



(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 I722456 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：108120976 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 18 日

(51)Int. Cl. : C07F15/06 (2006.01) C23C16/18 (2006.01)
C23C16/30 (2006.01) H01L21/205 (2006.01)

(30)優先權：2018/06/19 美國 62/686,899
2019/06/03 美國 16/429,343

(71)申請人：美商慧盛材料美國責任有限公司(美國) VERSUM MATERIALS US, LLC (US)
美國

(72)發明人：庫波 艾倫 C COOPER, ALAN C. (US)；伊瓦諾夫 塞基 V IVANOV, SERGEI V. (US)；霍普金斯 克里斯多夫大衛 HOPKINS, CHRISTOPHER DAVID (US)；金武性 KIM, MOO-SUNG (US)

(74)代理人：陳展俊

(56)參考文獻：
TW 201631193A

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：28 項 圖式數：5 共 55 頁

(54)名稱

雙(二氮雜二烯)鈷化合物、其製造方法及使用方法

(57)摘要

本文描述鈷化合物、製造鈷化合物的方法、用作沉積含鈷膜(例如，鈷、氧化鈷、氮化鈷、矽化鈷等等)之前驅物的鈷化合物；及鈷膜。鈷前驅物化合物的實例是雙(二氮雜二烯)鈷化合物。用於沉積含金屬膜的表面之實例包括，但不限於，金屬、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬矽酸鹽；矽、氧化矽及氮化矽。烷基化二氮雜二烯配位子係用以形成用於選擇性沉積於某些表面上的鈷錯合物，及/或優異的膜性質例如均勻性、連續性及低電阻。

Described herein are cobalt compounds, processes for making cobalt compounds, cobalt compounds used as precursors for depositing cobalt-containing films (e.g., cobalt, cobalt oxide, cobalt nitride, cobalt silicide etc.); and cobalt films. Examples of cobalt precursor compounds are bis(diazadiene)cobalt compounds. Examples of surfaces for deposition of metal-containing films include, but are not limited to, metals, metal oxides, metal nitrides, and metal silicates; silicon, silicon oxide and silicon nitride. Alkylated diazadiene ligands are used to form cobalt complexes which are used for selective deposition on certain surfaces and/or superior film properties such as uniformity, continuity, and low resistance.

指定代表圖：

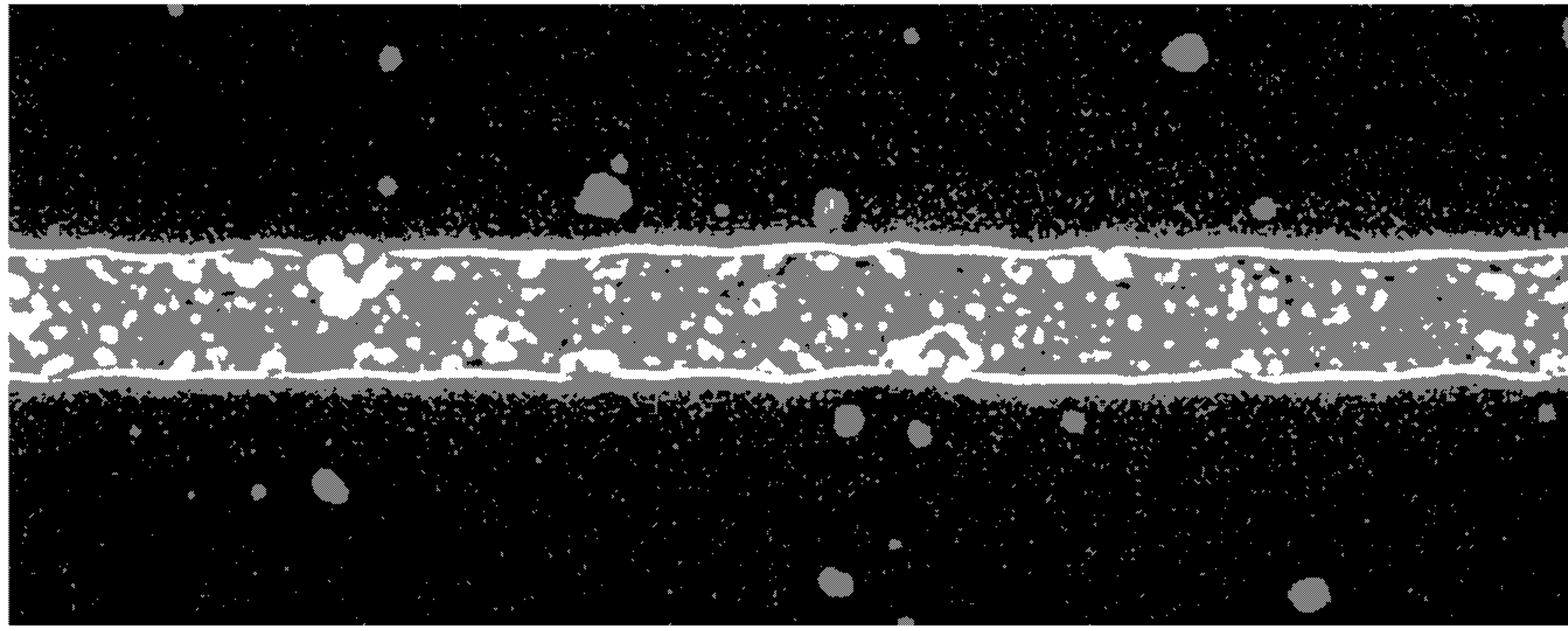


圖 5



公告本

I722456

【發明摘要】

【中文發明名稱】 雙(二氮雜二烯)鈷化合物、其製造方法及使用方法

【英文發明名稱】 BIS(DIAZADIENE)COBALT COMPOUNDS, METHOD OF MAKING AND METHOD OF USE THEREOF

【中文】

本文描述鈷化合物、製造鈷化合物的方法、用作沉積含鈷膜(例如，鈷、氧化鈷、氮化鈷、矽化鈷等等)之前驅物的鈷化合物；及鈷膜。鈷前驅物化合物的實例是雙(二氮雜二烯)鈷化合物。用於沉積含金屬膜的表面之實例包括，但不限於，金屬、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬矽酸鹽；矽、氧化矽及氮化矽。烷基化二氮雜二烯配位子係用以形成用於選擇性沉積於某些表面上的鈷錯合物，及/或優異的膜性質例如均勻性、連續性及低電阻。

【英文】

Described herein are cobalt compounds, processes for making cobalt compounds, cobalt compounds used as precursors for depositing cobalt-containing films (e.g., cobalt, cobalt oxide, cobalt nitride, cobalt silicide etc.); and cobalt films. Examples of cobalt precursor compounds are bis(diazadiene)cobalt compounds. Examples of surfaces for deposition of metal-containing films include, but are not limited to, metals, metal oxides, metal nitrides, and metal silicates; silicon, silicon oxide and silicon nitride. Alkylated diazadiene ligands are used to form cobalt complexes which are used for selective deposition on certain surfaces and/or superior film properties such as uniformity, continuity, and low resistance.

【指定代表圖】 圖5

第1頁，共 2 頁(發明摘要)

【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】 雙(二氮雜二烯)鈷化合物、其製造方法及使用方法

【英文發明名稱】 BIS(DIAZADIENE)COBALT COMPOUNDS, METHOD OF MAKING AND METHOD OF USE THEREOF

【技術領域】

【0001】 相關申請案之相互參照

本案請求2018年6月19日申請的美國臨時專利申請案序號第62/686,899號的優先權。在此以引用之方式將該臨時案的揭示內容的全文併入本文。

【0002】 本文描述鈷化合物、製造鈷化合物的方法及用於沉積含鈷膜之包含鈷化合物的組合物。

【先前技術】

【0003】 含鈷膜被廣泛用於半導體或電子應用。化學氣相沉積(CVD)及原子層沉積(ALD)已被用作製造半導體裝置用的薄膜之主要沉積技術。這些方法能夠通過含金屬化合物(前驅物)的化學反應實現保形膜(金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬矽化物等等)。該化學反應發生於可包括金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬矽酸鹽的表面及其他表面上。

【0004】 過渡金屬，特別是錳、鐵、鈷和鈦，的膜對於各種半導體或電子應用是重要的。含鈷薄膜已被用作Cu/低k阻絕層、Cu襯墊層及用於超大規模積體裝置的頂蓋層(capping layer)。有人在考慮使用鈷來替換積體電路的配線及互連件中的銅。

【0005】 於此技藝中已經有人研究過某些Co膜沉積前驅物。

【0006】 US 9,255,327揭示摻入二氮雜二烯配位子的揮發性熱穩定金屬前驅物及含金屬膜的沉積。

【0007】 Pugh等人(Inorg. Chem., 2013, 52, 13719)描述具有二氮雜二烯及環戊二烯基配位子的鈷化合物及其用於Co膜沉積的用途。

【0008】 WO 2016/040077揭示於沉積溫度 $<200^{\circ}\text{C}$ 下在金屬表面上選擇性沉積含Co膜。

【0009】 Kerrigan等人(Chem. Mater., 2017, 29, 7458)描述使用二氮雜二烯鈷化合物和烷基胺前驅物在金屬表面上低溫選擇性沉積鈷膜。

【0010】 美國專利第9,353,437號揭示可用以沉積含鈷膜的鈷和鎳二氮雜二烯錯合物。

【0011】 一般而言，對於ALD和CVD前驅物存在有限的選擇，其提供高純度鈷膜或對於鈷膜沉積於一基材與其他基材上相比顯現出高選擇性。為了提高膜均勻性、膜連續性、沉積膜的電氣性質及膜沉積選擇性，新穎前驅物的開發是必要的，並且對於薄的高純度鈷膜及塊狀鈷導體也是必需的。

【發明內容】

【0012】 本文描述鈷化合物(或錯合物，措辭化合物和錯合物是可交換的)、製造鈷化合物的方法、包含用於沉積含鈷膜的鈷金屬膜前驅物之組合物；及使用該鈷化合物沉積的含鈷膜。本文也描述使用前述鈷化合物在金屬、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬矽化物表面上選擇性沉積含鈷膜的方法。

【0013】 本文所述的鈷前驅物化合物之實例包括但不限於雙(二氮雜二烯)鈷化合物。含鈷膜的實例包括，但不限於，鈷膜、氧化鈷膜、矽化鈷及

氮化鈷膜。用於沉積含金屬膜的表面之實例包括，但不限於，金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬矽酸鹽、矽、氧化矽及氮化矽。

【0014】 對於某些應用，對於使用已知的Co沉積前驅物沉積之薄(1至2 nm) Co膜，需要更好的Co膜成核及較低的膜電阻率。例如，相對於使用已知的Co沉積前驅物沉積的薄Co膜，需要於氮化鈦(TiN)及氮化鉭(TaN)上更好的Co膜成核及更低的膜電阻率。

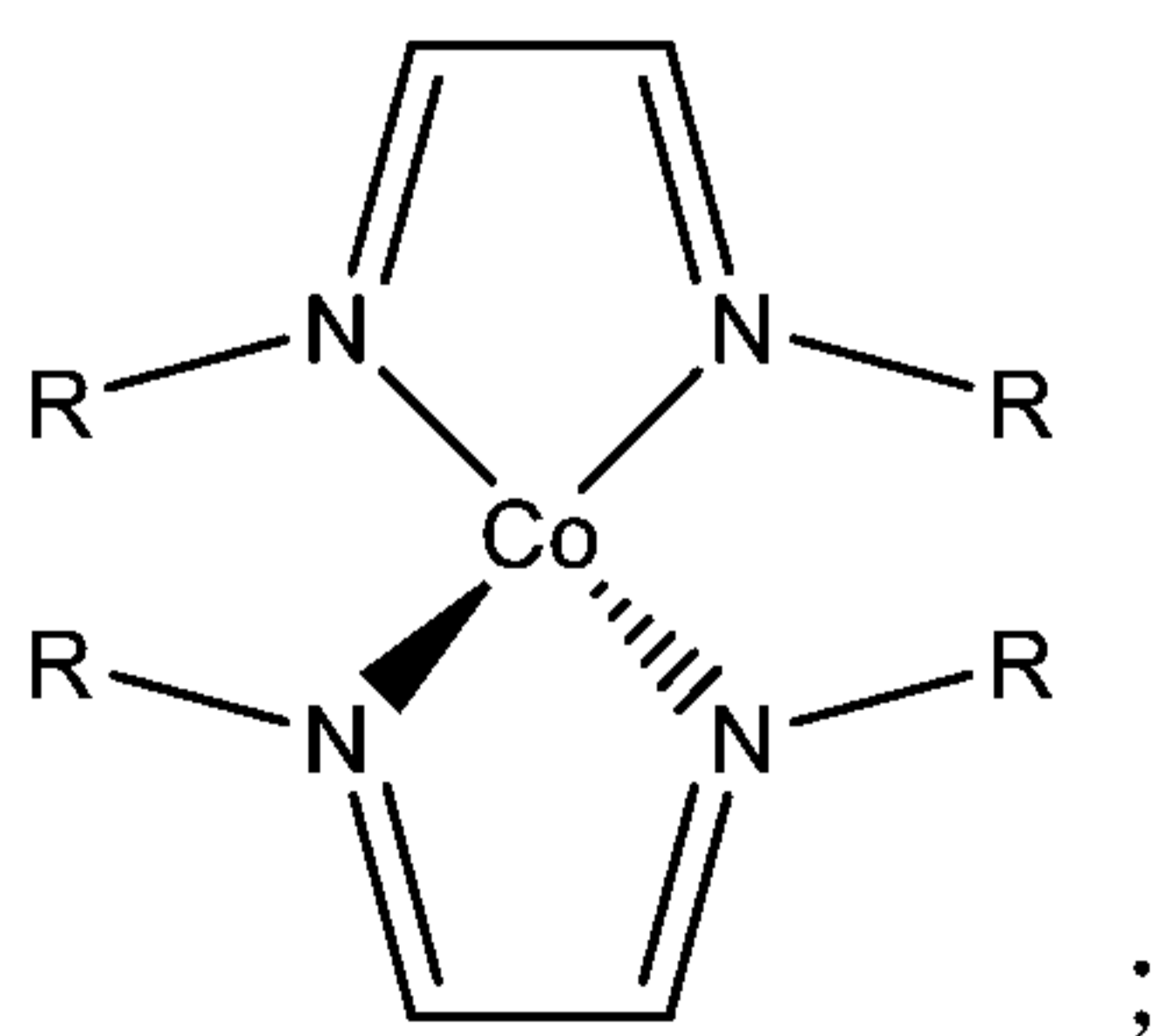
【0015】 對於其他應用，需要於某些表面上進行選擇性沉積。舉例來說，於銅金屬表面上相對於介電表面(例如SiO₂)上選擇性沉積鈷膜。另一實例係於金屬氮化物表面(例如TiN、TaN或WN)上相對於介電表面(例如SiO₂)上選擇性沉積鈷膜。另一實例係於金屬氧化物表面(例如TiO₂或MoO₂或MoO₃)上相對於介電表面(例如SiO₂)上選擇性沉積鈷膜。

【0016】 於一具體實例中，選擇二氮雜二烯配位子上的烷基以降低該鈷前驅物的熔點。

【0017】 於另一具體實例中，二氮雜二烯配位子上的烷基係用以產生分子結構的不對稱性以降低該鈷前驅物的熔點。

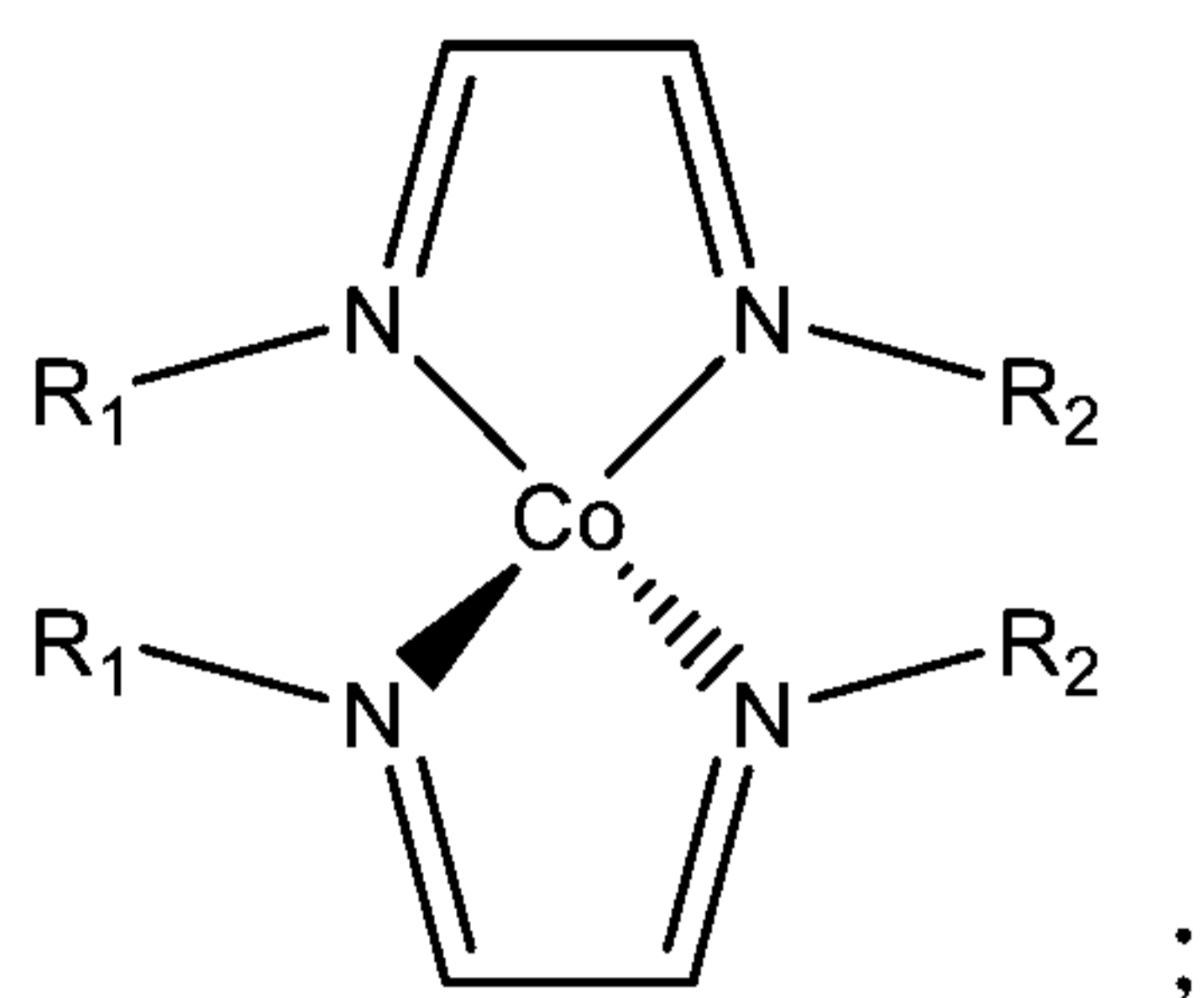
【0018】 於一具體實例中，該鈷前驅物的熔點低於該鈷前驅物來源容器的溫度(“運送溫度”)並且將載氣(carrier gas)起泡通過液體前驅物。

