

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5825169号
(P5825169)

(45) 発行日 平成27年12月2日(2015.12.2)

(24) 登録日 平成27年10月23日(2015.10.23)

(51) Int. Cl. F I
C 2 3 C 16/18 (2006.01) C 2 3 C 16/18
H O 1 L 21/285 (2006.01) H O 1 L 21/285 C
C O 7 F 15/06 (2006.01) C O 7 F 15/06

請求項の数 2 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2012-71106 (P2012-71106)	(73) 特許権者	000000206 宇部興産株式会社
(22) 出願日	平成24年3月27日 (2012. 3. 27)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(65) 公開番号	特開2013-204048 (P2013-204048A)	(72) 発明者	白井 昌志 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会
(43) 公開日	平成25年10月7日 (2013. 10. 7)		社内
審査請求日	平成27年1月28日 (2015. 1. 28)	(72) 発明者	二瓶 央 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会
			社内
		審査官	村岡 一磨

最終頁に続く

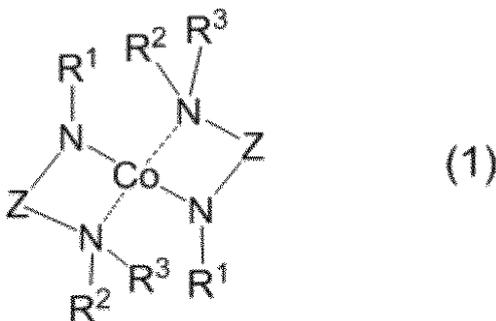
(54) 【発明の名称】 コバルト含有薄膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

部分的に水素化された縮合多環炭化水素の存在下、一般式(1)

【化1】



(式中、R¹は炭素原子数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R²及びR³は同一又は異なっていても良く、炭素原子数1~3の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。なお、R²及びR³は互いに結合して環を形成しても良い。Zは炭素原子数1~5の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)

で示されるビス(アミドアミノアルカン)コバルト化合物を、コバルト供給源として用いることを特徴とする、化学気相蒸着法によるコバルト含有薄膜の製造方法。

【請求項2】

部分的に水素化された縮合多環炭化水素が、インダン、テトラリン、フルオレン又はアセトナフテンである請求項1記載のコバルト含有薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なコバルト化合物を用いて、化学気相蒸着法（Chemical Vapor Deposition法；以下、CVD法と称する）により、成膜対象物上にコバルト含有薄膜を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体や電子部品等の分野の材料として、コバルト含有薄膜に関しても多くの研究・開発がなされている。これまでに提案されてきた薄膜製造用コバルト化合物としては、例えば、ビス（アセチルアセトナト）コバルト（例えば、非特許文献1参照）、ビス（ジピバロイルメタナト）コバルト（例えば、非特許文献4参照）、オクタカルボニルジコバルト（例えば、非特許文献2及び特許文献1参照）コバルトシクロペンタジエニルジカルボニル（例えば、非特許文献3及び特許文献2参照）やビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）コバルト（例えば、特許文献3参照）、ビス（N, N'-ジイソプロピルアセトアミジナト）コバルト（例えば、特許文献4、特許文献5及び非特許文献5参照）、ビス（N-tert-ブチル-N'-エチルプロピオンアミジナト）コバルト（例えば、特許文献6及び非特許文献6参照）が開示されている。

【0003】

ところで、CVD法において、金属コバルト膜を成膜する際、2価のコバルト化合物を0価に還元するために、還元剤が使用される。例えば、ビス（アセチルアセトナト）コバルト（例えば、非特許文献1及び非特許文献7参照）は、常圧で大量の水素、もしくはn-プロパノールを使用している。ビス（N, N'-ジイソプロピルアセトアミジナト）コバルト（例えば、特許文献4、特許文献5及び非特許文献5参照）、ビス（N-tert-ブチル-N'-エチルプロピオンアミジナト）コバルト（例えば、特許文献6及び非特許文献6参照）も、基板温度を300に設定し、同様に水素やアンモニアを還元剤として使用している。

【0004】

さらに、コバルトシクロペンタジエニルジカルボニル（例えば、非特許文献3及び特許文献2参照）、オクタカルボニルジコバルト（例えば、非特許文献2及び特許文献1参照）は1価、0価のコバルト化合物ではあるが、膜中に配位子由来の炭素、酸素成分が大量に残留しやすいため、プラズマでエネルギーを励起した水素を還元剤、もしくは膜中の炭素、酸素成分の除去に使用されている。

【0005】

しかしながら、大量の水素を使用した場合、その爆発性から安全性に問題がある。また、基板温度を300以上の高温に設定し成膜すると、金属コバルト膜のモフォロジー（平坦性）の悪化が起きる。さらに、高温による基板の劣化を避けるため、基板種が限定されるため好ましくない。同様に、プラズマで水素エネルギーを励起する方法は、プラズマによる基板の劣化が無視できないため、成膜基板種が限定されてしまう。

【0006】

n-プロピルアルコール等の酸素含有還元剤は、膜中に残存した場合、酸素成分となりコバルト酸化物を生成し得るため、コバルト金属膜を作成するには使用すべきではない。一方で、アンモニアを還元剤として使用する方法も提案されているが、アンモニアの窒素成分によりコバルト窒化物を生成してしまうので、アンモニアの大量使用は好ましくない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

10

20

30

40

50

【特許文献1】米国特許出願公開第2005/0130417号
 【特許文献2】米国特許出願公開第2006/0157863号
 【特許文献3】国際公開第2008/111499号パンフレット
 【特許文献4】国際公開第2004/046417号パンフレット
 【特許文献5】国際公開第2009/088522号パンフレット
 【特許文献6】特表2010-524264号公報
 【特許文献7】特開2009-1896号公報
 【特許文献8】特表2006-511716号公報
 【非特許文献】

