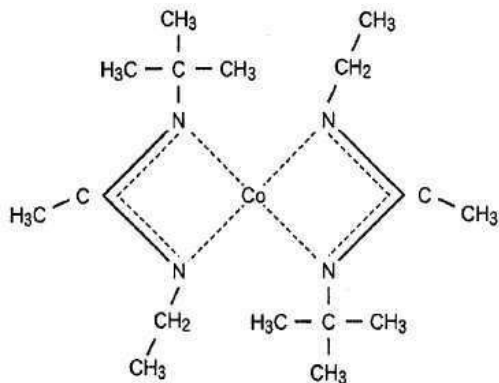
[0102]

[0103] 철비스(N,N'-디-t-부틸아세트아미디네이트)([F e (t B u -AMD)₂]): 상기 식에 있어서, M=F e, R₁=R₄=C

H_3 , $R_2=R_3=R_5=R_6=i-Bu$: 고체(융점은 $107^{\circ}C$). $55^{\circ}C(60mTorr)$ 에서 승화.

- [0104] 철비스(N,N' -디이소프로필아세트아미디네이트)($[Fe(iPr-AMD)_2]_2$): 고체(융점은 $110^{\circ}C$). $70^{\circ}C(50mTorr)$ 에서 승화.
- [0105] 구리(N,N' -디이소프로필아세트아미디네이트)2량체($[Cu(iPr-AMD)]_2$): 고체. $70^{\circ}C(50mTorr)$ 에서 승화.
- [0106] 란탄트리스(N,N' -디이소프로필아세트아미디네이트)($[La(iPr-AMD)_3]$): 고체. $80^{\circ}C(40mTorr)$ 에서 승화.
- [0107] 란탄트리스(N,N' -디이소프로필-2-*t*-부틸아세트아미디네이트)($[La(iPr-iBuAMD)_3]$): 고체(융점은 $140^{\circ}C$). $120^{\circ}C(50mTorr)$ 에서 승화.
- [0108] 니켈비스(N,N' -디이소프로필아세트아미디네이트)($[Ni(iPr-AMD)_2]$): 고체(융점은 $55^{\circ}C$). $35^{\circ}C(70mTorr)$ 에서 승화.
- [0109] 망간비스(N,N' -디이소프로필아세트아미디네이트)($[Mn(iPr-AMD)_2]_2$): 고체. $65^{\circ}C(50mTorr)$ 에서 승화.
- [0110] 망간비스(N,N' -디-*t*-부틸아세트아미디네이트)($[Mn(iBu-AMD)_2]$): 고체(융점은 $100^{\circ}C$). $55^{\circ}C(60mTorr)$ 에서 승화.
- [0111] 티탄트리스(N,N' -디이소프로필아세트아미디네이트)($[Ti(iPr-AMD)_3]$): 고체. $70^{\circ}C(50mTorr)$ 에서 승화.
- [0112] 바나듐트리스(N,N' -디이소프로필아세트아미디네이트)($[V(iPr-AMD)_3]$): 고체. $70^{\circ}C(45mTorr)$ 에서 승화.
- [0113] 은(N,N' -디-이소프로필아세트아미디네이트)($[Ag(iPr-AMD)]_x(x=2와\ x=3과\ 의\ 1:1의\ 혼합물)$): 고체(융점은 $95^{\circ}C$). $80^{\circ}C(40mTorr)$ 에서 승화.
- [0114] 마그네슘비스(N,N' -디-*t*-부틸아세트아미디네이트)($[Mg(iBu-AMD)_2]$):
- [0115] 리튬 N,N' -디-*sec*-부틸아세트아미디네이트:
- [0116] 구리(I) N,N' -디-*sec*-부틸아세트아미디네이트 2량체($[Cu(sec-Bu-AMD)]_2$): 고체(융점은 $77^{\circ}C$). $55^{\circ}C(50mTorr)$ 에서 승화.
- [0117] 비스무트트리스(N,N' -디-*t*-부틸아세트아미디네이트) 2량체($[Bi(iBu-AMD)_3]_2$): 고체(융점은 $95^{\circ}C$). $70^{\circ}C(80mTorr)$ 에서 승화.
- [0118] 스트론튬비스(N,N' -디-*t*-부틸아세트아미디네이트)($[Sr(iBu-AMD)_2]_n$): 고체. $130^{\circ}C(90mTorr)$ 에서 승화.
- [0119] 루테튬트리스(N,N' -디이소프로필아세트아미디네이트)($[Ru(iPr-AMD)_3]$):
- [0120] [참고예2(일본국 공개특허공보 특개2011-63848)]
- [0121] 일본국 공개특허공보 특개2011-63848호 공보는 하기 화합물을 개시하고 있다.