【0019】 於一態樣中，本發明揭示一種具有以下結構的雙(二氮雜二烯)鈷化合物：



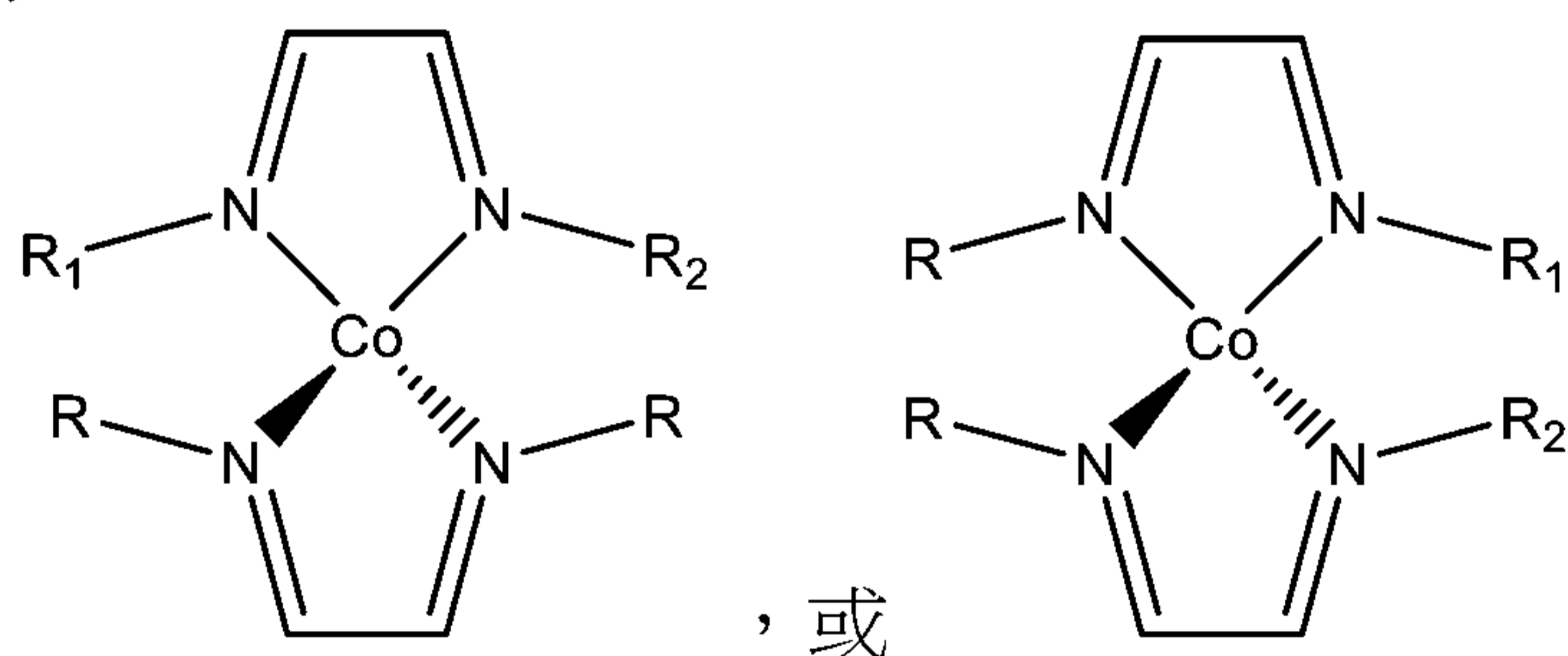
其中 R 係具有 5 至 10、5 至 8 或 5 至 7 個碳原子的烷基。

【0020】 於另一態樣中，本發明揭示一種具有以下結構的雙(二氮雜二烯)鈷化合物：



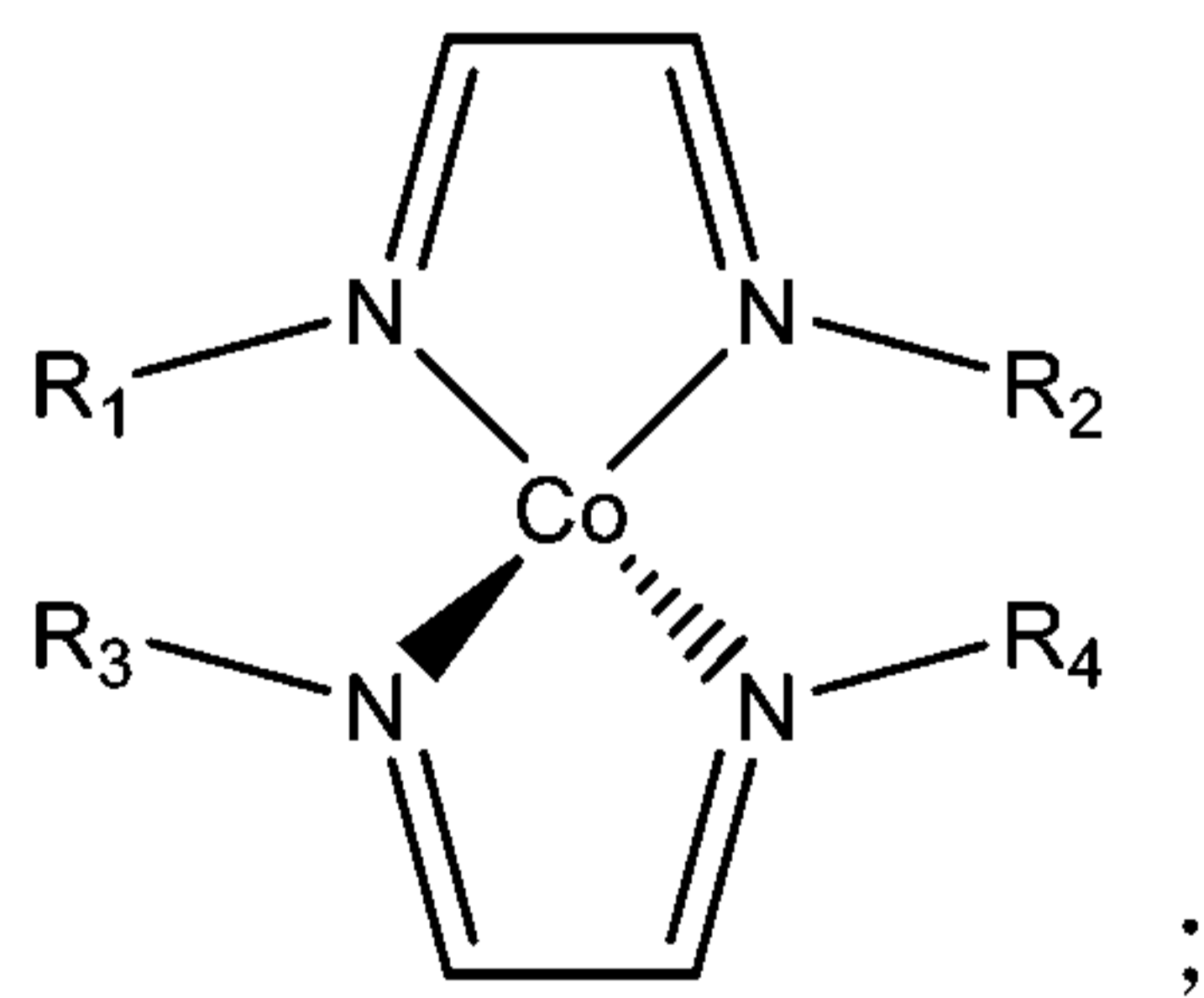
其中 R_1 及 R_2 係具有 1 至 10、2 至 8、3 至 7、3 至 6 或 3 至 5 個碳原子的不同烷基。

【0021】 於另一態樣中，本發明揭示一種具有以下結構的雙(二氮雜二烯)鈷化合物：



其中 R_1 及 R_2 係具有 1 至 10、2 至 8、3 至 7、3 至 6 或 3 至 5 個碳原子的不同烷基。

【0022】 於另一態樣中，本發明揭示一種具有以下結構的雙(二氮雜二烯)鈷化合物：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係具有 1 至 10、2 至 8、3 至 7、3 至 6 或 3 至 5 個碳原子的不同烷基。

【0023】 於另一態樣中，本發明揭示一種合成所揭示的雙(二氮雜二烯)鈷化合物之方法，其包含以下步驟：

將二烷基胺加於有機溶劑及水的混合物中之二酮化合物以獲得結果混合物；

將不同的烷基胺加於該結果混合物以獲得反應產物；

分離該反應產物以獲得有二不同烷基鍵結於氮原子的二氮雜二烯配位子；及

使該二氮雜二烯配位子與鹵化鈷在還原性共反應物(co-reagent)存在的情形下反應以形成雙(二氮雜二烯)鈷化合物。

【0024】 於另一態樣中，本發明揭示一種將Co膜沉積於反應器中的基材上之方法，其包含：

將該基材提供給該反應器；

提供身為所揭示的雙(二氮雜二烯)鈷化合物中之其一的 Co 前驅物給該反應器；

使該基材與該 Co 前驅物接觸；及

將該 Co 膜形成於該基材上；而且

該基材係選自由以下所組成的群組：金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬矽化物、氧化矽、氮化矽、氟矽酸鹽玻璃(FSG)、有機矽酸鹽玻璃(OSG)、摻碳氧化物(CDO)或多孔性低 k 材料(例如多孔性有機矽酸鹽玻璃)；及其組合。

【0025】 於又另一態樣中，本發明揭示一種將鈷選擇性沉積於反應器中的基材上之方法，其包括以下步驟：

將該基材提供給該反應器，其中該基材包含至少一圖案化介電層及至少一含圖案化金屬的層；

進行視需要的預處理以從該基材表面除去污染物；

提供身為所揭示的雙(二氮雜二烯)鈷化合物中之其一的 Co 前驅物給該反應器；

使該基材與該 Co 前驅物接觸；及

將含 Co 膜形成於該基材上；

其中，在所述至少一圖案化導電金屬層上選擇性地形成含 Co 膜，其中將該含 Co 膜選擇性地形成於該至少一圖案化導電金屬層上，而且形成於該至少一圖案化導電金屬層上對比於形成於該至少一圖案化介電層上的含鈷膜厚度比率 > 1 ；

該至少一圖案化介電層係選自由以下所組成的群組：二氧化矽、氟矽酸鹽玻璃(FSG)、有機矽酸鹽玻璃(OSG)、摻碳氧化物(CDO)、多孔性低-k 材料及其組合；及

至少一含圖案化金屬的層係選自由以下所組成的群組：選自由銅或銅合金、鈷或鈷合金、鈦或鈦合金及其組合所組成的群組之導電金屬層；金屬氧化物；金屬氮化物；金屬矽酸鹽層；及其組合。

【0026】 於又另一態樣中，本發明揭示一種半導體裝置，其具有根據本發明所揭示的方法沉積之至少一含鈷膜。

【0027】 該雙(二氮雜二烯)鈷化合物包括，但不限於，雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷及雙(1-第三戊基-4-異丁基-1,3-二氮雜二烯基)鈷。

【0028】 該含鈷膜較佳為藉由使用熔點等於或低於 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，較佳為低於 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，而且更佳為低於 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之液體形式的雙(二氮雜二烯)鈷化合物來沉積。

【0029】 該含鈷膜包括，但不限於鈷膜、氧化鈷膜、矽化鈷膜及氮化鈷膜。該鈷膜含有小於5.0原子%，較佳為小於2.5原子%，而且更佳為小於1.0原子%的碳或氮。

【圖式簡單說明】

【0030】 本發明將結合附圖描述於下文，其中相同的數字表示相同的元件：

圖1顯示雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷在流動氮氣之下的示差掃描量熱法(DSC)數據。

圖2顯示由雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷沉積於銅基材上的含鈷膜之X射線光電子光譜分析(XPS)數據。

圖3顯示由雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷沉積於銅基材上的含鈷膜在氫存在的情形下熱退火之後的XPS數據。

圖4顯示雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷在流動氮氣之下的熱重量分析(TGA)數據。

圖5顯示具有氮化鈦和二氧化矽表面的圖案化基材之掃描式電子顯微鏡(SEM)影像。

【實施方式】

【0031】 隨著而來的詳細描述僅提供較佳示範具體實例，而且無意限制本發明的範疇、適用性或組構。更確切地說，隨著而來的較佳示範具體實例的詳細描述提供給此領域之習知技藝者用於實施本發明的較佳示範具體實例之授權描述。在元件的功能及佈置方面可完成不同變化而不會悖離如後附申請專利範圍所述的發明之精神及範疇。

【0032】 於該申請專利範圍中，字母可用以識別有請求權項的方法步驟(例如，a、b及c)。除非而且只要是該申請專利範圍有明確列舉此順序，這些字母係用以協助引用該方法步驟而且無意指示進行有請求權項的步驟之順序。

【0033】 本文描述鈷化合物、製造鈷化合物的方法及包含用於沉積含鈷膜(例如，鈷、氧化鈷、氮化鈷、矽化鈷膜等等)的鈷金屬膜前驅物之組合物。

【0034】 鈷前驅物化合物的實例包括，但不限於，雙(二氮雜二烯)鈷化合物。

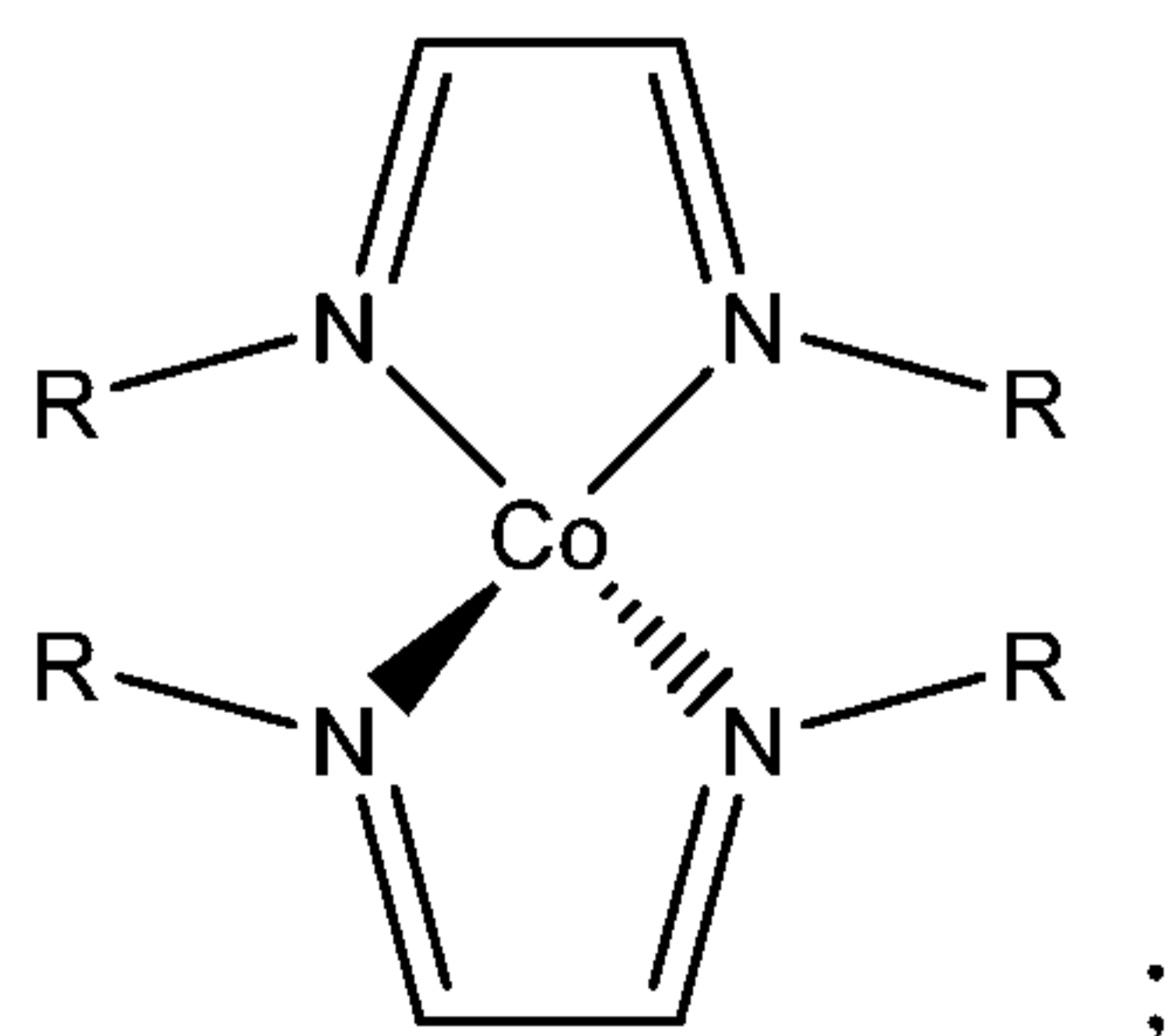
【0035】 用於沉積含金屬膜的表面之實例包括，但不限於，金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬矽酸鹽、矽、氧化矽及氮化矽。

【0036】 含鈷膜的實例包括，但不限於，鈷、氧化鈷、矽化鈷及氮化鈷。

【0037】 於本發明之一具體實例中，挑選二氮雜二烯配位子上的烷基以降低該Co膜前驅物的熔點。該Co膜前驅物於運送溫度下為液體，其熔點等於或低於120 °C，較佳為低於80 °C，而且更佳為低於40 °C。

【0038】 於本發明之另一具體實例中，該Co膜前驅物於環境溫度下為液體。

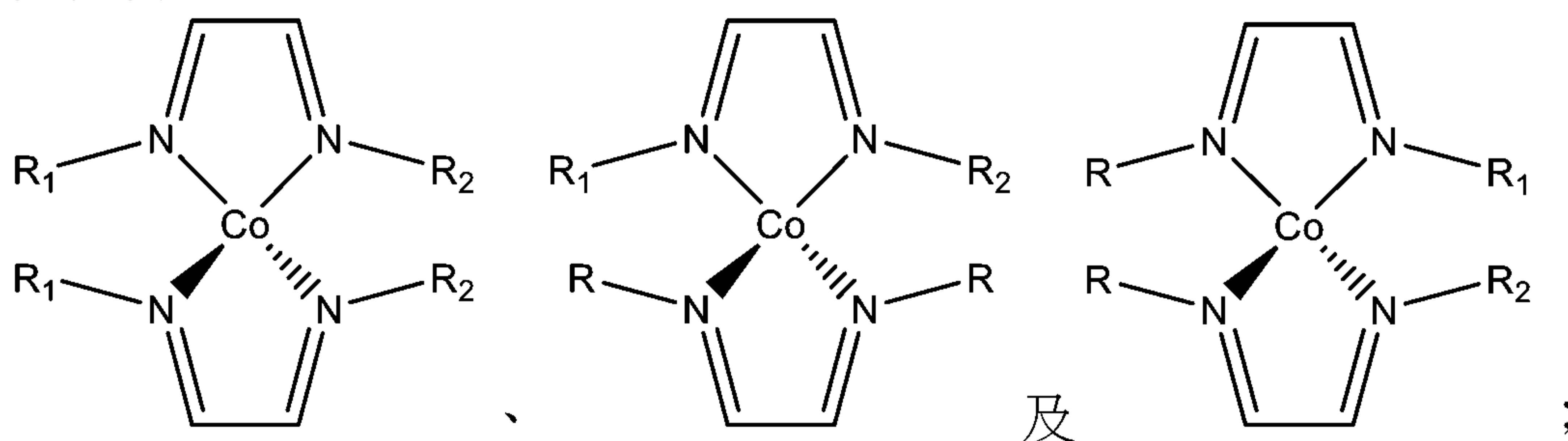
【0039】 於一態樣中，本發明揭示具有以下結構的雙(二氮雜二烯)鈷化合物：



其中 R 係具有 5 至 10、5 至 8 或 5 至 7 個碳原子的烷基。

【0040】 該 R 基團本身會影響該化合物的熱安定性。該 R 基團對該化合物的熔點也有很大影響。舉例來說，據報導該 R 基團為第三丁基的雙(二氮雜二烯)鈷化合物的熔點為 174 至 175°C (美國專利第 9,255,327 號)。由於該鈷前驅物的快速熱降解，使 > 175°C 的溫度不適合於運送溫度。因此，該鈷前驅物於典型運送溫度(80 至 120°C)下為固體。本發明揭示將該 R 基團改成特戊基(也稱為第三戊基)將熔點降低至約 55°C。這允許使用適度的運送溫度，其限制該鈷前驅物的熱分解。一般，相對於固態，當運送處於液態的前驅物時，該前驅物運送速率(前驅物通量)更可重現且更容易控制。除此之外，當該前驅物在運送條件之下處於液態時，可使用起泡器及/或分佈器。一般，由於該載氣帶前驅物蒸氣的較高飽和度，使該載氣起泡通過液體導致較高的前驅物通量。這使得能夠使用較低的運送溫度來實現有用的前驅物通量，從而限制該前驅物的熱分解。