【0008】

10

【非特許文献1】Japanese Journal of Applied Physics, vol. 36, 705 (1997)

【非特許文献2】Thin Solid Films, vol. 485, 95 (2005)

【非特許文献3】Japanese Journal of Applied Physics, vol. 46, 173 (2007)

【非特許文献4】Chemistry of Materials, vol. 13, 588 (2001)

【非特許文献5】Journal of The Electrochemical Society, vol. 157, D10-D15 (2010)

20

【非特許文献6】Dalton Transactions, 2008, 2592-2597

【非特許文献7】Chemistry of Materials, vol. 19, 6206 (2007)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従来のコバルト含有薄膜を製造する方法は、基板温度、還元性ガス等の成膜条件が厳しい上に膜質が悪く、コバルト含有薄膜の製造において必ずしも最適でなく、量産向きとは言い難い。そのため、プロセス条件、膜質のいずれの要求項目を満足させる、コバルト化合物及びコバルト含有薄膜の製造方法が求められている。

30

【0010】

本発明の課題は、即ち、上記問題点を解決し、簡便な方法によって、成膜対象物上にコバルト含有薄膜の製造に適したコバルト化合物を提供すると共に、工業的に好適なコバルト含有薄膜の製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

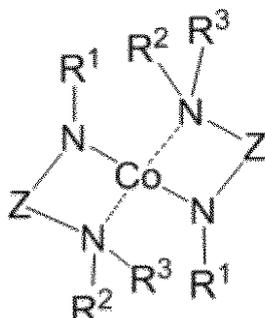
【0011】

本発明の課題は、部分的に水素化された縮合多環炭化水素の存在下、一般式(1)

【0012】

【化1】

40



(1)

【0013】

50

(式中、 R^1 は炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 R^2 及び R^3 は同一又は異なっても良く、炭素原子数 1 ~ 3 の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。なお、 R^2 及び R^3 は互いに結合して環を形成しても良い。 Z は炭素原子数 1 ~ 5 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)

で示されるビス(アミドアミノアルカン)コバルト化合物を、コバルト供給源として用いることを特徴とする、化学気相蒸着法によるコバルト含有薄膜の製造方法によって解決される。

【発明の効果】

【0014】

本発明により、CVD法によるコバルト含有薄膜の製造に適したコバルト化合物を提供することができるとともに、当該コバルト化合物を用いたコバルト含有薄膜の製造方法を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明のコバルト形成用原料を用いてコバルト含有薄膜を製造する蒸着装置の構成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明は、部分的に水素化された縮合多環炭化水素の存在下、ビス(アミドアミノアルカン)コバルト化合物を、コバルト供給源として用い、化学気相蒸着法によりコバルト含有薄膜の製造することから構成される。

20

【0017】

(ビス(アミドアミノアルカン)コバルト化合物)

本発明のビス(アミドアミノアルカン)コバルト化合物は、前記の一般式(1)において示される。その一般式(1)において、 R^1 はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、 t -ブチル基、シクロブチル基、 t -ペンチル基、ネオペンチル基等の炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。

【0018】

R^2 及び R^3 は同一又は異なっても良く、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の炭素原子数 1 ~ 3 の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。なお、 R^2 及び R^3 は互いに結合して環を形成しても良い。

30

【0019】

又、 Z はメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、メチルエチレン基、テトラエチレン基、2-メチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基等の炭素原子数 1 ~ 5 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0020】

本発明の好ましい態様としては、 R^1 が炭素原子数 2 ~ 5 のアルキル基、 R^2 及び R^3 が炭素原子数 1 ~ 2 のアルキル基であり、 Z が炭素原子数 1 ~ 3 のアルキレン基である。

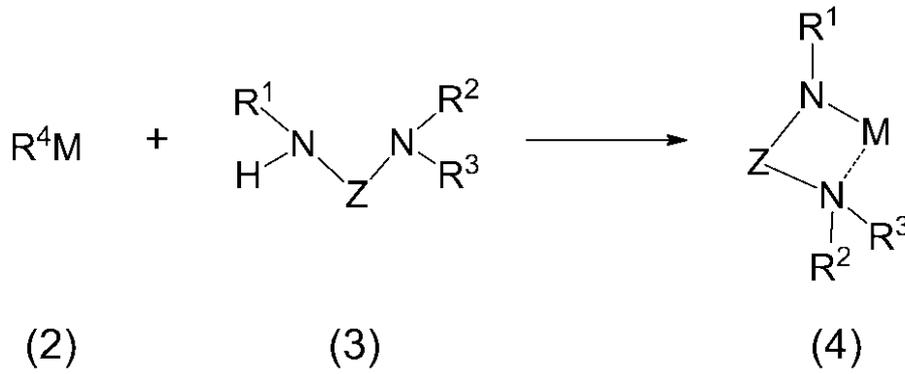
【0021】

本発明のビス(アミドアミノアルカン)コバルト化合物(1)は、以下に示す方法によって合成されるが、具体的には、アルキルアルカリ金属化合物(2)とジアミノアルカン化合物(3)とを反応させて(アミドアミノアルカン)アルカリ金属化合物(4)を得(以下、反応(A)と称することもある)、次いで、これにジハロゲノコバルト化合物(5)を反応させる(以下、反応(B)と称することもあることよって合成される。なお、反応(A)と反応(B)を合わせて本発明の反応と称する。