[0122] 비스(N-터셔리부틸-N' -에틸-프로피온아미디네이트)코발트(I I)(C o(t B u-E t-E t-A M D)₂):

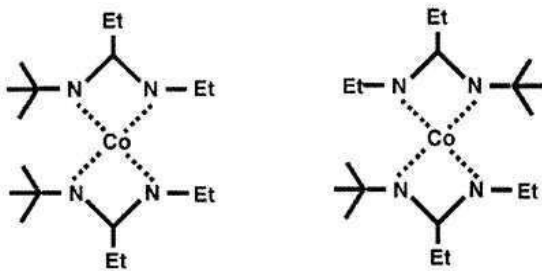


[0123]

[0124] 이 화합물은 액체(25℃(1기압)하)이다.

[0125] 그러나 상기 식으로 나타내지는 화합물은 이성체의 혼합물(하기 참조)이다. 현재로는 분리(단리)·정제할 수 없다. 가령 일방의 이성체만이 추출된다고 하여도, 코발트의 아미디네이트 착물은 리간드를 교환한다. 이 때문에 원래의 혼합물로 되돌아가 버린다. 혼합물이기 때문에 물용점강하에 의하여 겔보기로는 액체로 되어 있는 것 같아 보인다.

[0126] 이 화합물은, 액체이지만 고점도이었다. 이 때문에 상기 실시예와 같은 방법으로는 성막작업이 곤란했다.



[0127]

[0128] 상기 실시예1의 화합물〔비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트〕의 증기압은 0.53T o r r (100℃)인 것에 대해서, 비스(N-터셔리부틸-N' -에틸-프로피온아미디네이트)코발트의 증기압은 0.31T o r r (100℃)이다. 즉, 이 화합물은 증기압이 낮다. 이것은 성막에 있어서 큰 결점이다.

[0129] 참고예1(일본국 특허공표 특표2006-511716)에는 다음의 기재가 있다.

[0130] 「비교예2. 실시예18(이 예에서의 화합물은 코발트비스(N,N' -디이소프로필 아세트)아미디네이트)을 코발트 선구물질만을 사용하고 또한 수소를 사용하지 않고 반복했다. 기관 표면에 석출된 박막은 전혀 관찰되지 않았다.」

[0131] 비스(N-터셔리부틸-N' -에틸-프로피온아미디네이트)코발트가 사용되었을 경우이며, 일본국 특허공표 특표 2006-511716의 비교예2의 경우와 마찬가지로, 수소만이 사용된 경우에는 금속 코발트가 거의 퇴적되지 않았다. 다만, 수소와 암모니아가 병용된 경우에는 금속 코발트가 퇴적되었다. 암모니아만의 경우에는 질화코발트가 혼입되었다. 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트가 사용된 경우에는, 수소와 암모니아의 병용에 의하여 순도가 높은 금속 코발트가 퇴적되었다. 암모니아만이 사용된 경우에도 순도가 높은 금속 코발트가 퇴적되었다. 이것은, 비스(N-터셔리부틸-N' -에틸-프로피온아미디네이트)코발트가 사용되었을 경우에 성막작업의 자유도가 작은 것을 의미한다. 즉, 비스(N,N' -디이소프로필부탄아미디네이트)코발트가 사용되는 쪽이 바람직하다.

[0132] 비스(N,N' -디터셔리부틸-아세트아미디네이트)니켈(I I)(N i(t B u-A M D)₂): 고체(융점은 87℃).

[0133] [참고예3(국제공개 WO2013/051670A1)]

[0134] 국제공개 WO2013/051670A1은 하기 식으로 나타내지는 화합물을 개시하고 있다.