【0041】 於另一態樣中，本發明揭示具有以下結構的雙(二氮雜二烯)鈷化合物：

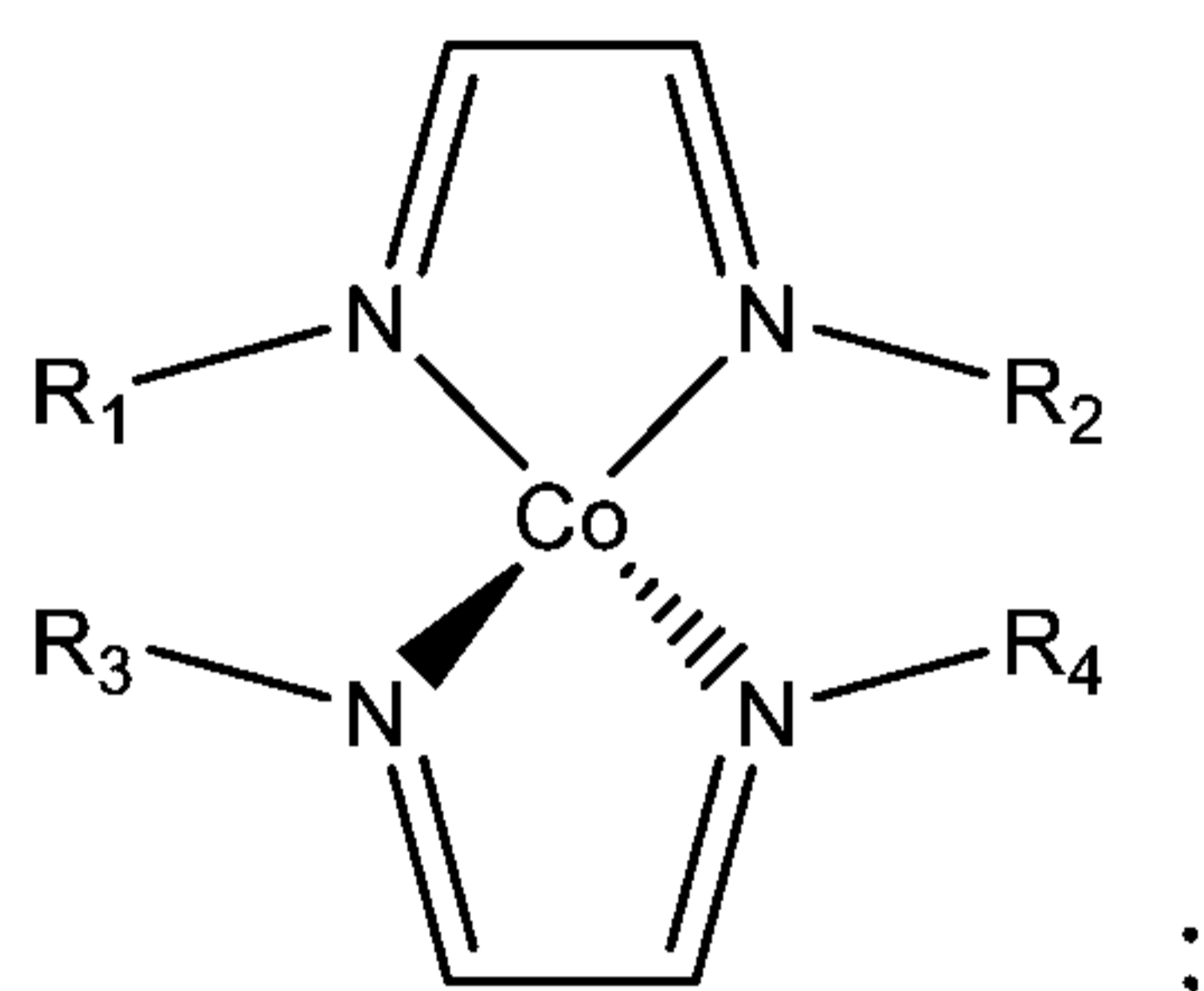


其中 R₁ 及 R₂；或 R₁、R₂ 及 R 係具有 1 至 10、2 至 8、3 至 7、3 至 6 或 3 至 5 個碳原子的不同烷基。

【0042】 一般，據觀察對分子結構引入不對稱性將降低分子化合物的熔點。不受理論束縛，據信該分子結構不對稱導致固態下較小的空間有效填充(space-efficient packing)，這降低了導致結晶化的分子間作用力。此分子

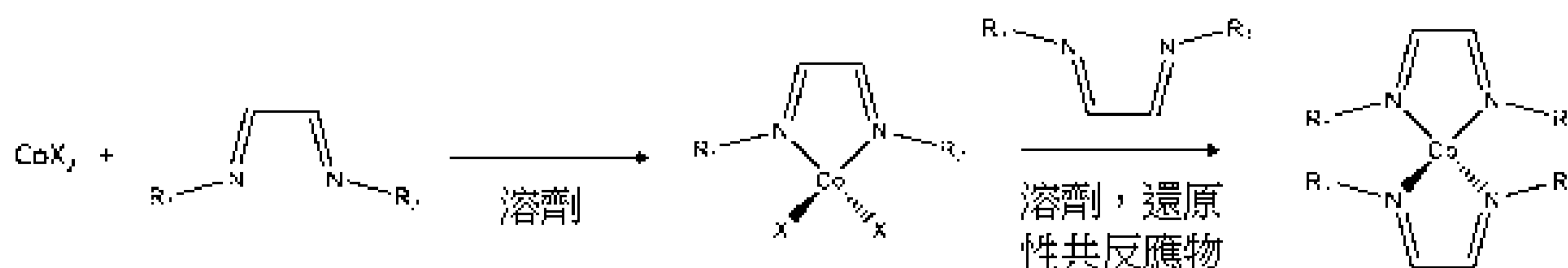
間力的降低導致較低的熔點，因為需要較少的熱能來熔化材料。於本發明中，此結構的R基團可為C₁-C₁₀烷基、胺基及醚基。該基團可為線性或支鏈的。合適R基團的實例包括第三丁基、第三戊基、異丁基及異丙基。

【0043】 於另一態樣中，本發明揭示具有以下結構的雙(二氮雜二烯)鈷化合物：



其中R₁、R₂、R₃及R₄係具有1至10、2至8、3至7、3至6或3至5個碳原子的不同烷基。

【0044】 此類型的分子結構給雙(二氮雜二烯)鈷分子引入最大不對稱性，進一步使該前驅物的熔點降低。用於製造此類型結構的合成程序包括，但不限於，於有機溶劑中將一個二氮雜二烯配位子引入鹵化鈷以使該二氮雜二烯配位子配位於該鹵化鈷。於隨後的步驟中，使該二鹵化(二氮雜二烯)鈷中間體與不同的二氮雜二烯在還原性共反應物存在的情形下反應以使第二種二氮雜二烯配位於該鈷原子：



【0045】 合適的鹵化物配位子(X)包括Cl、Br及I。

【0046】 合適的R基團包括C₁-C₁₀烷基、胺基及醚基。該R基團可為線性或支鏈的。合適R基團的具體實例包括第三丁基、第三戊基、異丁基及異丙基。

【0047】 還原性共反應物包括鹼金屬、鹼土金屬及金屬氫化物。

【0048】 合適的有機溶劑包括脂族烴、芳族烴及醚。

【0049】 於另一態樣中，本發明揭示一種包含雙(二氮雜二烯)鈷化合物及添加物的組合物以將該組合物的熔點降至至少20°C以下。添加物可包含低揮發性惰性物質，舉例來說長鏈、支鏈或環狀飽和烴C_nH_{n+2} (其中n =約10至約20)、經取代的芳烴、有機胺、胺基醚、醚及其組合。

【0050】 於另一態樣中，本發明揭示一種合成所揭示的雙(二氮雜二烯)鈷化合物之方法，其包含以下步驟：

將烷基胺加於有機溶劑及水的混合物中之二酮化合物；及

將不同的烷基胺加於該結果混合物；及

分離該反應產物以單離有二不同烷基鍵結於氮原子的二氮雜二烯配位子；及

使該經單離的二氮雜二烯配位子與鹵化鈷在還原性共反應物存在的情形下反應以形成該雙(二氮雜二烯)鈷化合物。

【0051】 合適的有機溶劑包括脂族烴、芳族烴及醚，例如己烷類、四氫呋喃、二乙醚及甲苯。

【0052】 合適的二酮化合物包括乙二醛及烷基化乙二醛。

【0053】 該烷基胺可為一級胺類，其中該烷基為C₁-C₁₀烷基、胺基及醚基。該烷基可為線性或支鏈的。合適烷基的具體實例包括第三丁基、第三戊基、異丁基、異丙基及正丙基。

【0054】 還原性共反應物包括鹼金屬、鹼土金屬及金屬氫化物。

【0055】 鹵化鈷包括氯化鈷、溴化鈷和碘化鈷及與其他配位子(例如四氫呋喃、二甲醚)配位的鹵化鈷。

【0056】 於又另一態樣中，本發明揭示一種將Co膜沉積於反應器中的基材上之方法，其包含：

將該基材提供給該反應器；

提供身為所揭示的雙(二氮雜二烯)鈷化合物中之其一的 Co 前驅物給該反應器；

使該基材與該 Co 前驅物接觸；及

將該 Co 膜形成於該基材上；

其中該 Co 前驅物係所揭示的雙(二氮雜二烯)鈷化合物中之其一；

而且

該基材係選自由以下所組成的群組：金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬矽化物、氧化矽、氮化矽、氟矽酸鹽玻璃(FSG)、有機矽酸鹽玻璃(OSG)、摻碳氧化物(CDO)、多孔性低 k 材料及其組合。

【0057】 於另一態樣中，本發明揭示一種將Co膜選擇性沉積於反應器中的基材上之方法，其包含：

將該基材提供給該反應器；

視需要地進行預處理以從該基材表面除去污染物；

提供身為所揭示的雙(二氮雜二烯)鈷化合物中之其一的 Co 前驅物給該反應器；

使該基材與該 Co 前驅物接觸；及

將該 Co 膜形成於該基材上；

藉著於含氫氣體流中加熱該含 Co 膜而視需要地進行退火；

其中該基材的溫度為 200 至 300°C，較佳為 225 至 280°C，而且更佳為 225 至 250°C。

【0058】 於另一態樣中，本發明揭示一種將Co膜選擇性沉積於反應器中的基材上之方法，其包含：

將該基材提供給該反應器，其中該基材包含至少一圖案化介電層及至少一含圖案化金屬的層；

視需要地進行預處理以從該基材表面除去污染物；

提供身為所揭示的雙(二氮雜二烯)鈷化合物中之其一的 Co 前驅物給該反應器；

使該基材與該 Co 前驅物接觸；及

將含 Co 膜形成於該基材上；

藉著於含氫氣體流中加熱該含 Co 膜而視需要地進行退火；

該 Co 前驅物係於該前驅物處於液態時藉由使載氣起泡通過該前驅物而輸送至該反應器；

其中該至少一圖案化介電層係選自由以下所組成的群組：二氧化矽、氟矽酸鹽玻璃(FSG)、有機矽酸鹽玻璃(OSG)、摻碳氧化物(CDO)、多孔性低-k 材料及其組合；及

至少一含圖案化金屬的層係選自由以下所組成的群組：選自由銅或銅合金、鈷或鈷合金、鈦或鈦合金及其組合所組成的群組之導電金屬層；金屬氧化物；金屬氮化物；金屬矽酸鹽層；及其組合。

【0059】 於另一態樣中，本發明揭示藉由使用所揭示的雙(二氮雜二烯)鈷化合物沉積之含鈷膜。

【0060】 於又另一態樣中，本發明揭示一種將鈷選擇性沉積於反應器中的基材上之方法，其包含以下步驟：

將該基材提供給該反應器，其中該基材包含至少一圖案化介電層及至少一含圖案化金屬的層；

視需要地進行預處理以從該基材表面除去污染物；

提供身為所揭示的雙(二氫雜二烯)鈷化合物中之其一的 Co 前驅物給該反應器；

使該基材與該 Co 前驅物接觸；

將含 Co 膜形成於該基材上；及

藉著於含氫氣體流中加熱該含 Co 膜而視需要地進行退火；

其中將該含 Co 膜選擇性地形成於該至少一圖案化導電金屬層上，而且形成於該至少一圖案化導電金屬層、金屬氧化物層、金屬氮化物層或金屬矽化物層上對比於形成於該至少一圖案化介電層上的含鈷膜厚度比率 > 1 ；

該至少一圖案化介電層係選自由以下所組成的群組：二氧化矽、氟矽酸鹽玻璃(FSG)、有機矽酸鹽玻璃(OSG)、摻碳氧化物(CDO)、多孔性低-k 材料及其組合；及

至少一含圖案化金屬的層係選自由以下所組成的群組：選自由銅或銅合金、鈷或鈷合金、鈦或鈦合金及其組合所組成的群組之導電金屬層；金屬氧化物；金屬氮化物；金屬矽酸鹽層；及其組合。

【0061】 於又另一態樣中，本發明揭示一種將鈷選擇性沉積於反應器中的基材上之方法，其包含以下步驟：

將該基材提供給該反應器，其中該基材包含至少一圖案化介電層及至少一含圖案化金屬的層；

視需要地進行預處理以從包含至少一圖案化導電金屬層、金屬氧化物層、金屬氮化物層或金屬矽化物層的基材之表面除去污染物；

提供身為所揭示的雙(二氮雜二烯)鈷化合物中之其一的 Co 前驅物給該反應器；

使該基材與該 Co 前驅物接觸；及

將含 Co 膜形成於該基材上；

藉著於含氫氣體流中加熱該含 Co 膜而視需要地進行退火；

其中

該 Co 前驅物係具有式 $\text{Co}(\text{R}-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{R})_2$ 的雙(二氮雜二烯)鈷化合物；其中該 R 基團係第三戊基；

將該含 Co 膜選擇性地形成於該至少一圖案化導電金屬層上，而且形成於該至少一圖案化導電金屬層、金屬氧化物層、金屬氮化物層或金屬矽化物層上對比於形成於該至少一圖案化介電層上的含鈷膜厚度比率 > 1 ；

該至少一圖案化介電層係選自由以下所組成的群組：二氧化矽、氟矽酸鹽玻璃(FSG)、有機矽酸鹽玻璃(OSG)、摻碳氧化物(CDO)、多孔性低-k 材料及其組合；及

至少一含圖案化金屬的層係選自由以下所組成的群組：選自由銅或銅合金、鈷或鈷合金、鈦或鈦合金及其組合所組成的群組之導電金屬層；金屬氧化物；金屬氮化物；金屬矽酸鹽層；及其組合。

【0062】 於先前揭示的方法中，該Co前驅物的熔點低於該鈷前驅物來源容器的溫度；並且藉由於含氫氣體流中將該含Co膜加熱到300至500°C來進行退火。

【0063】 於又另一態樣中，本發明揭示一種將鈷選擇性沉積於反應器中的基材上之方法，其包含以下步驟：

將該基材提供給該反應器，其中該基材包含至少一圖案化介電層及至少一含圖案化金屬的層；

視需要地進行預處理以從該基材表面除去污染物；

將成核增強層(nucleation enhancement layer)選擇性沉積於至少一含圖案化金屬的層上；

提供身為所揭示的雙(二氫雜二烯)鈷化合物中之其一的 Co 前驅物給該反應器；

使該基材與該 Co 前驅物接觸；及

將含 Co 膜形成於該基材上；

藉著於含氫氣體流中加熱該含 Co 膜而視需要地進行退火；

其中該 Co 前驅物具有低於該鈷前驅物來源容器的溫度之熔點；

將該含 Co 膜選擇性地形成於該至少一圖案化導電金屬層上，而且形成於該至少一圖案化導電金屬層、金屬氮化物層、金屬矽化物層或金屬氧化物層上對比於形成於該至少一圖案化介電層上的含鈷膜厚度比率 > 1 ；

該至少一圖案化介電層係選自由以下所組成的群組：二氧化矽、氟矽酸鹽玻璃(FSG)、有機矽酸鹽玻璃(OSG)、摻碳氧化物(CDO)、多孔性低-k 材料及其組合；及

至少一含圖案化金屬的層係選自由以下所組成的群組：選自由銅或銅合金、鈷或鈷合金、鈦或鈦合金及其組合所組成的群組之導電金屬層；金屬氧化物；金屬氮化物；金屬矽酸鹽層；及其組合。

【0064】 該成核增強層旨在改善雙(二氮雜二烯)鈷化合物於期望基材上的成核作用並且為期望應用提供具有最適粒度的鈷膜。用於沉積成核增強層的前驅物可將薄鈷膜(通常<1 nm)選擇性地沉積於期望基材上。用於沉積成核增強層的前驅物包含具有下式之經二取代的六羰基炔二鈷化合物：



其中 R_1 係三級烷基， R_2 係選自由以下所組成的群組：具有至少兩個碳原子的線性烷基、異丙基及異丁基。也能使用能夠增強期望基材上的雙(二氮雜二烯)鈷化合物之成核作用的其他前驅物。

【0065】 於又另一態樣中，本發明揭示一種將鈷選擇性沉積於反應器中的基材上之方法，其包含以下步驟：

將該基材提供給該反應器，其中該基材包含至少一圖案化介電層及至少一含圖案化金屬的層；

視需要地進行預處理以從包含該至少一圖案化導電金屬層的至少一表面之基材表面除去污染物；

提供身為所揭示的雙(二氮雜二烯)鈷化合物中之其一的 Co 前驅物給該反應器；

使該基材與該 Co 前驅物接觸；及

將含 Co 膜形成於該基材上；

藉著於含氫氣體流中加熱該含 Co 膜而視需要地進行退火；

其中

該 Co 前驅物係於該前驅物處於液態時藉由使載氣起泡通過該前驅物而輸送至該反應器；

將該含 Co 膜選擇性地形成於該至少一圖案化導電金屬層上，而且形成於該至少一圖案化導電金屬層上對比於形成於該至少一圖案化介電層上的含鈷膜厚度比率 > 1 ；

該至少一圖案化介電層係選自由以下所組成的群組：二氧化矽、氟矽酸鹽玻璃(FSG)、有機矽酸鹽玻璃(OSG)、摻碳氧化物(CDO)、多孔性低-k 材料及其組合；及

至少一含圖案化金屬的層係選自由以下所組成的群組：選自由銅或銅合金、鈷或鈷合金、鈦或鈦合金及其組合所組成的群組之導電金屬層；金屬氧化物；金屬氮化物；金屬矽酸鹽層；及其組合。