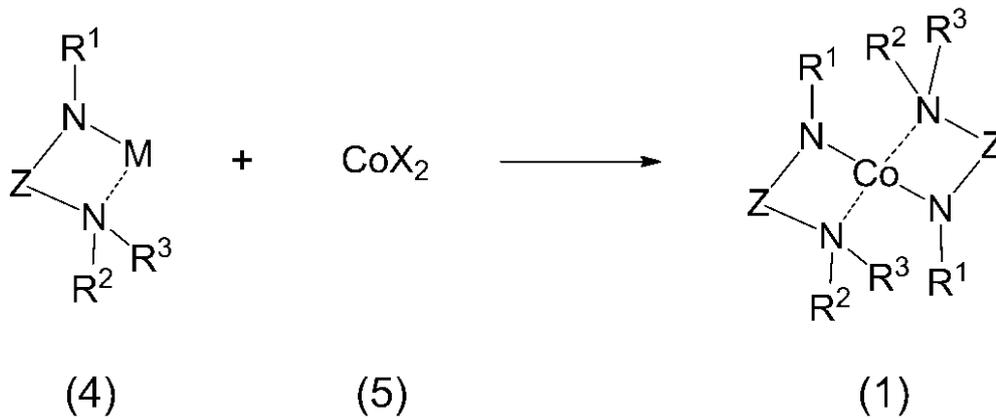
40

【0022】

【化 2】



10



20

【0023】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X 及び Z は前記と同義である。)

【0024】

(反応(A); (アミドアミノアルカン)アルカリ金属化合物(4)の合成)

本発明の反応(A)において使用するアルキルアルカリ金属化合物は、前記の一般式(2)において示される。その一般式(2)において、 R^4 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、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*t*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-デシル基等の炭素原子数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示し、 M はリチウム原子、ナトリウム原子又はカリウム原子等のアルカリ金属を示す。なお、これらのアルキルアルカリ金属化合物は、単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

30

【0025】

前記アルキルアルカリ金属化合物としては、メチルリチウム、*n*-ブチルリチウムが好適に使用される。

【0026】

本発明の反応(A)において使用するジアミノアルカン化合物としては、前記の一般式(3)において示されるが、その一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び Z は前記と同義であり、具体的には、1-エチルアミノ-2-ジメチルアミノエタン、1-イソプロピルアミノ-2-ジメチルアミノエタン、1-(*t*-ブチルアミノ)-2-ジメチルアミノエタン、1-イソブチルアミノ-2-ジメチルアミノエタン、1-ジメチルアミノ-2-(*t*-ペンチルアミノ)エタン、1-イソプロピルアミノ-3-ジメチルアミノプロパン、1-(*t*-ブチルアミノ)-3-ジメチルアミノプロパン、(イソプロピルアミノ)(ジメチルアミノ)メタン、(*t*-ブチルアミノ)(ジメチルアミノ)メタン等が好適に使用される。

40

【0027】

本発明の反応(A)において使用するジアミノアルカン化合物は、市販品又は公知の方

50

法等を組み合わせることにより製造することができ、例えば、モノアルキルアミンと「ジアルキルアミノ基」を構造中に有するハロゲン化アルカンの塩酸塩や、対応するイミン化合物の還元反応等による方法が好適に採用される。

【0028】

前記ジアミノアルカン化合物の使用量は、アルキルアルカリ金属化合物 1 モルに対して、好ましくは 1.5 ~ 3.0 モル、更に好ましくは 1.8 ~ 2.2 モルである。

【0029】

本発明の反応 (A) は、有機溶媒中で行うことが望ましく、使用される有機溶媒としては反応を阻害しないものならば特に限定されないが、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサンのエーテル類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類が挙げられるが、好ましくはエーテル類、脂肪族炭化水素類、エーテル類と脂肪族炭化水素類との混合溶媒が使用される。なお、これらの有機溶媒は単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

10

【0030】

前記有機溶媒の使用量は、アルキルアルカリ金属化合物 1 g に対して、好ましくは 1 ~ 100 g、更に好ましくは 1 ~ 10 g である。

【0031】

本発明の反応 (A) は、例えば、ジアミノアルカン化合物及び有機溶媒を混合したものを攪拌しながら、アルキルアルカリ金属化合物の有機溶媒溶液を加えて反応させる等の方法によって行われる。その際の反応温度は、好ましくは -78 ~ 120、更に好ましくは -20 ~ 60 であり、反応圧力は特に制限されない。

20

【0032】

(反応 (B) ; ビス(アミドアミノアルカン)コバルト化合物 (1) の合成)

本発明の反応 (B) において使用するジハロゲノコバルト化合物は、前記の一般式 (5) において示される。その一般式 (5) において、X は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子を示す。

【0033】

前記ジハロゲノコバルト化合物としては、塩化コバルト (II)、臭化コバルト (II)、ヨウ化コバルト (II) が好適に使用される。

30

【0034】

前記ジハロゲノコバルト化合物の使用量は、(アミドアミノアルカン)アルカリ金属化合物 1 モルに対して、好ましくは 0.25 ~ 0.75 モル、更に好ましくは 0.4 ~ 0.6 モルである。

【0035】

本発明の反応 (B) は、有機溶媒中で行うことが望ましく、使用される有機溶媒としては反応を阻害しないものならば特に限定されないが、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサンのエーテル類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類が挙げられるが、好ましくはエーテル類、脂肪族炭化水素類、エーテル類と脂肪族炭化水素類との混合溶媒が使用される。なお、これらの有機溶媒は単独又は二種以上を混合して使用しても良い。

40

【0036】

前記有機溶媒の使用量は、(アミドアミノアルカン)アルカリ金属化合物 1 g に対して、好ましくは 1 ~ 100 g、更に好ましくは 1 ~ 10 g である。

【0037】

本発明の反応 (B) は、例えば、ジハロゲノコバルト化合物及び有機溶媒を混合したものを攪拌しながら、反応 (A) で得られた(アミドアミノアルカン)アルカリ金属化合物の有機溶媒溶液を加えて反応させる等の方法によって行われる。その際の反応温度は、好ましくは -78 ~ 120、更に好ましくは -20 ~ 60 であり、反応圧力は特に制限

50

されない。

【0038】

本発明の反応(B)により目的物であるビス(アミドアミノアルカン)コバルト化合物が得られるが、反応終了後、例えば、抽出、濾過、濃縮、蒸留、昇華、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の公知の方法によって単離・精製される。