- [0135] 코발트비스(N,N' -디이소프로필프로피온아미디네이트)($Co[i-C_3H_7NC(C_2H_5)N-i-C_3H_7]_2$): 상기 식에 있어서, $M=Co$, $R_1=R_4=C_2H_5$, $R_2=R_3=R_5=R_6=i-Pr$: 고체(융점은 $38^\circ C$).
- [0136] [참고예4(일본국 공개특허공보 특개2016-172894)]
- [0137] 일본국 공개특허공보 특개2016-172894는 하기 식으로 나타내지는 화합물을 개시하고 있다.
- [0138] $[R^1-N-C(R^2)=N-R^3]_2Fe$
- [0139] $[[R^1-N-C(R^2)=N-R^3]_2Fe]_2$
- [0140] (R^2 는 탄소수가 2~6인 알킬기, R^1 , R^3 은 탄소수가 3~6인 알킬기이다. R^1 과 R^3 은 모두 동일해도 좋고 달라도 좋다.)
- [0141] N,N' -디이소프로필프로피온아미디네이트)철($Fe[iso-C_3H_7NC(C_2H_5)N-iso-C_3H_7]_2$): 고체(융점은 약 $33^\circ C$)
- [0142] [비교예1]
- [0143] 도1의 장치를 사용하여 성막작업이 이루어졌다. 상기 참고예2의 화합물($Co(tBu-Et-Et-AMD)_2$)이 원료용기(1)내에 넣어졌다. 원료용기(1)에 부착된 히터에 의하여 원료용기(1)가 $90^\circ C$ 로 가열되었다. 질소가스(캐리어 가스)가 20ml/분의 비율로 공급되어 버블링이 이루어졌다. 이에 따라 5초간에 걸쳐서 상기 $Co(tBu-Et-Et-AMD)_2$ 가 질소가스와 함께 성막챔버(3)내로 유도되었다. 펌프에 의하여 12초간에 걸쳐서 성막챔버(3)내가 배기되었다. 소정량의 첨가가스(Ar 가스 40sccm, NH_3 가스 20sccm, H_2 가스 80sccm)(10)가 성막챔버(3)내에 5초간에 걸쳐서 공급되었다. 펌프에 의하여 12초간에 걸쳐서 성막챔버(3)내가 배기되었다. 다시, 상기 $Co(tBu-Et-Et-AMD)_2$ 가 질소가스와 함께 성막챔버(3)내에 5초간에 걸쳐서 유도되었다. 이 사이클이 100회 반복되었다. 성막챔버(3)의 벽, 샤워헤드(6) 및 원료용기(1)로부터 샤워헤드(6)까지의 배관은, 가온($100^\circ C$)되어 있다. 기관가열기(2)에 의하여 기관(4)은 가열($150\sim 200^\circ C$)되어 있다. 기관(4)위에 막(금속 Co 박막)이 형성되었다.
- [0144] 상기한 바와 같이 하여 형성된 평탄부에 있어서의 막의 비저항은 $60\mu\Omega cm$ 이었다.
- [0145] [비교예2]
- [0146] 상기 참고예1의 화합물($[Co(sec-Bu-AMD)_2]$)이 사용되고, 상기 비교예1에 준해서 이루어졌다.
- [0147] 이렇게 하여 형성된 평탄부에 있어서의 막의 비저항은 $75\mu\Omega cm$ 이었다.

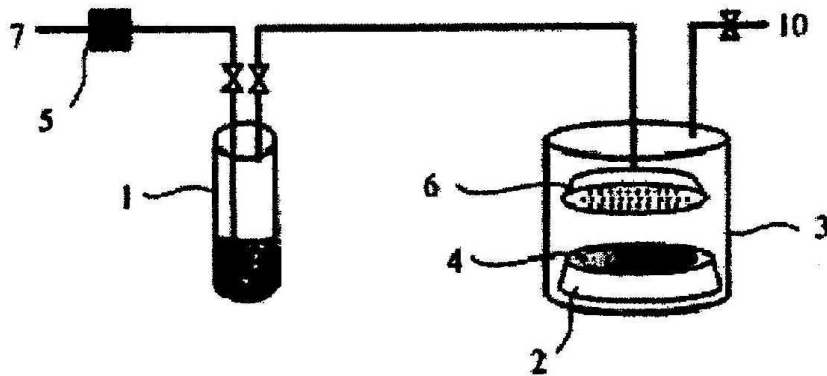
부호의 설명

- [0149]
- 1 원료용기
 - 2 기관가열기
 - 3 성막챔버
 - 4 기관
 - 5 유량제어기
 - 6 샤워헤드
 - 7 캐리어 가스
 - 8 기화기

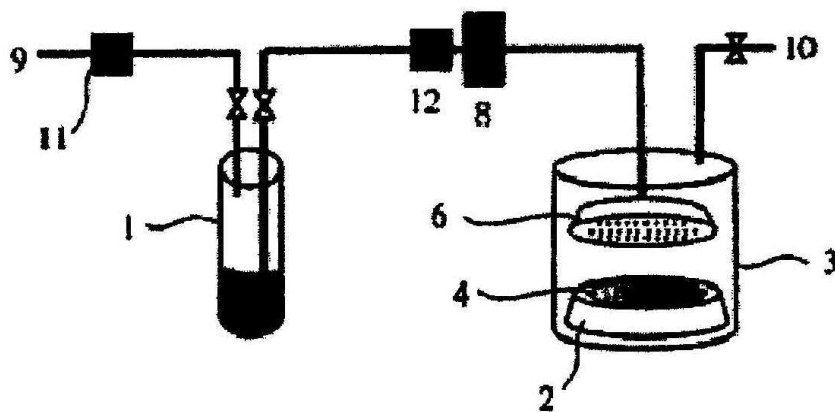
- 9 원료압송용 가스
- 10 성막시 첨가가스
- 11 원료압송용 가스 압력제어기
- 12 액체유량제어기

도면

도면1



도면2



도면3