【0066】 於又另一態樣中，本發明揭示一種將鈷選擇性沉積於反應器中的基材上之方法，其包含以下步驟：

將該基材提供給該反應器，其中該基材包含至少一圖案化介電層及至少一含圖案化金屬的層；

視需要地進行預處理以從包含該至少一圖案化導電金屬層的至少一表面之基材表面除去污染物；

提供身為所揭示的雙(二氮雜二烯)鈷化合物中之其一的 Co 前驅物給該反應器；

使該基材與該 Co 前驅物接觸；及

將含 Co 膜形成於該基材上；

藉著於含氫氣體流中加熱該含 Co 膜而視需要地進行退火；

其中該 Co 前驅物係雙(二氮雜二烯)鈷化合物；及

該基材的溫度為 200 至 300°C，較佳為 225 至 280°C，而且更佳為 225 至 250°C；

將該含 Co 膜選擇性地形成於該至少一圖案化導電金屬層上，而且形成於該至少一圖案化導電金屬層上對比於形成於該至少一圖案化介電層上的含鈷膜厚度比率 > 1 ；

該至少一圖案化介電層係選自由以下所組成的群組：二氧化矽、氟矽酸鹽玻璃(FSG)、有機矽酸鹽玻璃(OSG)、摻碳氧化物(CDO)、多孔性低-k 材料及其組合；及

至少一含圖案化金屬的層係選自由以下所組成的群組：選自由銅或銅合金、鈷或鈷合金、鈦或鈦合金及其組合所組成的群組之導電金屬層；金屬氧化物；金屬氮化物；金屬矽酸鹽層；及其組合。

【0067】 於又另一態樣中，本發明揭示一種具有含鈷膜的基材之半導體裝置，該含鈷膜係根據將鈷選擇性沉積於本發明揭示的基材上之已揭示方法來沉積。

【0068】 該雙(二氮雜二烯)鈷化合物包括，但不限於，雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷及雙(1-第三戊基-4-異丁基-1,3-二氮雜二烯基)鈷。

【0069】 該含鈷膜較佳為藉由使用熔點等於或低於 120 °C，更佳為低於 80 °C，而且最佳為低於 40 °C 的液體形式之雙(二氮雜二烯)鈷化合物來沉積。

【0070】 該含鈷膜包括，但不限於，鈷膜、氧化鈷膜、矽化鈷膜及氮化鈷膜。該鈷膜含有小於 5.0 原子%，較佳為小於 2.5 原子%，而且更佳為小於 1.0 原子%的碳或氮。

【0071】 本文所述的鈷錯合物或組合物非常適合用作用於製造半導體型微電子裝置的ALD、CVD、脈衝CVD、電漿強化ALD (PEALD)或電漿強化CVD (PECVD)的揮發性前驅物。用於本文所揭示的方法之適當沉積製程的實例包括，但不限於，循環式CVD (CCVD)、MOCVD (Metal Organic CVD)、熱化學氣相沉積、電漿強化化學氣相沉積(“PECVD”)、高密度PECVD、光子輔助CVD、電漿-光子輔助(“PPECVD”)、低溫化學氣相沉積、化學輔助氣相沉積、熱絲化學氣相沉積、液體聚合物前驅物的CVD、由超臨界流體來沉積及低能CVD (LECVD)。在某些具體實例中，該含鈷膜係藉由原子層沉積(ALD)、電漿強化ALD (PEALD)或電漿強化循環式CVD (PECCVD)製程來沉積。如本文所用的，該措辭“化學氣相沉積製程”表示使基材暴露於一或更多揮發性前驅物，該前驅物於該基材表面上反應及/或分解以產生預期沉積，的任何製程。如本文所用的，該措辭“原子層沉積製程”表示把材料的膜沉積於變化組成的基材上之自限性(例如，各反應周期所沉積膜材料量恆定)連續表面化學。儘管本文所用的前驅物、試劑及來源有時候可能被描述成“氣態”，但是咸了解該前驅物可能是液態或固態，該前驅物係經由直接汽化、起泡或昇華利用或沒用惰性氣體輸送至該反應器中。於一些案例中，該經汽化的前驅物能通過電漿產生器。於一具體實例中，該含金屬膜係利用ALD製程來沉積。於另一具體實例中，該含金屬膜係利用CCVD製程來沉積。於另一具體實例中，該含金屬膜係利用熱CVD製程來沉積。本文所用的措辭“反應器”包括，但不限於，反應艙或沉積艙。

【0072】 於某些具體實例中，本文所揭示的方法藉由運用ALD或CCVD方法在引進該反應器以前及/或期間分開該前驅物而避免該金屬前驅物的預反應。

【0073】 於某些具體實例中，該製程運用還原劑。該還原劑通常以氣態引進。適合的還原劑的實例包括，但不限於，氫氣、氫電漿、遠距氫電漿、矽烷類(亦即，二乙基矽烷、乙基矽烷、二甲基矽烷、苯基矽烷、甲矽烷、乙矽烷、胺基矽烷類、氯矽烷類)、硼烷類(亦即，甲硼烷、乙硼烷)、鋁烷類、銻烷類、胂類、氨或其混合物。

【0074】 文中所揭示的沉積方法可能涉及一或更多吹掃氣體(purge gas)。該吹掃氣體，其係用以洗掉未消耗的反應物及/或反應副產物，為不會與該前驅物起反應的惰性氣體。示範吹掃氣體包括，但不限於，氬(Ar)、氮(N₂)、氦(He)、氖、氫(H₂)及其混合物。於某些具體實例中，吹掃氣體例如Ar係在介於約10至約2000 sccm的流速下被供應至該反應器內歷經約0.1至1000秒，藉以吹掃未反應的材料及任何可能留在該反應器中的副產物。

【0075】 能量可被施於該前驅物、還原劑、其他前驅物或其組合中之至少其一以引發反應並且將該含金屬膜或塗層形成於該基材上。此能量可能經由，但不限於，熱、電漿、脈衝電漿、螺旋電漿(helicon plasma)、高密度電漿、誘導耦合電漿、X-射線、電子束、光子、遠距電漿方法及其組合來提供。於某些具體實例中，可使用二次射頻(RF)頻率來源以改變該基材表面的電漿特性。於沉積涉及電漿的具體實例中，該電漿產生製程可能包含電漿在該反應器中直接產生的直接電漿產生製程，或選擇性地在該反應器外側產生電漿而且供應至該反應器內的遠距電漿產生製程。

【0076】 該鈷前驅物可以種種不同方式輸送至該反應艙例如CVD或ALD反應器。於一具體實例中，可利用液體運送系統。於一可供選擇的具體實例中，可運用合併液體運送及閃蒸(flash vaporization)處理單元，例如，舉例來說，明尼蘇達州，休爾瓦的MSP股份有限公司所製造的渦輪汽化器，使低揮發性材料能夠以容積測流方式運送，導致可再現的輸送及沉積而不

會使該前驅物熱分解。本案所述的前驅物組合物可依直接液體注入模式有效地當成來源試劑以將這些鈷前驅物的蒸氣流供入ALD或CVD反應器。

【0077】 於某些具體實例中，這些組合物包括利用烴溶劑者，該烴溶劑由於其能被乾燥至低於ppm位準的水分而特別適合。能用於本發明的示範烴溶劑包括，但不限於，甲苯、均三甲苯(mesitylene)、枯烯(異丙基苯)、對-枯烯(4-異丙基甲苯)、1,3-二異丙基苯、辛烷、十二烷、1,2,4-三甲基環己烷、正-丁基環己烷及萘烷(十氫萘)。本案的前驅物組合物也可能被儲存於不銹鋼容器而且在不銹鋼容器中使用。於某些具體實例中，該組合物中的烴溶劑係高沸點溶劑或具有100°C或更高的沸點。本案的鈷前驅物組合物也可能與其他適合的金屬前驅物混合，而且該混合物用以同時運送兩種金屬以供生長二元含金屬膜。

【0078】 於某些具體實例中，依據製程的需求把從該前驅物藥罐連接到該反應艙的氣體管道加熱至一或更多溫度並且使包含該組合物的容器保持於一或更多溫度以供起泡。於其他具體實例中，把鈷前驅物的組合物注入維持於一或更多溫度下的汽化器以供直接液體注射。

【0079】 氬及/或其他氣體流可被用作載氣以助於在該前驅物脈衝的期間將該至少一鈷前驅物的蒸氣運送至該反應艙。於某些具體實例中，該反應艙製程壓力係介於1與50托耳之間，較佳為介於5與20托耳之間。

【0080】 對於許多應用，高純度Co金屬膜由於包括，但不限於，低電阻率在內的原因而為必要條件。於此技藝中眾所周知的是該Co金屬膜中的某些雜質能提昇電阻率。這些雜質包括，但不限於，碳、氧及氮。因此，必須設計出合適的Co金屬沉積前驅物以限制存於所沉積的Co金屬膜中之碳含量。

【0081】 所沉積的Co金屬膜中之碳和氧含量較佳地應為< 5.0原子%，或更佳為< 2.5原子%，而且最佳為< 1.0原子%。於該膜中的低碳含量會產生具有低電阻率的鈷金屬膜而不需要後沉積處理(post-deposition treatment)例如使該膜暴露於氫或氨電漿。

【0082】 基材溫度是沉積高品質鈷膜時的重要製程變數。典型的基材溫度介於約150°C至約350°C。較高的溫度能促進較高的膜生長速率。因此，希望找到能於高溫下沉積Co膜而不會使雜質例如碳和氧的濃度提高之Co膜前驅物。

【0083】 於含金屬膜沉積技藝中普遍能接受的是在該含金屬膜沉積製程條件之下為液體的前驅物比在該含金屬膜沉積製程條件之下為固體的前驅物更佳。原因包括，但不限於，其相對於固體前驅物的昇華能夠更均勻地將該前驅物運送至該含金屬膜沉積製程。於一具體實例中，該載氣在合適的製程條件之下起泡通過該含金屬膜前驅物。使氣體起泡通過該液體是產生更長的氣液接觸時間及面積的有效手段，這有助於達成被蒸發的液體前驅物飽和的氣流。達成飽和載氣使該前驅物的運送速率最大化，而且一般有利於該沉積製程的操作。

【0084】 於另一具體實例中，載氣射流以90°角或垂直於該液體化學前驅物的表面垂直向下。在各個不同具體實例中，該載氣射流衝擊該液體化學前驅物的表面，從而減少其他該載氣未被引導到該液體化學前驅物的表面之設計(例如起泡器設計)中發生的質量運輸限制。該載氣射流被設計成不管容器中的液位如何，皆能使其具有足以擾動該液體化學前驅物的表面之動量，但是該動量不足以於衝擊位置處產生顯著飛濺。US20160333477及US20170327945中提供用於噴射式運送液體前驅物的容器設計。

【0085】 此外，相對於固態當該前驅物處於液態時，向液體前驅物的熱轉移更有效而且可再現。

【0086】 此外，液體前驅物提供更好的能力來監測用於前驅物運送的安瓿中剩餘之前驅物的量。於一具體實例中，用於前驅物運送的安瓿包含本發明的液體雙(二氮雜二烯)鈷前驅物及用於監測該安瓿中的雙(二氮雜二烯)鈷前驅物水準的液位感測器。

【0087】 出乎意料的是，我們發現本發明的前驅物可藉由變化二氮雜二烯配位子上的烷基取代基而於比此技藝前驅物實質上更低的溫度下還呈現液態。舉例來說，美國專利第9,255,327號敘述該氮原子上的烷基為第三丁基的雙(二氮雜二烯)鈷化合物，雙(1,4-二第三丁基-1,3-二氮雜二烯基)鈷具有174至175 °C的熔點。本發明揭示將該氮原子上的烷基換成第三戊基製造出該化合物雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷，儘管該化合物的分子量有所提昇卻使該熔點降至約55 °C。

【0088】 除此之外，不對稱的二氮雜二烯配位子可使用涉及將二不同一級胺依序加於二酮化合物的合成方法製造。反應參數例如反應時間、反應溫度、添加順序及其他參數的優化可提高期望的不對稱二氮雜二烯配位子之生產率。該不對稱的二氮雜二烯配位子可應用例如分餾、分級結晶(fractional crystallization)及層析的方法與副產物(例如對稱的二氮雜二烯配位子)分離。該經單離的不對稱二氮雜二烯配位子可用以利用此技藝已揭示的已知方法(例如美國專利第9,255,327號)製造不對稱的雙(二氮雜二烯)鈷化合物。

【0089】 於某些具體實例中，雙(二氮雜二烯)鈷前驅物係用以相對於介電表面將含鈷膜選擇性沉積於導電金屬表面上，或相對於介電表面將含鈷膜沉積於金屬氮化物、金屬氧化物或金屬矽化物表面上。

【0090】 Kerrigan等人(Chem. Mater., 2017, 29, 7458)描述使用二氮雜二烯鈷化合物及指定的烷基胺共反應物前驅物將鈷膜低溫選擇性沉積於金屬表面上。在烷基胺共反應物不存在的情形下，並未觀察到金屬膜生長。在氫或氨存在的情形下，本發明的雙(二氮雜二烯)鈷前驅物證實在沒有任何其他前驅物存在的情形下與電介質表面相比，對將含鈷膜沉積於金屬表面及金屬氮化物、金屬氧化物或金屬矽化物表面上具有高選擇性。

【0091】 WO 2016/040077揭示使用雙(二氮雜二烯)鈷前驅物於沉積溫度 $<200^{\circ}\text{C}$ 下將含Co膜選擇性沉積於金屬表面上之方法。出乎意料的是，我們發現本發明的雙(二氮雜二烯)鈷前驅物於 $>200^{\circ}\text{C}$ 的溫度下顯示出優異的選擇性，並且不僅是相對於介電表面觀察到對金屬表面的選擇性而且相對於介電表面觀察到對金屬氮化物及金屬氧化物表面的選擇性。WO 2016/040077中的數據顯示於基材溫度為 250°C ，30托耳壓力及0.5公升/分鐘的氫流量下氮化鈮對二氧化矽的反向選擇性(SiO₂上的Co膜厚度：Ta₂N₅上的Co膜厚度= 4.5 : 1)。本發明中的實施例6顯示，使用本發明的前驅物及製程條件能證明氮化鈮對SiO₂的選擇性高達141。

【0092】 導電金屬表面可包括銅、鈷、鎢及鈦。可在沉積製程之前對該導電金屬表面進行預處理以從該導電金屬表面去除污染物。污染物可包括有機雜質及金屬氧化物。該預處理製程可包括在還原性氣體(例如，舉例來說，氫或氨)存在的情形下於 100 至 500°C 下加熱包含導電金屬表面的結構及/或使包含導電金屬表面的結構暴露於 100 至 500°C 的氫電漿、氨電漿、氮電漿、氫電漿或氨電漿。

【0093】 金屬氮化物表面可包含氮化鈮(TiN)、氮化鈮(TaN)、氮化鎢、氮化鉬等等。

【0094】 介電表面可包含二氧化矽、氟矽酸鹽玻璃(FSG)、有機矽酸鹽玻璃(OSG)、摻碳氧化物(CDO)或多孔性低k材料。該方法所用的低k介電材料之實例包括多孔性OSG(有機矽酸鹽玻璃)。

【0095】 包含導電金屬表面及介電表面的結構可包含：

a) 至少一具有嵌入的導電金屬特徵(例如銅、鈷、鈦或金屬合金)的圖案化介電層；及

b) 至少選擇性沉積於該導電金屬特徵上的鈷層。

【0096】 該結構可另外具有被形成於該圖案化介電層與嵌入的導電金屬特徵之間的金屬阻絕層。該金屬阻絕層包含多種材料例如鈦、氮化鈦、鈦、氮化鈦、鈷、鈦及其他防止銅擴散到介電材料中的先進阻絕材料。

【0097】 Co膜厚度可藉由X射線螢光(XRF)、掃描式電子顯微鏡(SEM)及透射式電子顯微鏡(TEM)來測量。

【0098】 該選擇性可藉由比較在相同製程條件之下沉積於銅和氧化矽上的含鈷膜厚度來測量。銅對氧化矽上的含鈷膜厚度之比率藉由XRF、SEM或TEM來測量較佳為 $> 10:1$ ，更佳為 $> 100:1$ ，而且最佳為 $> 350:1$ 。

【0099】 於一具體實例中，對由本發明的鈷前驅物所沉積之鈷膜進行退火以降低該膜的電阻率。在該退火製程中將包含鈷膜的結構在包含3至15體積%氫的氣體流中加熱至300至500°C，較佳為加熱至375至425°C。

工作實施例

【0100】 以下實施例顯示製造所揭示的Co錯合物之方法及使用所揭示的Co錯合物作為Co前驅物沈積含Co膜之方法。

【0101】 於該沉積製程中，使50至100 sccm的氫氣經過填充有Co前驅物的不銹鋼容器通行，將Co前驅物運送到該反應艙。該鈷前驅物容器溫度變

化於110°C至120°C之間以達成該前驅物的足夠蒸氣壓。晶圓溫度變化於150°C與300°C之間。該反應艙壓力變化於5至20托耳之間。沉積測試在500至1000 sccm的氫氣或氫氣流存在的情形下完成。沉積時間變化於20秒至20分鐘之間以達成不同厚度的Co膜。

【0102】 鈷膜利用CN-1噴頭式反應器長在矽、氧化矽、PVD TaN、PVD TiN及銅基板上。

【0103】 Co膜厚度係藉由X射線螢光(XRF)及掃描式電子顯微鏡(SEM)來測量。

實施例1

1,4-二第三戊基-1,4-二氮雜-1,3-丁二烯的製備

【0104】 經由注射器將去離子水(20 mL)中乙二醛(7.5 mL, 65 mmol)的40重量%水溶液逐滴加於裝在Schlenk圓底燒瓶中之去離子水(15 mL)中第三戊基胺(19.8 mL, 170 mmol)的溶液。添加之後，該溶液的顏色變為黃色，然後是橙色。經過30分鐘之後，該水層的頂部形成油性橙色層。攪拌1小時之後，將15 mL己烷加於兩相溶液。於室溫下在氮氣之下再攪拌2小時之後，使該兩相溶液分離。水層用10 mL己烷類來萃取並且予以分離。合併有機部分，並且經過5 g的硫酸鎂乾燥。將該硫酸鎂過濾並且用5 mL己烷類清洗。合併該有機部分，並且於環境溫度下在動態真空之下除去揮發物。藉由GC-MS、IR及¹H NMR分析結果的淺黃色液體。¹H NMR (甲苯-d₈)：7.85 (s), 1.46 (q), 1.0 (s), 0.75 (t)。該IR光譜顯示於1632cm⁻¹處對應於C=N拉伸的強吸收度。GC-MS分析顯示純度> 99%。

實施例2

第27頁，共 35 頁(發明說明書)

1-第三戊基-4-異丁基-1,4-二氮雜-1,3-丁二烯的製備

【0105】 將乙二醛(20.3 g, 140 mmol)的40重量%水溶液置於200 mL Schlenk燒瓶中。對此溶液添加30 mL己烷中第三戊基胺(6.1 g, 70 mmol)的溶液。將得到的淡黃色兩相溶液攪拌45分鐘。對此溶液中添加30 mL己烷中異丁基胺(5.85 g, 80 mmol)的溶液。將得到的淡黃色雙相溶液再攪拌45分鐘。分離水層並且用20 mL己烷類清洗。合併二有機部分，並且經過硫酸鎂乾燥20分鐘。將該硫酸鎂過濾並且用5 mL己烷類清洗。合併該有機部分，並且於環境溫度下在動態真空之下除去揮發物。藉由GC-MS分析結果的淺黃色液體。採用分餾將期望的不對稱二氮雜二烯配位子與揮發性較高的1,4-二異丁基-1,4-二氮雜-1,3-丁二烯及揮發性較低的1,4-二第三戊基-1,4-二氮雜-1,3-丁二烯分離。