【0039】

本発明における反応(A)と反応(B)を行うに際して、例えば、同じ溶媒を用いる等して、反応(A)の結果として得られる(アミドアミノアルカン)アルカリ金属化合物(4)を単離・精製することなく連続的に合成することもできる。

【0040】

なお、目的物であるビス(アミドアミノアルカン)コバルト化合物、その出発原料であるアルキルアルカリ金属化合物及び合成中間体である(アミドアミノアルカン)アルキル金属化合物は、大気中の水分や酸素に対して不安定な場合が多いため、無水条件下や不活性ガス雰囲気下にて、反応操作や反応液の後処理等を行うことが望ましい。又、出発原料や溶媒等は、使用する前に予め脱水や乾燥させておくことが望ましい。

【0041】

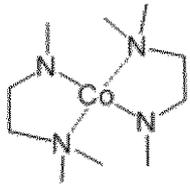
本発明の反応によって製造されるビス(アミドアミノアルカン)コバルト化合物としては、例えば、以下の式(6)~(41)によって示される化合物及び、その混合物が挙げられる。

【0042】

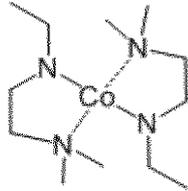
10

20

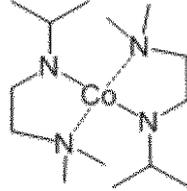
【化 3】



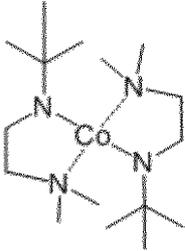
(6)



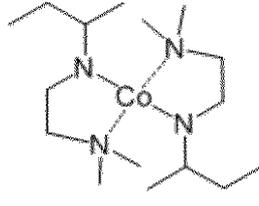
(7)



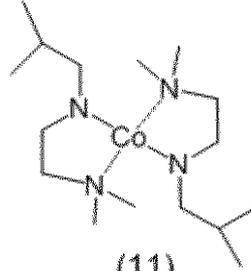
(8)



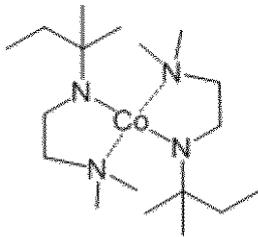
(9)



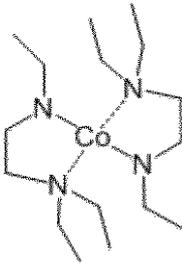
(10)



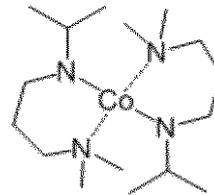
(11)



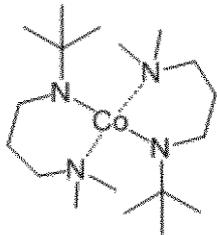
(12)



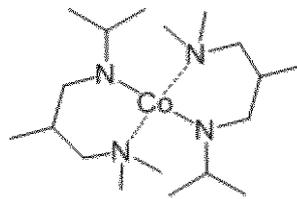
(13)



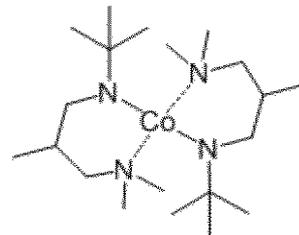
(14)



(15)



(16)



(17)

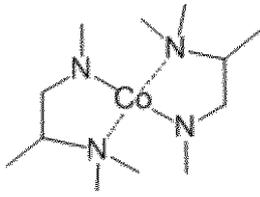
【 0 0 4 3 】

10

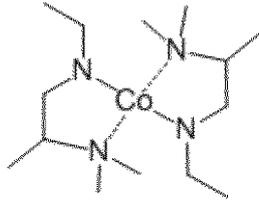
20

30

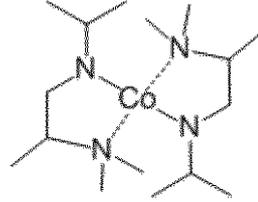
【化4】



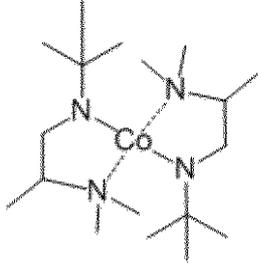
(18)



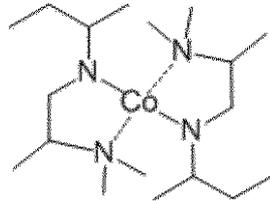
(19)



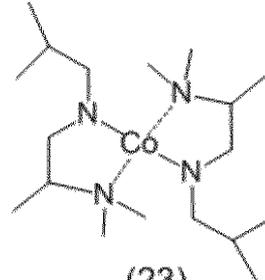
(20)



(21)

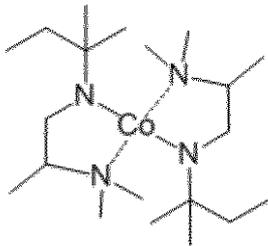


(22)



(23)

10

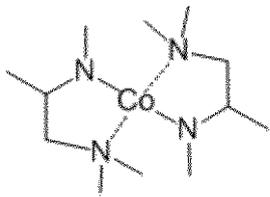


(24)

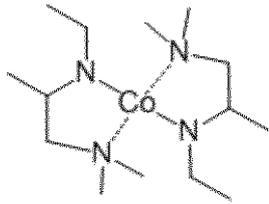
【 0 0 4 4 】

20

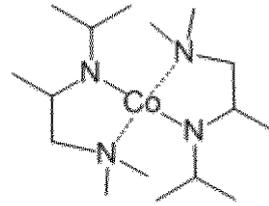
【化 5】



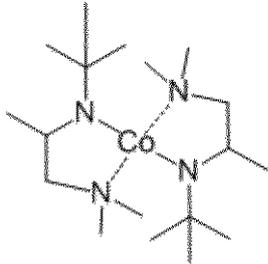
(25)