實施例3

雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷的製備

【0106】 於充滿氬氣的手套箱中，將50 mL THF中1,4-二第三戊基-1,4-二氮雜-1,3-丁二烯(5.9 g, 30 mmol)的溶液置於配備攪拌子的100 mL圓底燒瓶中。切割鋰金屬棒以產生鋰金屬切片(0.21 g, 30 mmol)。用剪刀將此鋰金屬切片小心地剪成十二小片。伴隨著攪拌將該小片一次一片地加於該淺黃色溶液。添加鋰之後，該溶液立即變暗沉並且最終變成暗紅色。將此暗紅色溶液攪拌4小時。於250 mL Schlenk圓底燒瓶中，伴隨著攪拌形成100 mL THF中溴化鈷(II) (3.25 g, 15 mmol)的亮藍色溶液。在10分鐘內將(1,4-二第三戊基-1,4-二氮雜-1,3-丁二烯)鋰溶液加於該溴化鈷溶液。添加之後，顏色立即變暗沉。添加完成之後，將該深黃色/綠色溶液攪拌16小時。在真空之下除去THF，產生橄欖綠色固體。將該固體重新溶解於甲苯(50 mL)中並且

通過0.2微米的氧化鋁膜過濾器過濾。在真空之下除去甲苯，產生橄欖綠色固體。產物於120°C於120毫托耳壓力下昇華，歷時2小時。IR光譜於以下頻率(cm^{-1})顯示出顯著峰值：3039 (w)、2966 (vs)、2927 (s)、1459 (vs)、1171 (vs)、1010 (s)、762 (vs)。值得注意的是，於1632 cm^{-1} 處沒有C=N雙鍵的強峰(如對於游離配位子觀察到的那樣)，證實在減少的配位子配位於鈷原子之後導致有效C=N雙鍵的損失。

【0107】 該昇華產物的TGA分析顯示具有低非揮發性殘餘物的化合物揮發了1.1% (圖4)。該化合物的DSC分析顯示相應於約55°C的熔點之吸熱(圖1)。

實施例4

雙(1-第三戊基-4-異丁基-1,3-二氮雜二烯基)鈷的製備及含鈷膜的沉積

【0108】 將鋰金屬加於四氫呋喃中1-第三戊基-4-異丁基-1,4-二氮雜-1,3-丁二烯的溶液。於室溫下攪拌結果的溶液。然後將此溶液加於四氫呋喃中無水溴化鈷的攪拌懸浮液。於室溫下攪拌結果的溶液。在真空之下除去溶劑。藉由真空轉移將結果化合物純化以產生雙(1-第三戊基-4-異丁基-1,3-二氮雜二烯基)鈷。於沉積製程中，藉由使100 sccm的氬氣經過填充有雙(1-第三戊基-4-異丁基-1,3-二氮雜二烯基)鈷的不銹鋼容器通行，將雙(1-第三戊基-4-異丁基-1,3-二氮雜二烯基)鈷運送至該反應艙。製程條件為：容器溫度120°C、壓力10托耳。沉積時間為10至20分鐘。基材溫度介於200至275°C。使氬氣(200 sccm)及氫氣(500 sccm)流過該沉積艙。該基材為TiN、Cu及SiO₂。

實施例5

第29頁，共 35 頁(發明說明書)

含鈷膜的熱沉積

【0109】 製程條件為：容器溫度110°C、壓力1托耳。於各溫度下完成100個循環，其中鈷前驅物脈衝為5秒，接著於500 sccm下進行20秒的Ar吹掃。該基材溫度介於150至350°C。該基材為TiN、Cu及SiO₂。

表I

溫度(°C)	Cu/SiO ₂	TiN/SiO ₂
150	42	5
200	40	5
250	70	5.7
275	66	13
300	9.5	6.2
325	2	1.6
350	1.8	1.3

【0110】 表I顯示選擇性對基材溫度的依數性。表I中的數據係藉由XRF測得沉積於銅、氮化鈦及二氧化矽上的含鈷膜之相對厚度。於250至275°C的溫度範圍內觀察到Cu及TiN的最大選擇性。

實施例6

含鈷膜的氫CVD

【0111】 於沉積製程中，藉由使100 sccm的氫氣經過填充有雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷的不銹鋼容器通行，將雙(1,4-二第三戊基-1,3-

二氮雜二烯基)鈷運送至該反應艙。製程條件為：容器溫度120°C、壓力10托耳。沉積時間為10至20分鐘。基材溫度介於200至275°C。使氫氣(200 sccm)及氬氣(500 sccm)流過該沉積艙。該基材為TiN、Cu及SiO₂。

表II

溫度(°C)	Cu/SiO ₂	TiN/SiO ₂
200	1136	8.8
200	1543	26.3
200	1150	8.5
225	1638	26.7
225	2424	43.1
250	350	62.1
250	415	81.8
250	808	141.3
275	189	110.4

【0112】 表II顯示選擇性對基材溫度的依數性。表II中的數據係藉由XRF測得沉積於銅、氮化鈦及二氧化矽上的含鈷膜之相對厚度。於250至275°C的溫度範圍內觀察到於銅相對於二氧化矽上沉積的高選擇性，而且於225°C下觀察到最大選擇性。於225至275°C的溫度範圍內觀察到於氮化鈦相對於二氧化矽上沉積的高選擇性，而且於250°C下觀察到最大選擇性。

【0113】 圖2顯示於225°C下沉積於銅基材上的膜含有> 95原子%的鈷。

【0114】 圖3顯示在含氫氣氛之下退火30分鐘可將該鈷膜進一步純化。其含有> 99.9原子%鈷。退火條件為：溫度400°C、氮氣流量450 sccm、氫氣流量50 sccm、壓力50托耳。

實施例7

含鈷膜的氮CVD

【0115】 於沉積製程中，藉由使100 sccm的氫氣經過填充有雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷的不銹鋼容器通行，將雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷運送至該反應艙。製程條件為：容器溫度120°C、壓力10托耳。沉積時間為10至20分鐘。使氫氣(200 sccm)及氮氣(500 sccm)流過該沉積艙。基材溫度介於150至300°C。該基材為TiN、Cu及SiO₂。

於250°C下將A含鈷膜沉積於該基材上，沉積時間為10分鐘。TiN對二氧化矽的選擇性為170。銅對二氧化矽的選擇性為317。

實施例8

含鈷膜的氮ALD

【0116】 於沉積製程中，藉由使100 sccm的氫氣經過填充有雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷的不銹鋼容器通行，將雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷運送至該反應艙。製程條件為：容器溫度120°C、基材溫度250°C、壓力5托耳。該基材為TiN、Cu及SiO₂。Co前驅物、氫氣(1000 sccm)、氮氣(1000 sccm)及氫氣(1000 sccm)的脈衝分別為3至5秒、10秒、10秒及5秒。循環數變化於200至300個循環。

表III

Cu/SiO ₂	TiN/SiO ₂
---------------------	----------------------

第32頁，共 35 頁(發明說明書)

29	15
24	12
26	12

【0117】 表III中的數據顯示使用氫ALD製程觀察到於Cu和TiN相對於二氧化矽上沉積的選擇性。

實施例9

二氧化鈦及二氧化矽上含鈷膜的氫CVD

【0118】 於沉積製程中，藉由使100 sccm的氫氣經過填充有雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷的不銹鋼容器通行，將雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷運送至該反應艙。製程條件為：容器溫度120°C、壓力10托耳。沉積時間為5至20分鐘。基材溫度介於225至275°C。使氫氣(100 sccm)及氫氣(500 sccm)流過該沉積艙。該基材為TiO₂及SiO₂。

表IV

沉積時間， 分鐘	選擇性， TiO ₂ /SiO ₂
5	10.0
10	16.5
20	17.8

【0119】 表IV顯示觀察到於Cu和TiN相對於二氧化矽上沉積的選擇性。

實施例10

1-第三戊基-4-異丙基-1,4-二氮雜-1,3-丁二烯的合成

【0120】 經由滴液漏斗將去離子水(70 mL)中乙二醛(25 mL, 219 mmol)的40重量%水溶液逐滴加於裝在Schlenk圓底燒瓶中之去離子水(50 mL)中第三戊基胺(19.1 g, 219 mmol)及異丙基胺(12.9 g, 219 mmol)的溶液。添加之後，該溶液的顏色變為淡黃色。經過15分鐘之後，該水層的頂部形成明顯的淺橙色層。攪拌30分鐘之後，將50 mL己烷類加於混合物。於室溫下再攪拌15分鐘之後，使該兩相溶液分離。水層用20 mL己烷類來萃取並且予以分離。合併有機部分，並且經過15 g的硫酸鎂乾燥。將該硫酸鎂過濾並且用10 mL己烷類清洗。合併該有機部分，並且於環境溫度下在動態真空之下除去揮發物以產生淡黃色液體。該IR光譜顯示於 1632cm^{-1} 處對應於C=N拉伸的強吸收度。GC-MS分析顯示有三峰，其比例約為1:2:1，對應於1,4-二異丙基-1,4-二氮雜-1,3-丁二烯、1-第三戊基-4-異丙基-1,4-二氮雜-1,3-丁二烯及1,4-二第三戊基-1,4-二氮雜-1,3-丁二烯(按滯留時間增長的順序)。採用分餾將期望的不對稱二氮雜二烯配位子與揮發性較高的1,4-二異丁基-1,4-二氮雜-1,3-丁二烯及揮發性較低的1,4-二第三戊基-1,4-二氮雜-1,3-丁二烯分離。

實施例11

雙(1-第三戊基-4-異丙基-1,3-二氮雜二烯基)鈷的製備及含鈷膜的沉積

【0121】 將鋰金屬加於四氫呋喃中1-第三戊基-4-異丁基-1,4-二氮雜-1,3-丁二烯的溶液。於室溫下攪拌結果的溶液。然後將此溶液加於四氫呋喃中

無水溴化鈷的攪拌懸浮液。於室溫下攪拌結果的溶液。在真空之下除去溶劑。藉由真空轉移將結果化合物純化以產生雙(1-第三戊基-4-異丁基-1,3-二氮雜二烯基)鈷。於沉積製程中，藉由使100 sccm的氫氣經過填充有雙(1-第三戊基-4-異丙基-1,3-二氮雜二烯基)鈷的不銹鋼容器通行，將雙(1-第三戊基-4-異丙基-1,3-二氮雜二烯基)鈷運送至該反應艙。製程條件為：容器溫度120°C、壓力10托耳。沉積時間為10至20分鐘。基材溫度介於200至275°C。使氫氣(200 sccm)及氫氣(500 sccm)流過該沉積艙。該基材為TiN、Cu及SiO₂。

實施例12

於經氮化鈦圖案化的基材上沉積含鈷膜

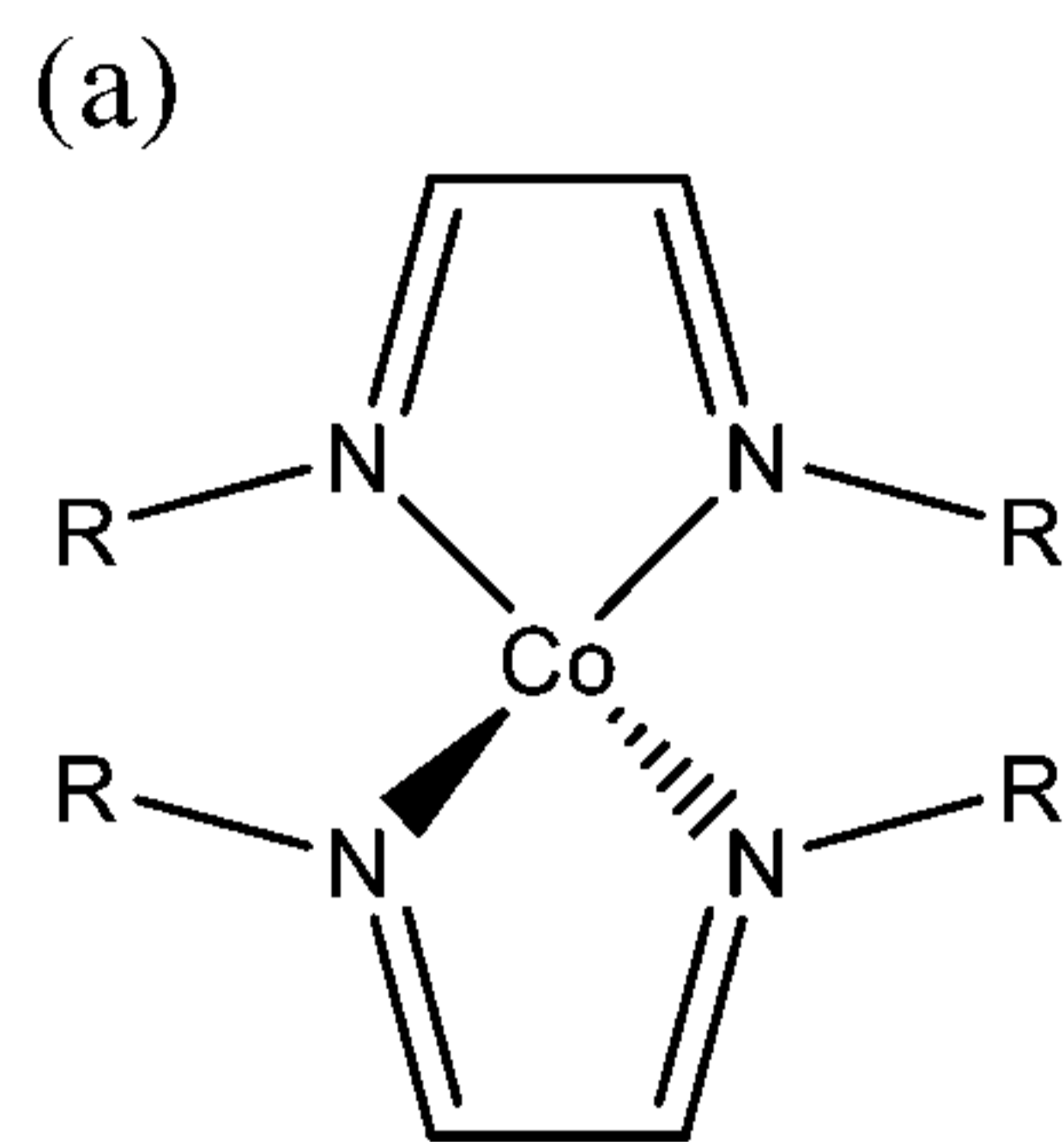
【0122】 於沉積製程中，藉由使氫氣經過填充有雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷的不銹鋼容器通行，將雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷運送至該反應艙。製程條件為：容器溫度120°C、壓力10托耳。該基材的表面溫度為275°C。沉積時間為150秒。該晶圓含有約100 nm寬的溝槽，該溝槽的底部已經沉積氮化鈦。該基材的表面為二氧化矽。

【0123】 鈷沉積之後的圖案化基材的SEM影像顯示相對於該二氧化矽表面，鈷選擇性地沉積於該槽中的氮化鈦表面上(圖5)。

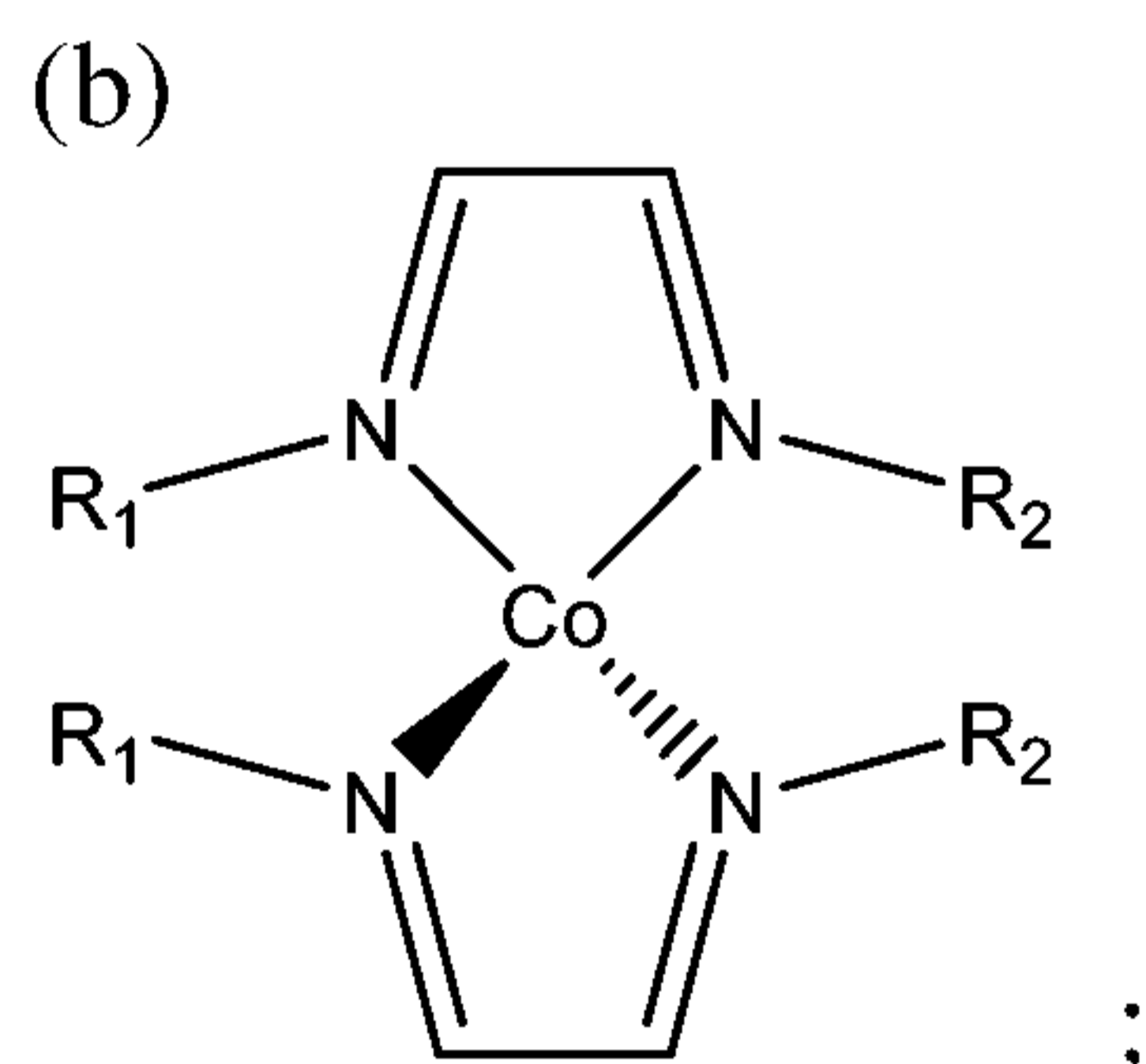
【0124】 儘管上文已經關聯多態樣或具體實例描述本發明的原理，但是應清楚理解的是此敘述僅藉由示範的方式進行，而不是作為對本發明範疇的限制。

【發明申請專利範圍】

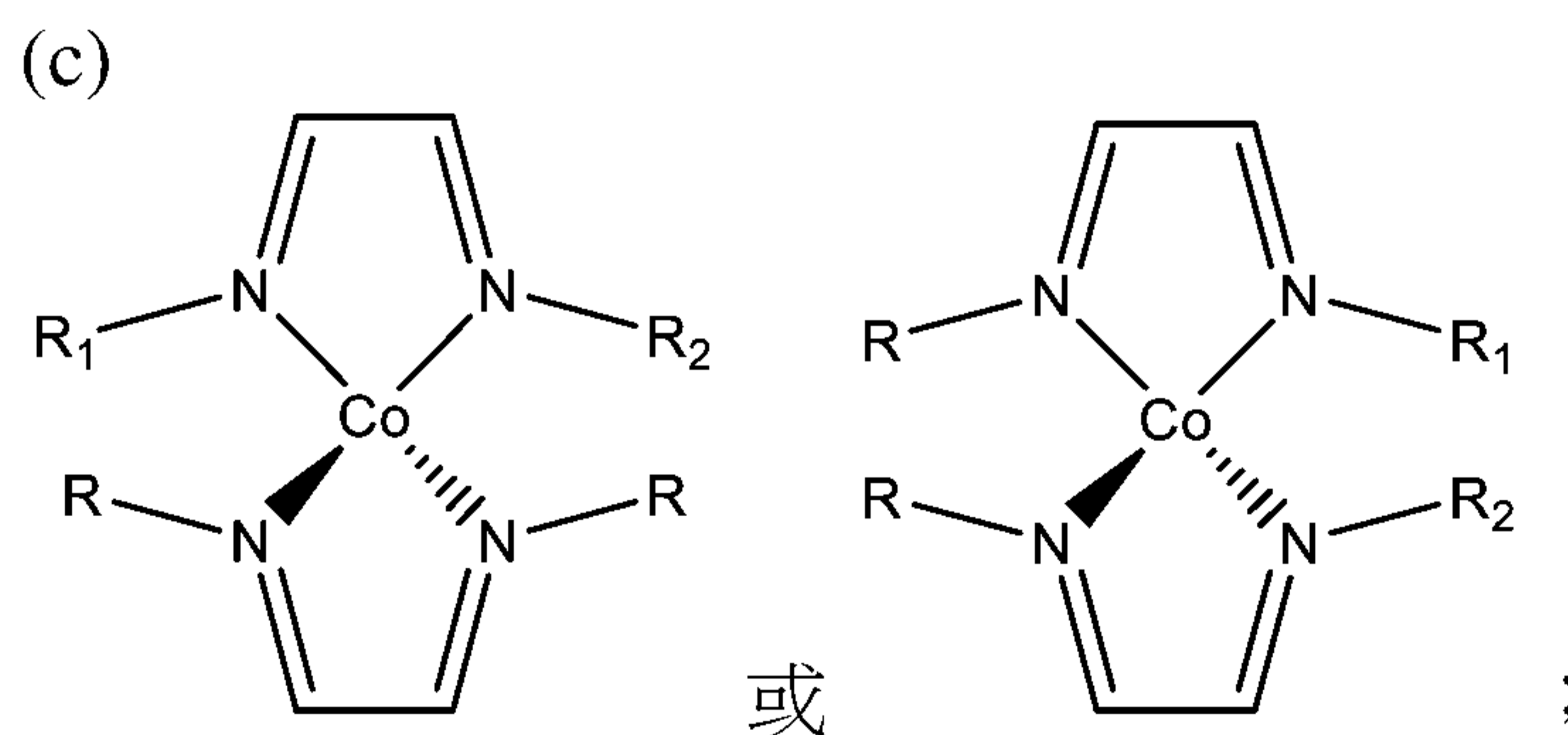
【請求項1】 一種雙(二氮雜二烯)鈷化合物，其具有由以下所組成的群組之結構：



其中R係具有5至10個碳原子的烷基，並且具有結構(a)的雙(二氮雜二烯)鈷化合物具有等於或低於80°C的熔點；



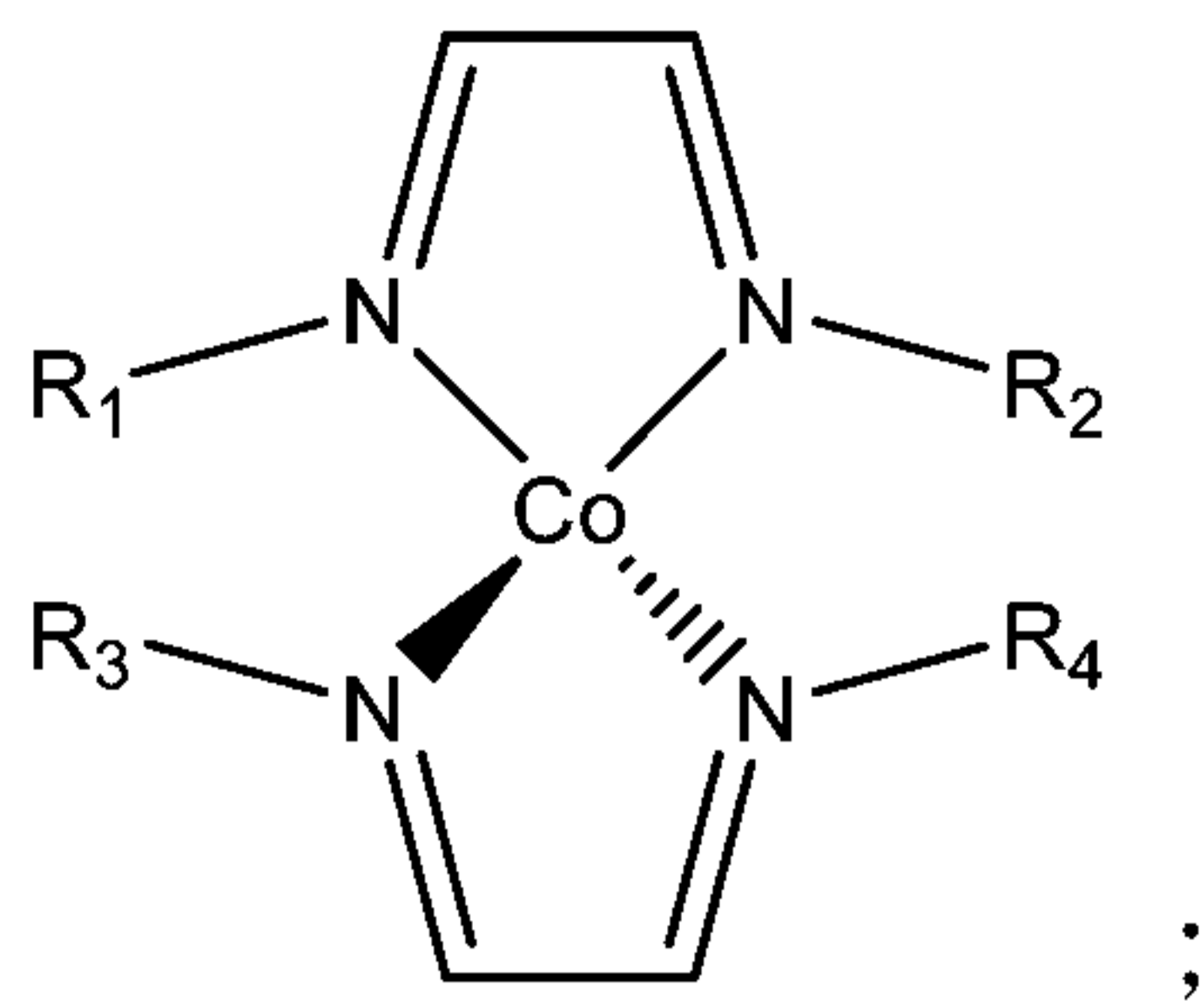
其中R₁及R₂係具有1至10個碳原子的不同烷基；



其中R₁、R₂及R係具有1至10個碳原子的不同烷基；

(d)

(2020年9月修正)



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係具有 1 至 10 個碳原子的不同烷基；及
(e) 其組合。

【請求項2】 如申請專利範圍第1項之雙(二氮雜二烯)鈷化合物，其中(a)組中的R係具有5至7個碳原子的烷基；(b)組中的 R_1 及 R_2 係具有3至5個碳原子的不同烷基；(c)組中的 R_1 、 R_2 及R係具有3至5個碳原子的不同烷基；而且(d)組中的 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係具有3至5個碳原子的不同烷基。

【請求項3】 如申請專利範圍第1項之雙(二氮雜二烯)鈷化合物，其係選自由以下所組成的群組：雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷、雙(1-第三戊基-4-異丁基-1,3-二氮雜二烯基)鈷、雙(1-第三戊基-4-異丙基-1,3-二氮雜二烯基)鈷及其組合。

【請求項4】 如申請專利範圍第1項之雙(二氮雜二烯)鈷化合物，其中具有結構(b)、(c)、(d)的雙(二氮雜二烯)鈷化合物或其組合(e)具有等於或低於80 °C的熔點。

【請求項5】 如申請專利範圍第1項之雙(二氮雜二烯)鈷化合物，其於等於或高於40°C的溫度下為液體化合物。

【請求項6】 一種合成雙(二氮雜二烯)鈷化合物之方法，其包含以下步驟：
將第一種烷基胺加於有機溶劑及水的混合物中之二酮化合物以獲得結果混合物；
將第二種烷基胺加於該結果混合物以獲得反應產物；

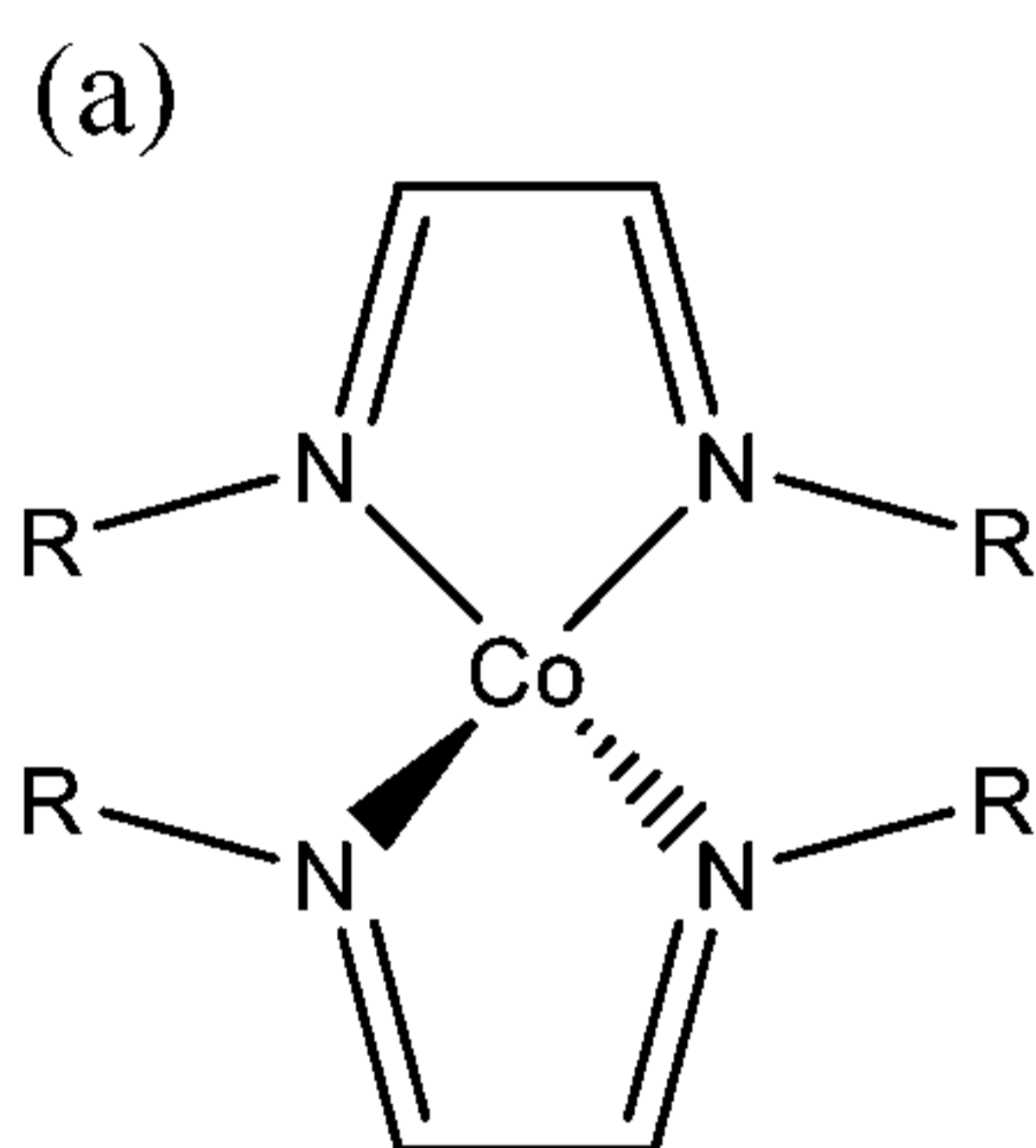
(2020年9月修正)

分離該反應產物以獲得有二不同烷基鍵結於氮原子的二氮雜二烯配
位子；及

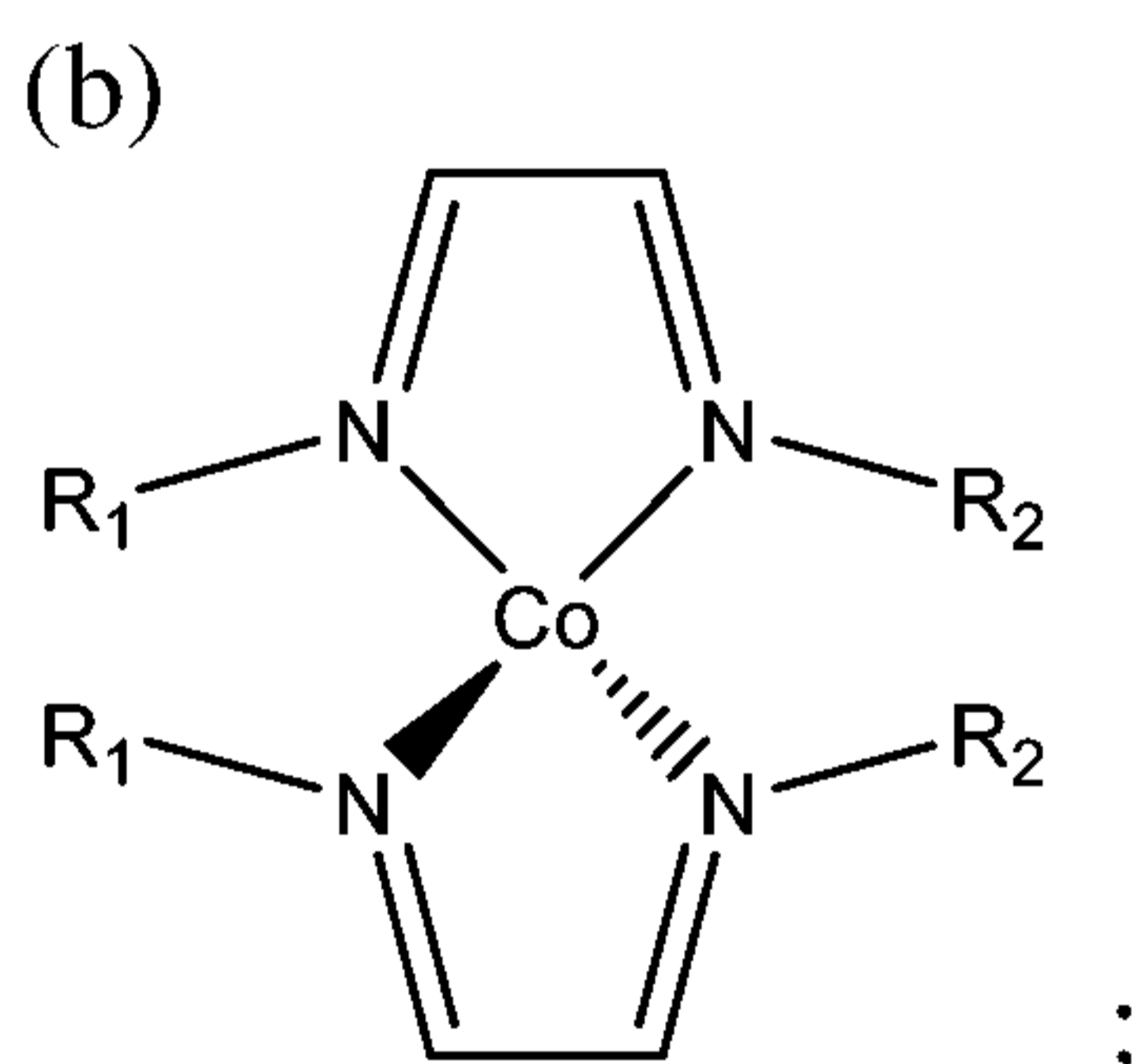
使該二氮雜二烯配位子與鹵化鈷在還原性共反應物(co-reagent)存在
的情形下反應以形成雙(二氮雜二烯)鈷化合物；