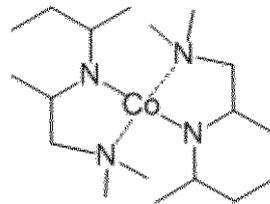
(26)



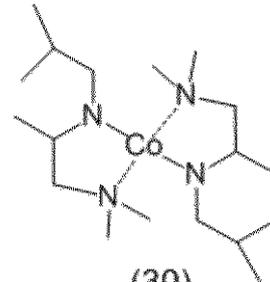
(27)



(28)

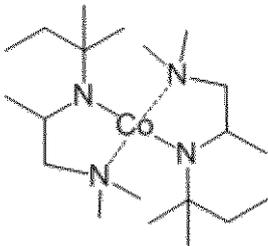


(29)



(30)

10

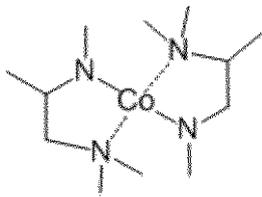


(31)

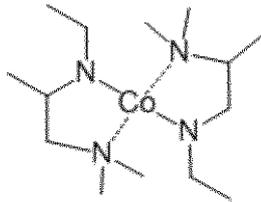
20

【 0 0 4 5 】

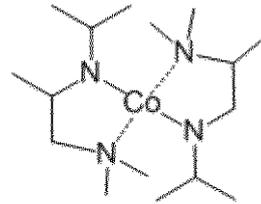
【化6】



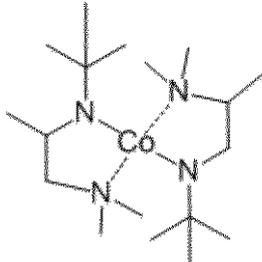
(32)



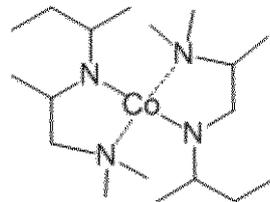
(33)



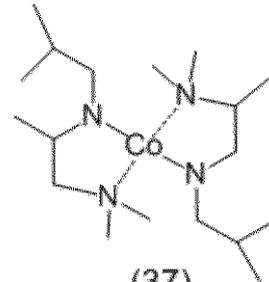
(34)



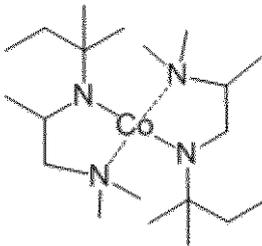
(35)



(36)



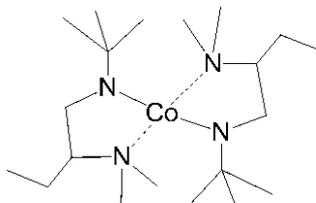
(37)



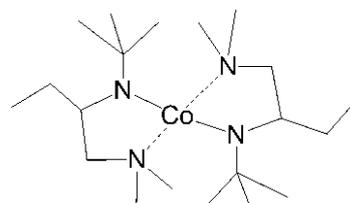
(38)

【0046】

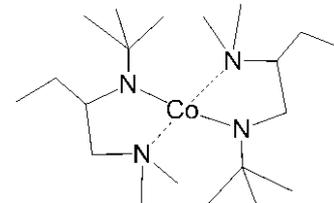
【化7】



(39)



(40)



(41)

【0047】

(部分的に水素化された縮合多環炭化水素)

本発明において部分的に水素化された縮合多環炭化水素とは、最高に不飽和化された縮合多環炭化水素が部分的に水素還元された、飽和部位と不飽和部位を同時に含む炭化水素を示し、具体的には、例えば、インダン(ジヒドロインデン)、テトラリン(テトラヒドロナフタレン)、フルオレン、アセトナフテン等の炭化水素が挙げられる。なお、部分的に水素化された縮合多環炭化水素は、単独又は二種以上を使用しても良い。

【0048】

これら部分的に水素化された縮合多環炭化水素は、コバルト膜形成の際に水素を供給することによって、不飽和縮合多環炭化水素へと変換される。

【0049】

前記部分的に水素化された縮合多環炭化水素の使用量は、コバルト化合物1モルに対して、好ましくは0.1~100モル、更に好ましくは1~50モルである。

10

20

30

40

50

【0050】

(コバルト含有薄膜の蒸着)

成膜対象物上へのコバルト含有薄膜の蒸着方法としては、公知のCVD法やALD法で行うことが出来、例えば、常圧又は減圧下にて、コバルト化合物の蒸気を加熱した成膜対象物上に送り込んでコバルト含有薄膜を蒸着させる方法が使用出来る。なお、これらのガス(気化した液体も含む)は不活性ガス(ヘリウム、アルゴン、窒素等)で希釈されていても良いし、水素源(例えば、水素、アンモニア等の還元性ガス)、単独又は複数のガスを混合したガスを使用しても良い。同様な原料供給により、プラズマCVD法でコバルト含有薄膜を蒸着させることも出来る。

【0051】

CVD法においては、薄膜形成のためにコバルト化合物を気化させる必要があるが、本発明で使用するコバルト化合物を気化させる方法としては、例えば、コバルト化合物を液体搬送用ポンプで気化室に導入して気化させる方法(溶液気化法)だけでなく、コバルト化合物を気化室に充填又は搬送して気化させる方法(バブリング法)でも使用出来る。

【0052】

本発明のコバルト化合物を用いてコバルト含有薄膜を蒸着させる場合、その蒸着条件としては、例えば、反応系内の圧力は、好ましくは1Pa~200kPa、成膜対象物温度は、好ましくは50~900、更に好ましくは100~600、コバルト化合物を気化させる温度は、好ましくは0~250、更に好ましくは30~200である。