其中該第一種烷基胺與該第二種烷基胺不同；而且

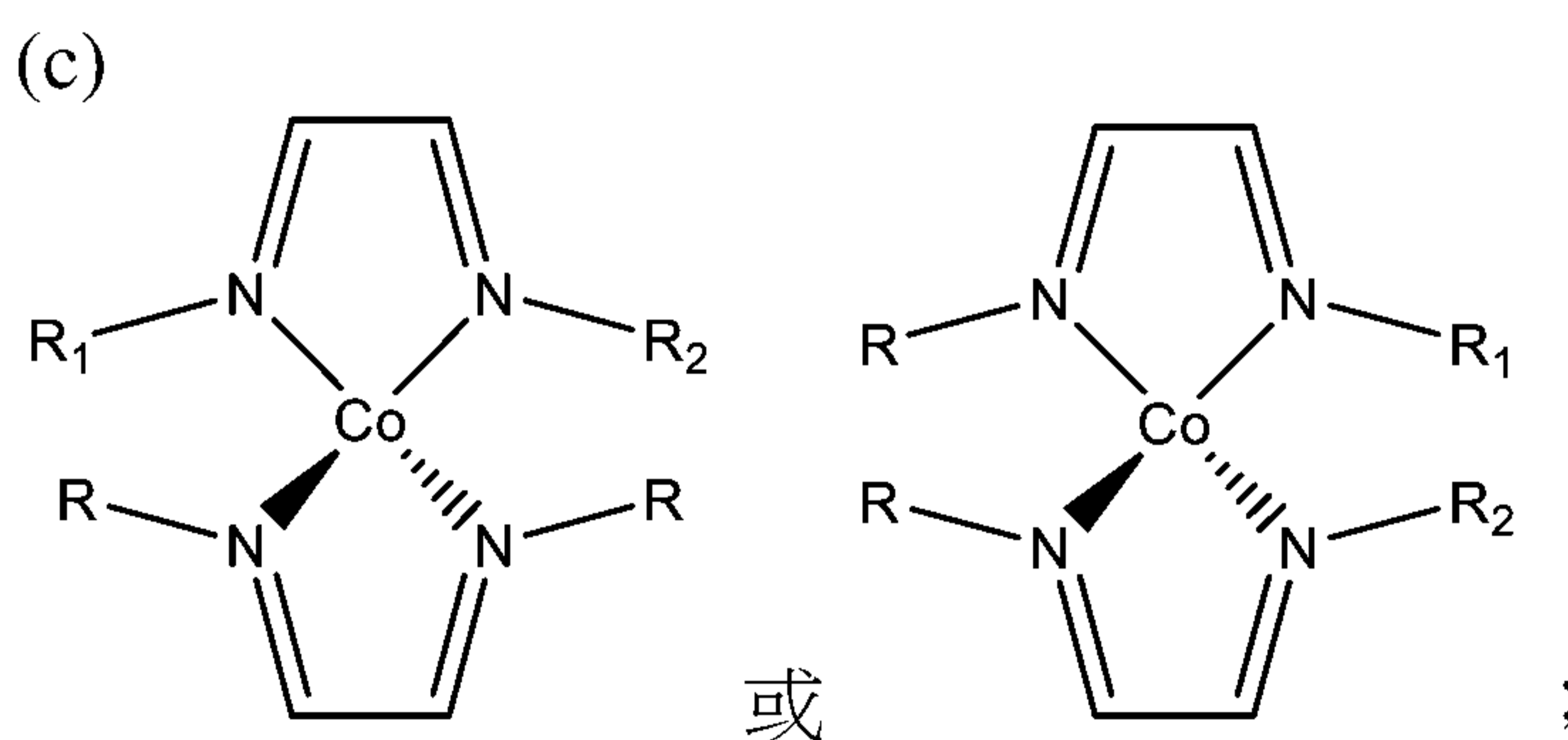
該雙(二氮雜二烯)鈷化合物具有由以下所組成的群組之結構：



其中R係具有5至10個碳原子的烷基；



其中R₁及R₂係具有1至10個碳原子的不同烷基；

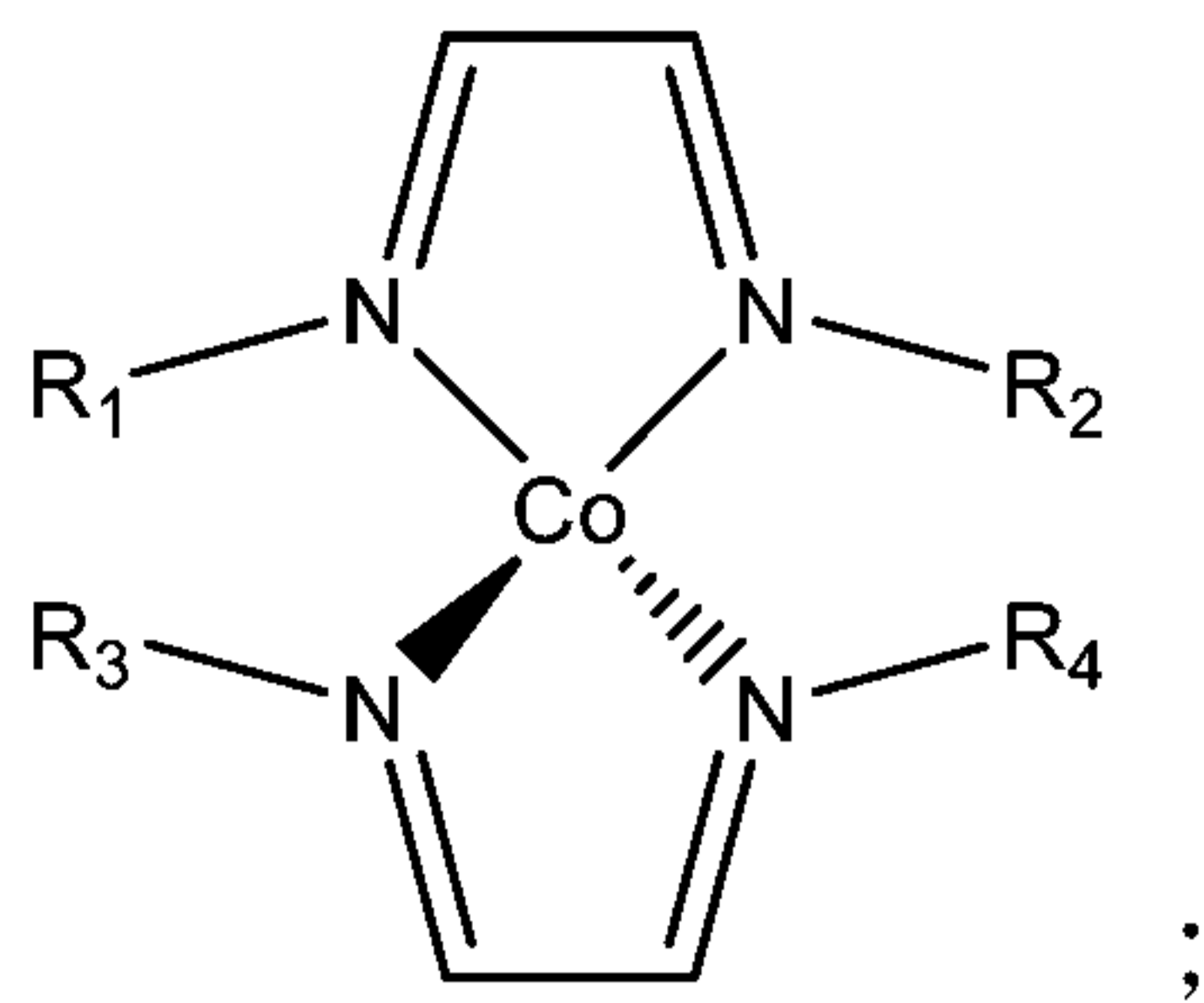


其中R₁、R₂及R係具有1至10個碳原子的不同烷基；

(d)

第3頁，共 13 頁(發明申請專利範圍)

(2020年9月修正)



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係具有 1 至 10 個碳原子的不同烷基；及
(e) 其組合。

【請求項7】 如申請專利範圍第6項之方法，其中該第一種烷基胺係獨立地選自由第三丁基、第三戊基、異丁基、異丙基及正丙基所組成的群組；該鹵化鈷係選自由氯化鈷、溴化鈷及碘化鈷所組成的群組；而且該有機溶劑係選自由烴溶劑、己烷類、四氫呋喃、二乙醚、甲苯及其組合所組成的群組。

【請求項8】 如申請專利範圍第6項之方法，其中(a)組中的R係具有5至7個碳原子的烷基；(b)組中的 R_1 及 R_2 係具有3至5個碳原子的不同烷基；(c)組中的 R_1 、 R_2 及R係具有3至5個碳原子的不同烷基；而且(d)組中的 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係具有3至5個碳原子的不同烷基；而且該雙(二氮雜二烯)鈷化合物具有等於或低於 80°C 的熔點，或於等於或高於 40°C 的溫度下為液體化合物。

【請求項9】 如申請專利範圍第6項之方法，其中該雙(二氮雜二烯)鈷化合物係選自由以下所組成的群組：雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷、雙(1-第三戊基-4-異丁基-1,3-二氮雜二烯基)鈷、雙(1-第三戊基-4-異丙基-1,3-二氮雜二烯基)鈷及其組合。

【請求項10】 一種將含Co膜沉積於反應器中的基材上之方法，其包含：
將該基材提供給該反應器；
提供Co前驅物給該反應器；

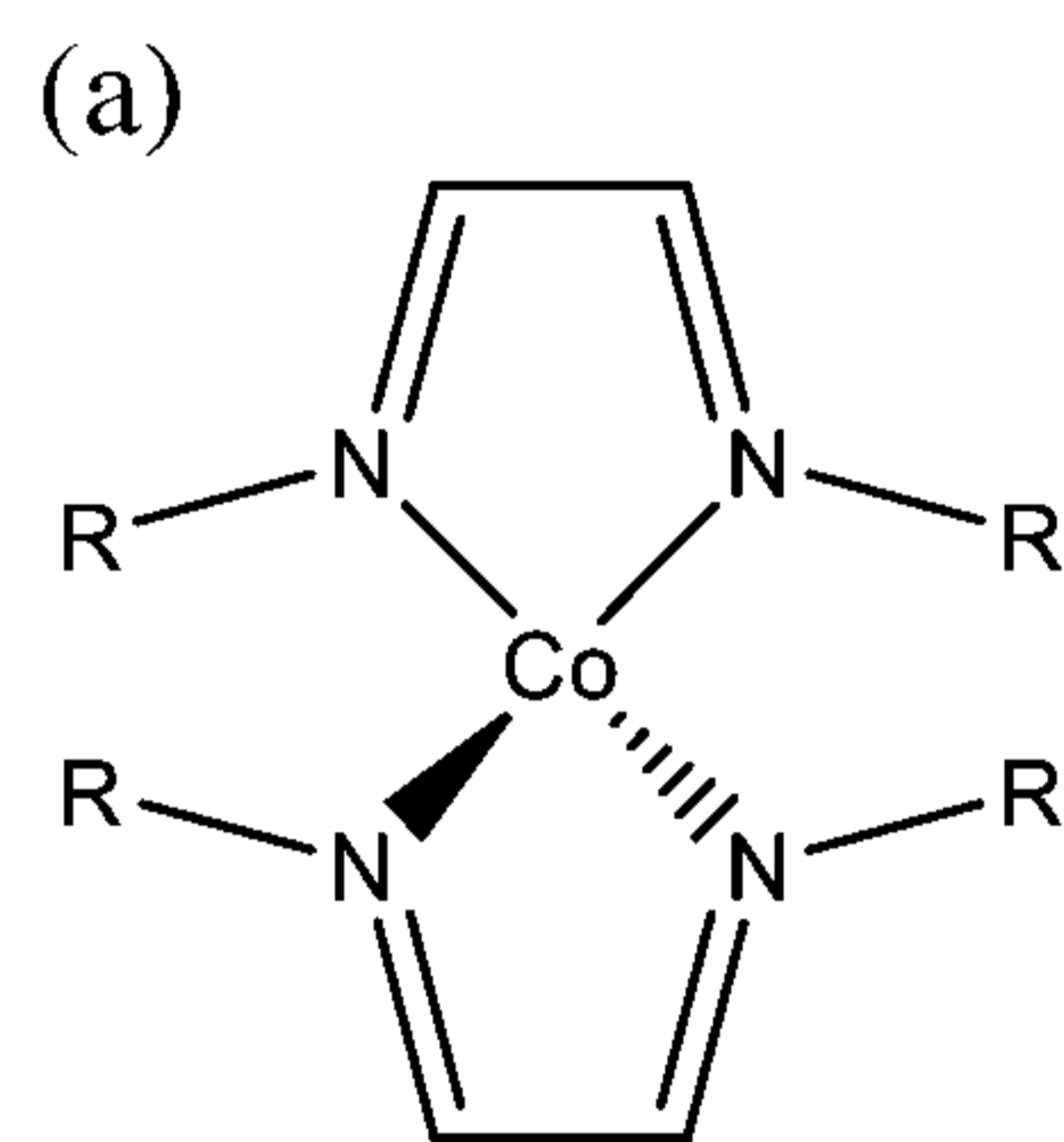
(2020年9月修正)

使該基材與該Co前驅物接觸；及

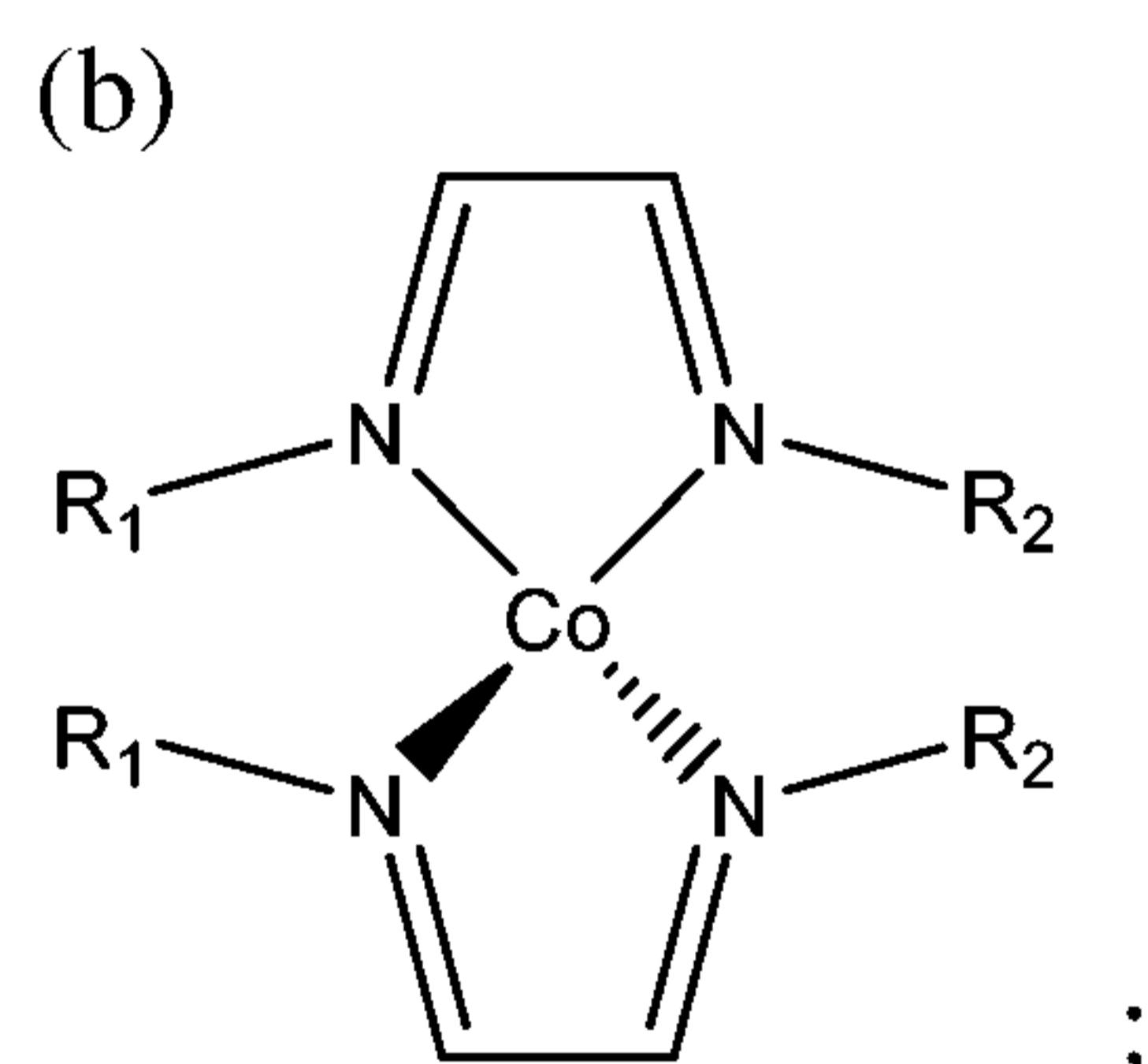
將該Co膜形成於該基材上；

其中該基材係選自由以下所組成的群組：金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬矽化物、矽、氧化矽、氮化矽、氟矽酸鹽玻璃(FSG)、有機矽酸鹽玻璃(OSG)、摻碳氧化物(CDO)、多孔性低k材料及其組合；而且

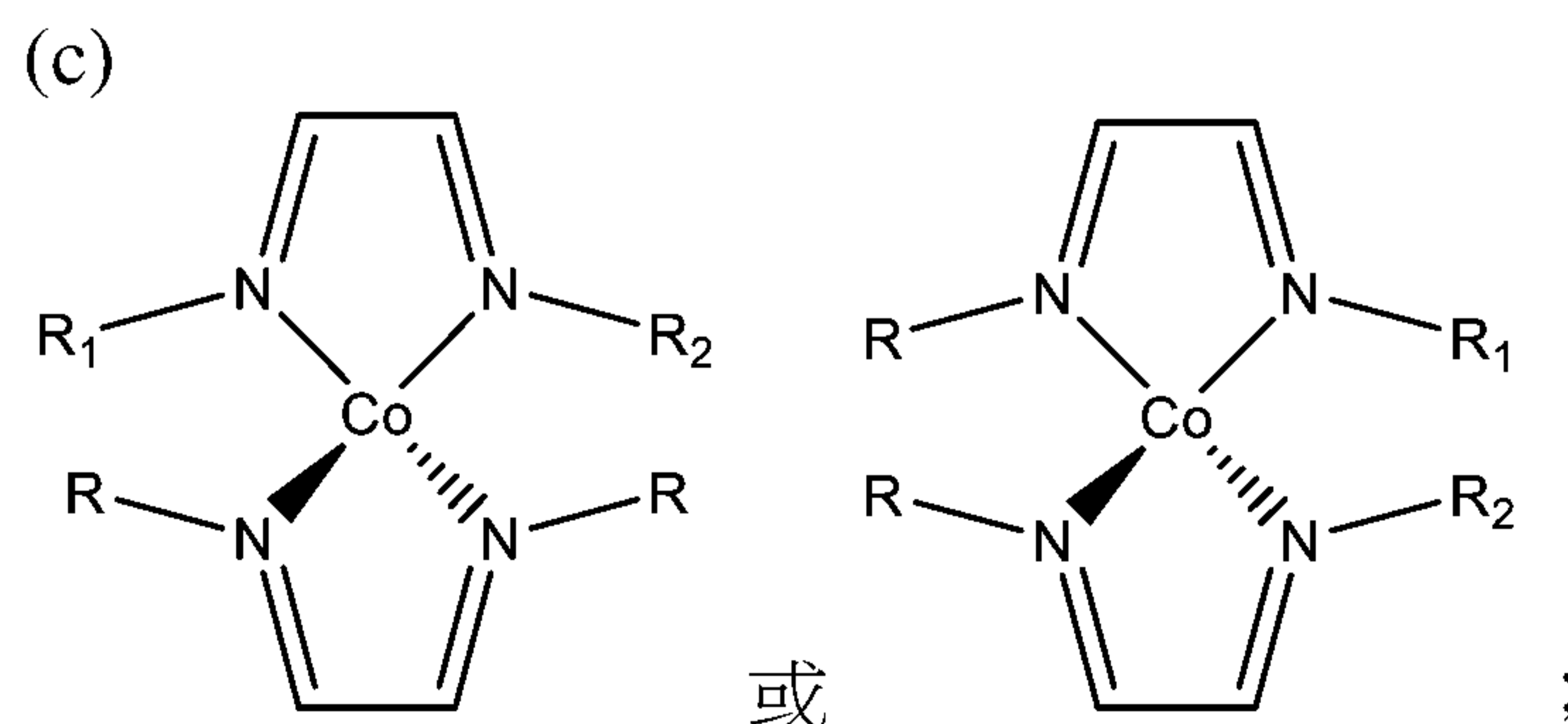
該Co前驅物係具有選自由以下所組成的群組之結構的雙(二氮雜二烯)鈷化合物：



其中R係具有5至10個碳原子的烷基；

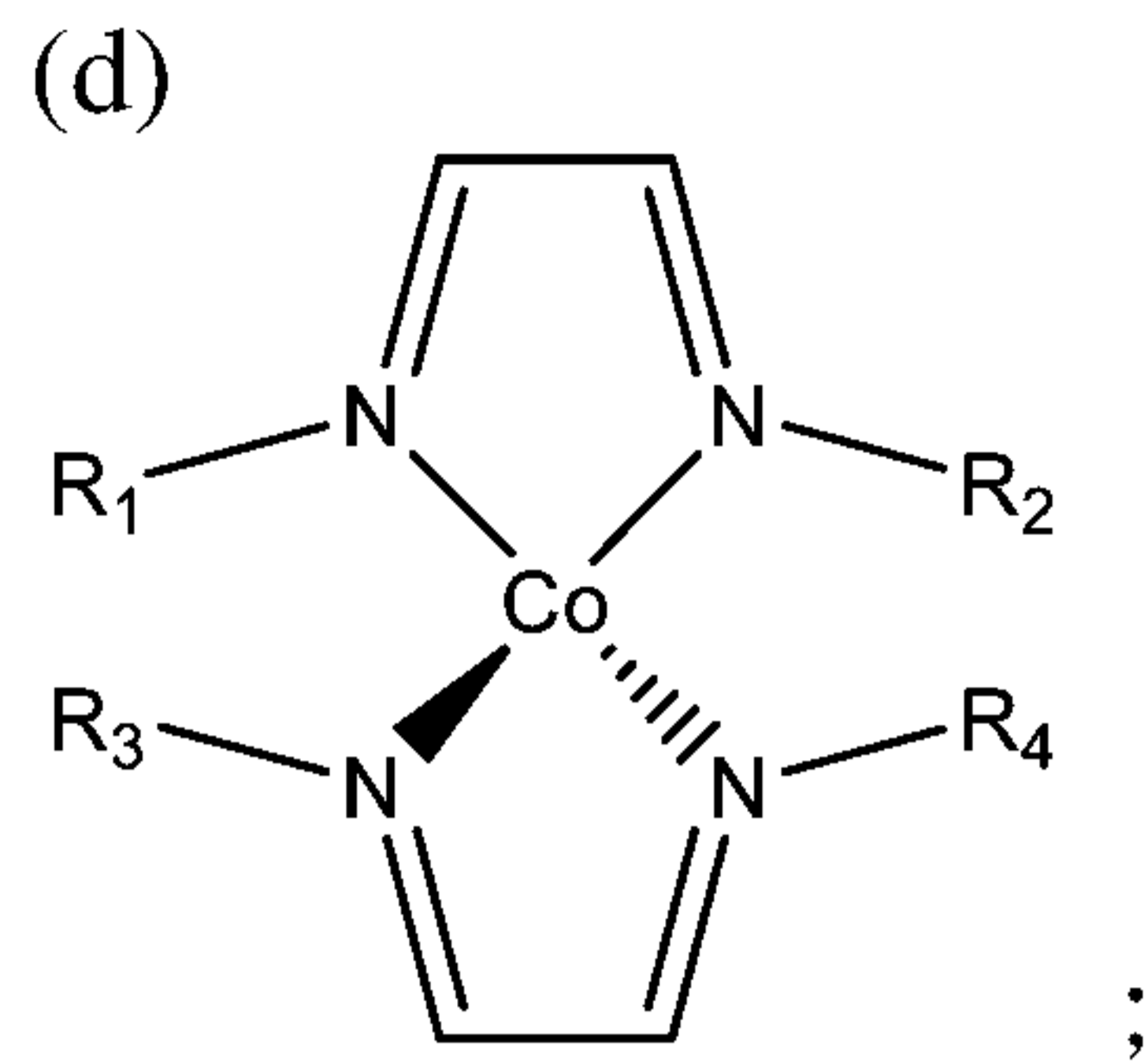


其中R₁及R₂係具有1至10個碳原子的不同烷基；



(2020年9月修正)