【0053】

なお、コバルト含有薄膜を蒸着させる際の全ガス量に対する不活性ガス(例えばヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガス)又は還元性ガス(例えば、水素ガス又はアンモニアガス、もしくはこれらの混合ガス)の含有割合としては、好ましくは3~99容量%、更に好ましくは5~98容量%である。

【実施例】

【0054】

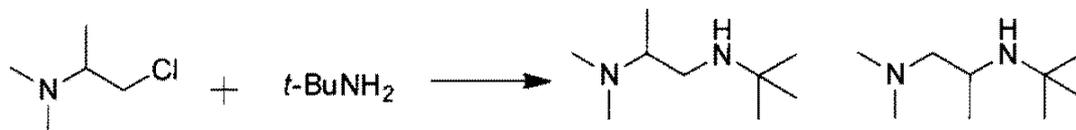
次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0055】

参考例1(1-t-ブチルアミノ-2-ジメチルアミノプロパン及び2-t-ブチルアミノ-1-ジメチルアミノプロパン混合物の合成)

【0056】

【化8】



【0057】

攪拌装置、温度計を備えた内容積300mlのフラスコに、2-(ジメチルアミノ)プロパンクロリド塩酸塩25.0g(158mmol)、t-ブチルアミン69.4g(949mmol)及び水3mlを加えた後、攪拌しながら60で10時間反応させた。反応終了後、反応混合物を濾過、ヘキサン200mlで洗浄し、ヘキサン層を減圧下で濃縮した。得られた濃縮物を減圧蒸留(120、12kPa)して、1-t-ブチルアミノ-2-ジメチルアミノプロパン及び2-t-ブチルアミノ-1-ジメチルアミノプロパン混合物(混合比8:2)19.2gを得た(単離収率;77%)。

【0058】

なお、1-t-ブチルアミノ-2-ジメチルアミノプロパン及び2-t-ブチルアミノ-1-ジメチルアミノプロパン混合物の物性値は以下の通りであった。

【0059】

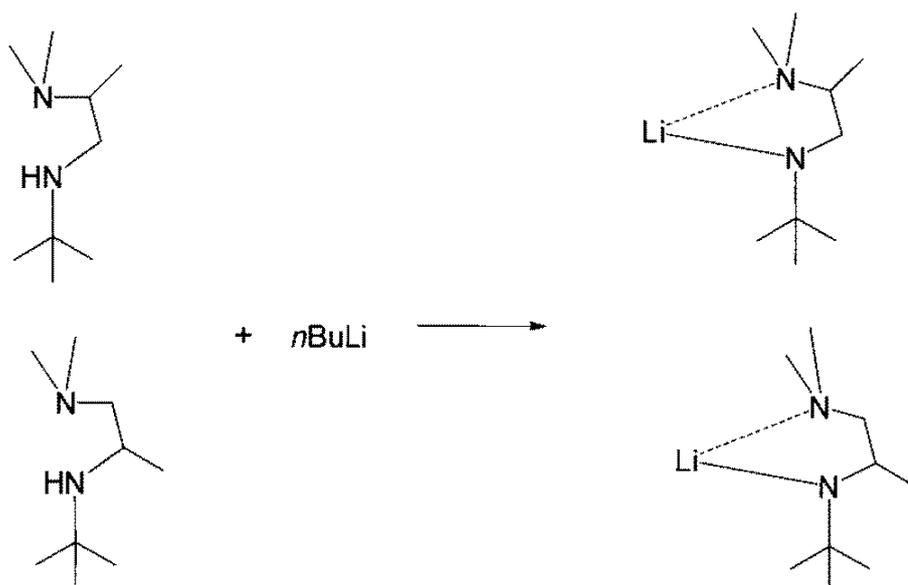
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , (ppm)); 0.89 (3H, t, 6.5 Hz), 1.10 (9H, s), 1.40 (1H, brs), 2.18 (6H, s), 2.38 (1H, m), 2.53 (1H, t, 11.0 Hz), 2.48 (3H, m), 2.67 ~ 2.77 (1H, m)

【0060】

参考例2 (1-t-ブチルアミド-2-ジメチルアミノプロパン-N, N')リチウム及び2-t-ブチルアミド-1-ジメチルアミノプロパン-N, N')リチウム混合物の合成)

【0061】

【化9】



【0062】

攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積50mlのフラスコに、アルゴン雰囲気にて、参考例C7で得られた1-t-ブチルアミノ-2-ジメチルアミノプロパン及び2-t-ブチルアミノ-1-ジメチルアミノプロパンの混合物(混合比8:2)3.15g(19.9mmol)及びヘキサン15mlを加えた。次いで、混合液を0℃に保ちながら、1.65mol/lのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液10ml(16.5mmol)をゆるやかに滴下した。滴下後、混合液を0℃で30分間攪拌した後、攪拌しながら20℃にて2時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮した後、濃縮物を真空下で乾燥させて、1-t-ブチルアミド-2-ジメチルアミノプロパン-N, N')リチウム及び2-t-ブチルアミド-1-ジメチルアミノプロパン-N, N')リチウムの混合物を得た。

【0063】

なお、1-t-ブチルアミド-2-ジメチルアミノプロパン-N, N')リチウム及び2-t-ブチルアミド-1-ジメチルアミノプロパン-N, N')リチウム混合物は、そのまま次の反応へ用いた。

【0064】

参考例3 (ビス(1-t-ブチルアミド-2-ジメチルアミノプロパン-N, N')コバルト(コバルト化合物(21))、ビス(2-t-ブチルアミド-1-ジメチルアミノプロパン-N, N')コバルト(コバルト化合物(28))及び(1-t-ブチルアミド-2-ジメチルアミノプロパン-N, N')(2-t-ブチルアミド-1-ジメチルアミノ

10

20

30

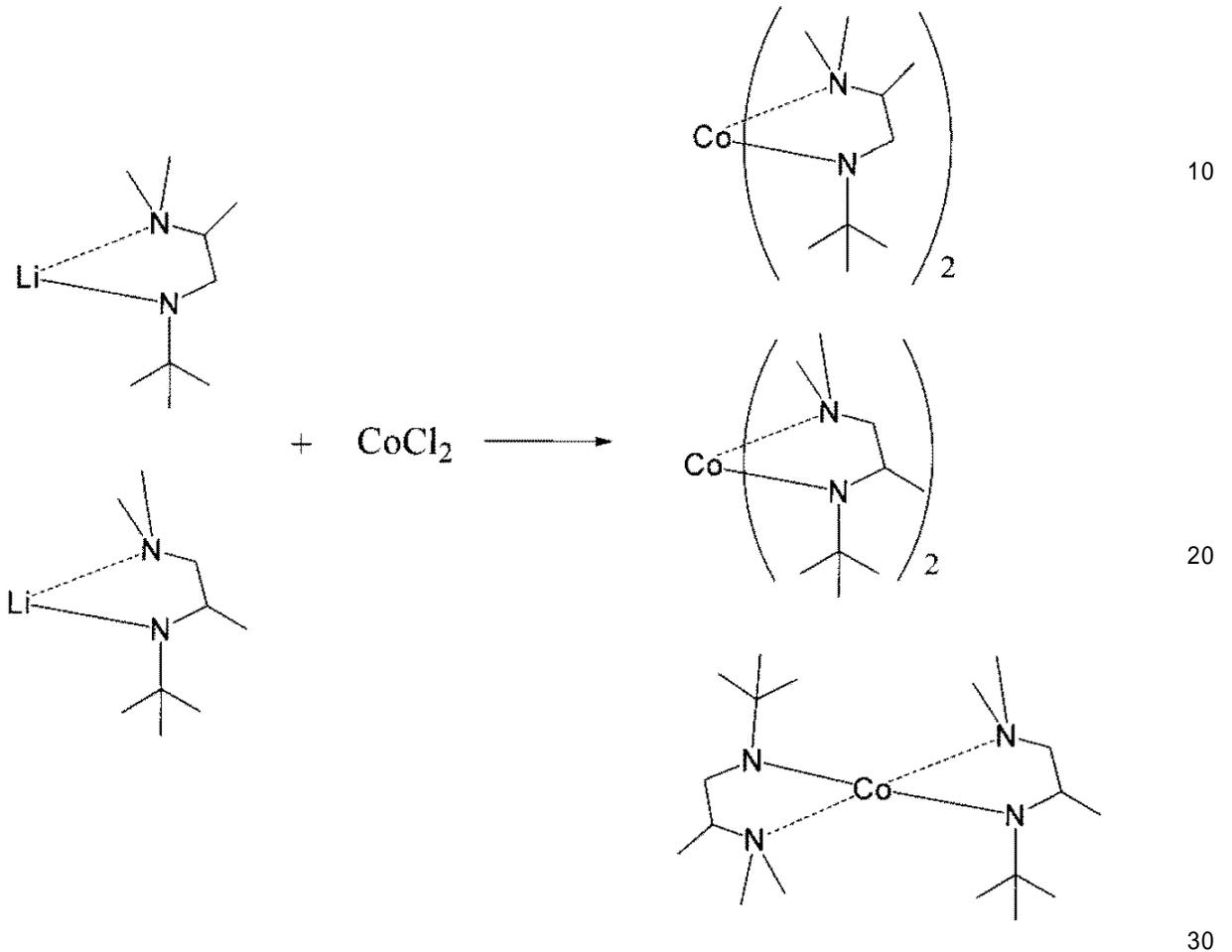
40

50

プロパン - N , N ') コバルト (コバルト化合物 (3 5)) 混合物の合成)

【 0 0 6 5 】

【 化 1 0 】



【 0 0 6 6 】

攪拌装置、温度計及び滴下漏斗を備えた内容積 1 0 0 m l のフラスコに、アルゴン雰囲気にて、無水塩化コバルト (I I) 1 . 0 7 g (8 . 2 5 m m o l) 及びテトラヒドロフラン 2 0 m l を加え、2 時間攪拌させた。次いで、参考例 C 8 で得られた 1 - t - ブチルアミド - 2 - ジメチルアミノプロパン - N , N ') リチウム及び 2 - t - ブチルアミド - 1 - ジメチルアミノプロパン - N , N ') リチウムの混合物のテトラヒドロフラン溶液 2 0 m l を、液温を 0 に保ちながらゆるやかに滴下した後、攪拌しながら 2 0 で 6 時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧下で濃縮し、得られた濃縮物にヘキサン 1 0 0 m l を加えて攪拌させた。濾過後、濾液を減圧下で濃縮し、濃縮物を減圧下で蒸留 (1 1 5

40

【 0 0 6 7 】

なお、ビス (1 - t - ブチルアミド - 2 - ジメチルアミノプロパン - N , N ') コバルト、ビス (2 - t - ブチルアミド - 1 - ジメチルアミノプロパン - N , N ') コバルト及び (1 - t - ブチルアミド - 2 - ジメチルアミノプロパン - N , N ') (2 - t - ブチルアミド - 1 - ジメチルアミノプロパン - N , N ') コバルト混合物は、以下の物性値で示

50

される新規な化合物である。

【0068】

融点；90

誘導結合プラズマ（ICP）分析によるコバルト含有量；15.0質量%

（計算値；15.8質量%）

【0069】

実施例1～2、比較例1～2（蒸着実験；コバルト含有薄膜の製造）

本発明のビス（アミドアミノアルカン）コバルト化合物を用いて、部分的に水素化された縮合多環炭化水素の存在下、CVD法による蒸着実験を行い、成膜特性を評価した。なお、蒸着条件及び膜特性は以下の通りである。

10

【0070】

評価試験には、図1に示す装置を使用した。気化器3（ガラス製アンブル）にあるビス（アミドアミノアルカン）コバルト化合物及び部分的に水素化された縮合多環炭化水素20は、ヒーター10Bで加熱されて気化し、マスフローコントローラー1Aを経て予熱器10Aで予熱後導入されたヘリウムガスに導搬され気化器3を出る。気化器3を出たガスは、マスフローコントローラー1B、ストップバルブ2を経て導入されたアンモニアガス又は水素ガス等の反応ガスとともに反応器4に導入される。反応系内圧力は真空ポンプ手前のバルブ6の開閉により、所定圧力にコントロールされ、圧力計5によってモニターされる。反応器の中央部はヒーター10Cで加熱可能な構造となっている。反応器に導入されたコバルト化合物は、反応器内中央部にセットされ、ヒーター10Cで所定の温度に加熱された被蒸着基板21の表面上で還元もしくは酸化熱分解し、基板21上にコバルト含有薄膜が析出する。反応器4を出たガスは、トラップ7、真空ポンプを経て、大気中に排気される構造となっている。

20

【0071】

蒸着条件及び膜特性は以下の通りであった。なお、被蒸着基板としては、6mm×20mmサイズの矩形のものを使用した。

【0072】

実施例1（蒸着実験；コバルト含有薄膜の製造）

（蒸着条件）

コバルト化合物：ビス（1-t-ブチルアミド-2-ジメチルアミノプロパン-N,N'）コバルト、ビス（2-t-ブチルアミド-1-ジメチルアミノプロパン-N,N'）コバルト及び（1-t-ブチルアミド-2-ジメチルアミノプロパン-N,N'）（2-t-ブチルアミド-1-ジメチルアミノプロパン-N,N'）コバルト混合物

30

部分的に水素化された縮合多環炭化水素：テトラリン

気化温度；90

Heキャリアー流量；30sccm

アンモニア流量；1sccm

希釈He流量；9sccm

基板材料；SiO₂/Siウェハー

基板温度；200

40

反応系内圧力；0.67kPa

蒸着時間；5分

【0073】

（膜特性（SEM及びXPS-depth測定））

膜厚；200nm

XPS分析；コバルト膜

炭素含有率；検出されず

窒素含有率；検出されず

【0074】

また、排ガスからトラップされたナフタレン生成の量は0.042g（3.12×10

50

10^{-5} モル)であった。これに対して、使用されたコバルト化合物量が 8.60×10^{-5} モル(生成したコバルト含有薄膜量から算出)であった。

以上の結果より、コバルト化合物1モルに対して、0.36モルのテトラリンが成膜に
関与(水素源として関与)したことが分かった。

【0075】

実施例2(蒸着実験;コバルト含有薄膜の製造)

(蒸着条件)

コバルト化合物:ビス(1-t-ブチルアミド-2-ジメチルアミノプロパン-N,N')
コバルト、ビス(2-t-ブチルアミド-1-ジメチルアミノプロパン-N,N')コ
バルト及び(1-t-ブチルアミド-2-ジメチルアミノプロパン-N,N')(2-t
-ブチルアミド-1-ジメチルアミノプロパン-N,N')コバルト混合物

10

部分的に水素化された縮合多環炭化水素:テトラリン

気化温度;90

Heキャリアー流量;30sccm

希釈He流量;10sccm

基板材料;SiO₂/Siウェハー

基板温度;200

反応系内圧力;0.67kPa

蒸着時間;5分

【0076】

20

(膜特性(SEM及びXPS-depth測定))

膜厚;50nm

XPS分析;コバルト膜

炭素含有率;検出されず

窒素含有率;検出されず

【0077】

また、排ガスからトラップされたナフタレン生成の量は0.042g(3.12×10^{-5}
モル)であった。これに対して、使用されたコバルト化合物量が 2.15×10^{-5}
モル(生成したコバルト含有薄膜量から算出)であった。

以上の結果より、コバルト化合物1モルに対して、1.45モルのテトラリンが成膜に
関与(水素源として関与)したことが分かった。

30

【0078】

比較例1(蒸着実験;コバルト含有薄膜の製造)

(蒸着条件)

コバルト化合物:ビス(1-t-ブチルアミド-2-ジメチルアミノプロパン-N,N')
コバルト、ビス(2-t-ブチルアミド-1-ジメチルアミノプロパン-N,N')コ
バルト及び(1-t-ブチルアミド-2-ジメチルアミノプロパン-N,N')(2-t
-ブチルアミド-1-ジメチルアミノプロパン-N,N')コバルト混合物

完全に水素化された縮合多環炭化水素:デカリン

気化温度;90

40

Heキャリアー流量;30sccm

アンモニア流量;10sccm

基板材料;SiO₂/Siウェハー

基板温度;200

反応系内圧力;0.67kPa

蒸着時間;5分

【0079】

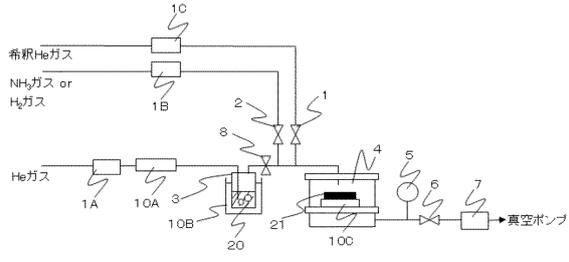
(膜特性(SEM及びXPS-depth測定))

膜厚;200nm

XPS分析;コバルト膜

50

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2006-511716(JP,A)
特表2010-524264(JP,A)
特開2011-063848(JP,A)
特開2009-001896(JP,A)
特表2011-511160(JP,A)
特開2011-106026(JP,A)
米国特許出願公開第2010/0112211(US,A1)
米国特許出願公開第2009/0208637(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/18
H01L 21/285
C07F 15/06