其中 R_1 、 R_2 及 R 係具有1至10個碳原子的不同烷基；



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係具有1至10個碳原子的不同烷基；及

(e) 其組合。

【請求項11】 如申請專利範圍第10項之方法，其中該含Co膜係選自由鈷膜、氧化鈷膜、矽化鈷膜、氮化鈷膜及其組合所組成的群組；而且該含Co膜係藉由選自由以下所組成的群組之方法來沉積：熱CVD、熱ALD、電漿強化ALD (PEALD)、電漿強化化學氣相沉積(PECVD)及電漿強化循環式化學氣相沉積(PECCVD)。

【請求項12】 如申請專利範圍第10項之方法，其中(a)組中的 R 係具有5至7個碳原子的烷基；(b)組中的 R_1 及 R_2 係具有3至5個碳原子的不同烷基；(c)組中的 R_1 、 R_2 及 R 係具有3至5個碳原子的不同烷基；而且(d)組中的 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係具有3至5個碳原子的不同烷基；而且該雙(二氮雜二烯)鈷化合物具有等於或低於 80°C 的熔點，或於等於或高於 40°C 的溫度下為液體化合物。

【請求項13】 如申請專利範圍第10項之方法，其中該雙(二氮雜二烯)鈷化合物係選自由以下所組成的群組：雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷、雙(1-第三戊基-4-異丁基-1,3-二氮雜二烯基)鈷、雙(1-第三戊基-4-異丙基-1,3-二氮雜二烯基)鈷及其組合。

(2020年9月修正)

【請求項14】 如申請專利範圍第10項之方法，其另外包含選自由以下所組成的群組之步驟：從該基材表面去除污染物的預處理；於含氫氣體流中將該含Co膜加熱到300至500°C的退火；及其組合。

【請求項15】 如申請專利範圍第10項之方法，其中該含Co膜含有小於2.5原子%的碳或氮。

【請求項16】 一種將鈷選擇性沉積於反應器中的基材上之方法，其包括以下步驟：

將該基材提供給該反應器，其中該基材包含至少一圖案化介電層及至少一含圖案化金屬的層；

提供Co前驅物給該反應器；

使該基材與該Co前驅物接觸；及

將含Co膜形成於該基材上；

其中，

該至少一圖案化介電層係選自由以下所組成的群組：二氧化矽、氟矽酸鹽玻璃(FSG)、有機矽酸鹽玻璃(OSG)、摻碳氧化物(CDO)、多孔性低-k材料及其組合；

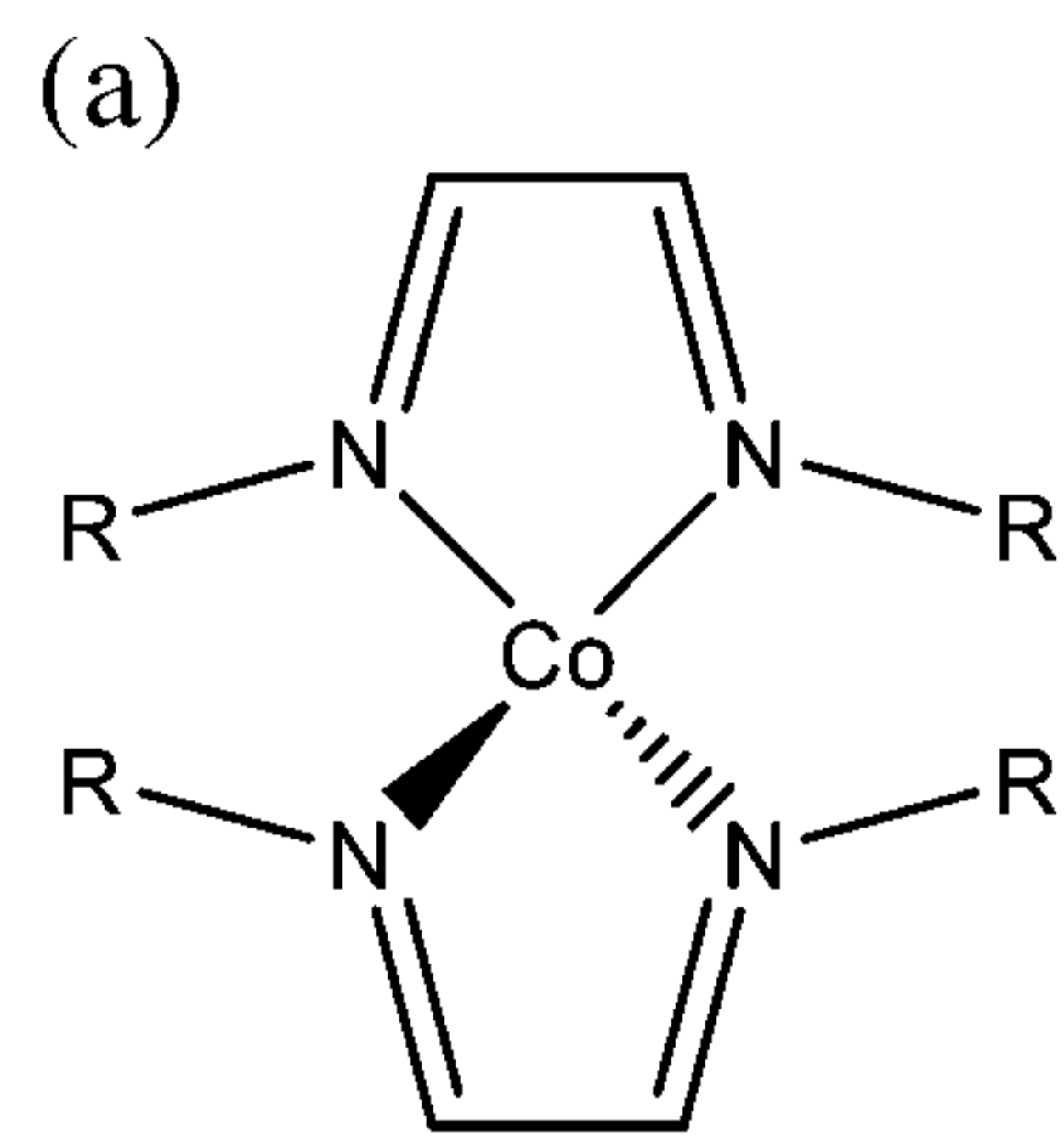
至少一含圖案化金屬的層係選自由以下所組成的群組：選自由銅或銅合金、鈷或鈷合金、鈦或鈦合金及其組合所組成的群組之導電金屬層；金屬氧化物；金屬氮化物；金屬矽酸鹽層；及其組合；

將該含Co膜選擇性地形成於該至少一圖案化導電金屬層上，而且形成於該至少一圖案化導電金屬層上對比於形成於該至少一圖案化介電層上的含鈷膜厚度比率 > 1 ；

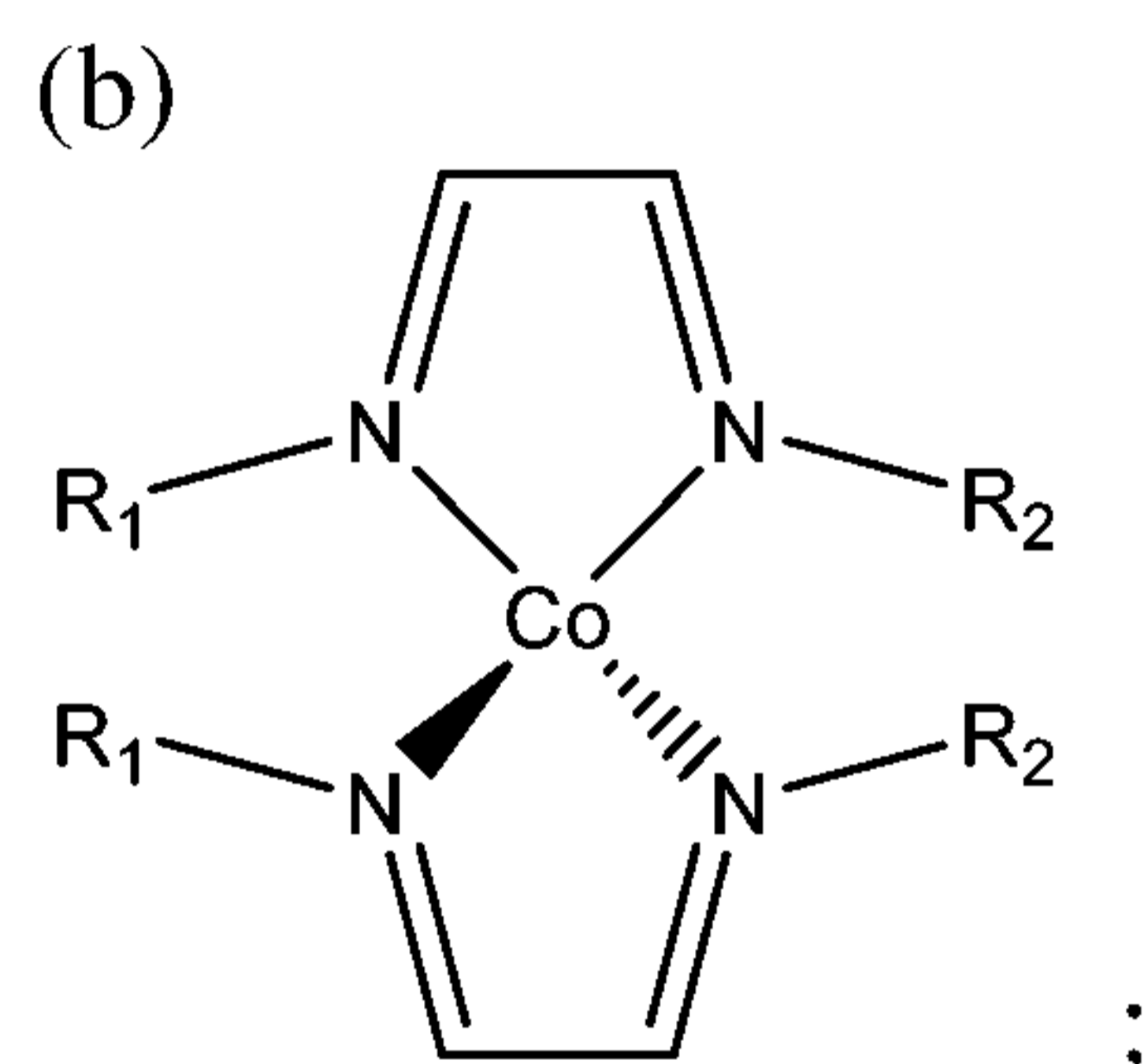
而且

(2020年9月修正)

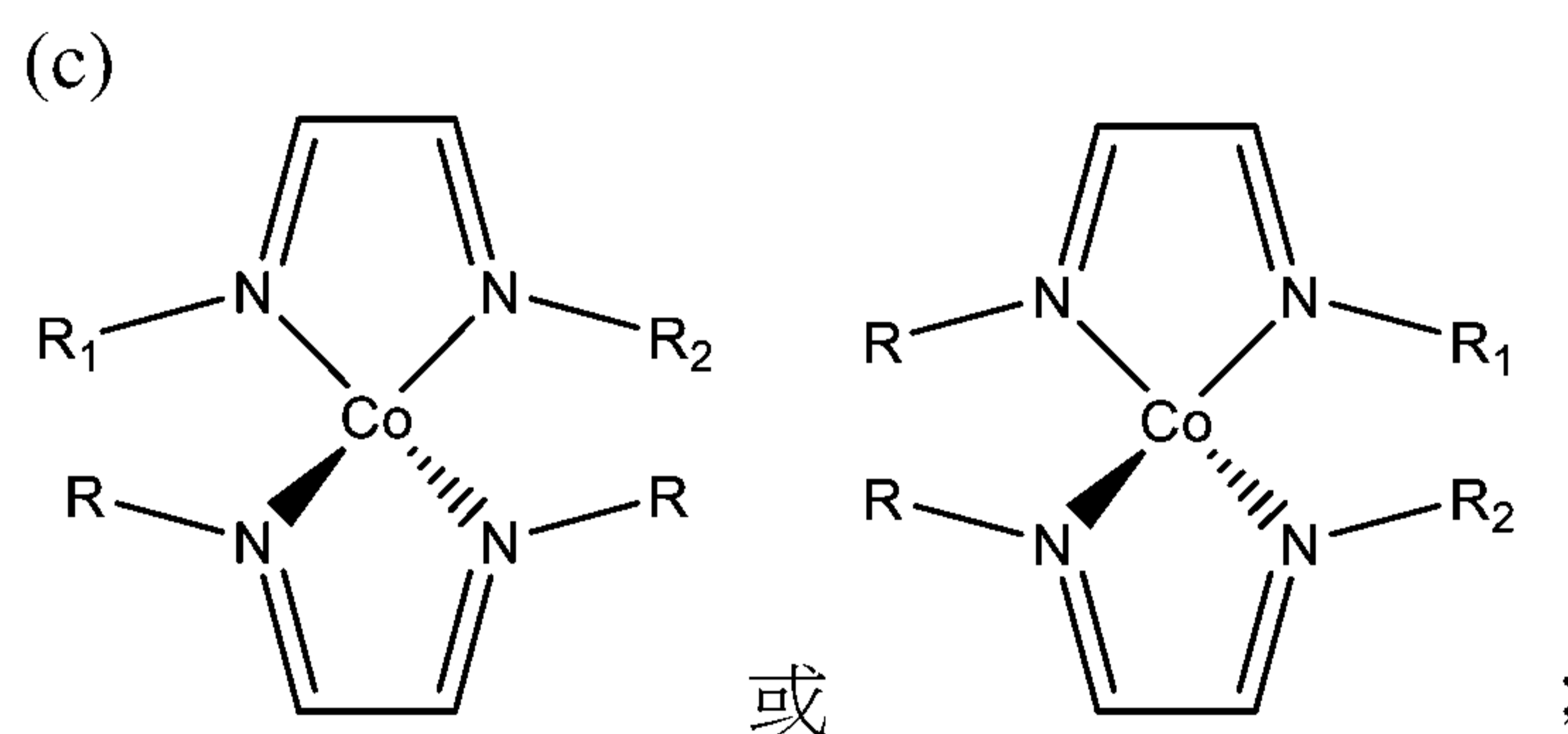
該Co 前驅物係具有選自由以下所組成的群組之結構的雙(二氮雜二烯)鈷化合物：



其中R係具有5至10個碳原子的烷基，並且具有結構(a)的雙(二氮雜二烯)鈷化合物具有等於或低於80°C的熔點；



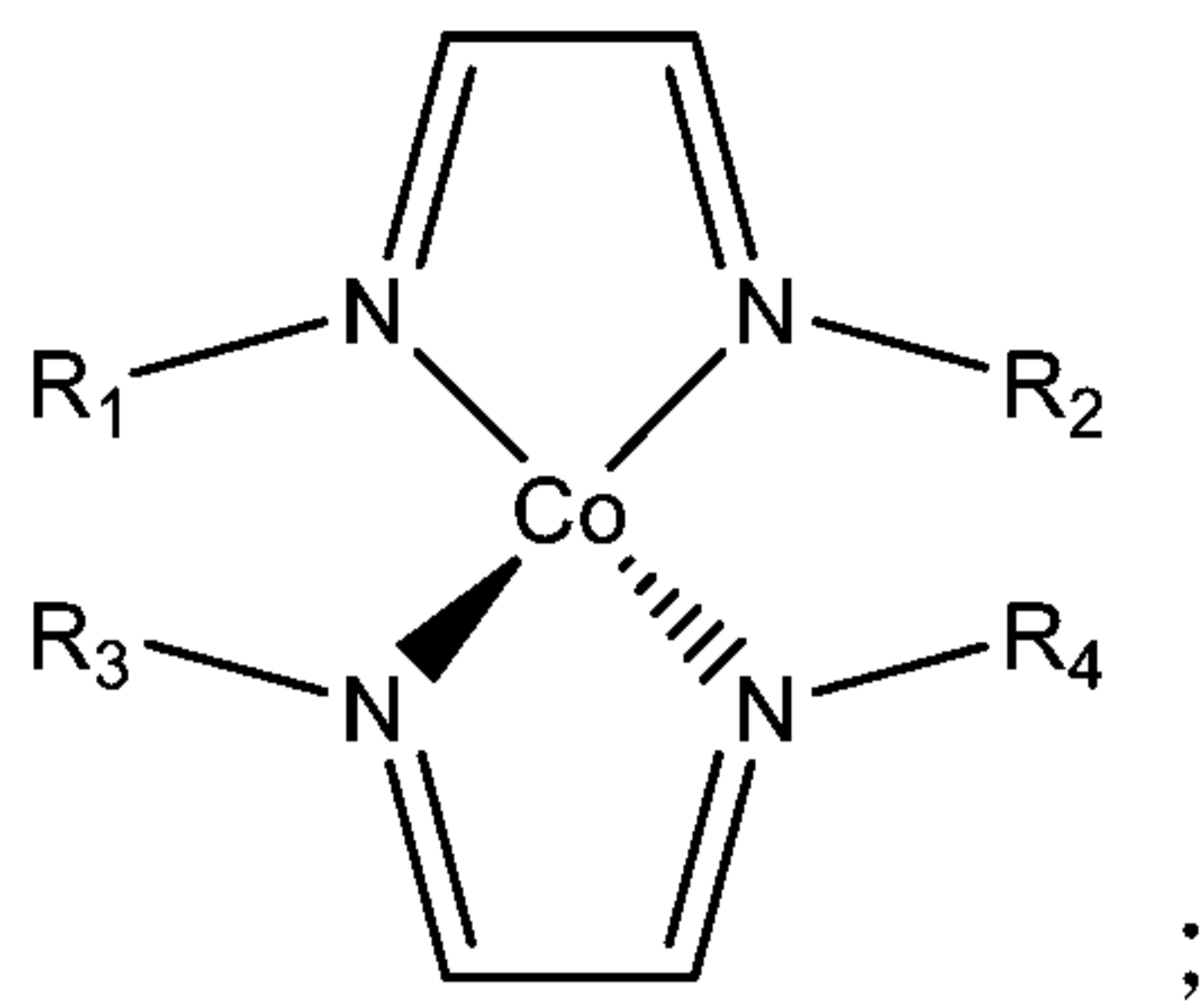
其中R₁及R₂係具有1至10個碳原子的不同烷基；



其中R₁、R₂及R係具有1至10個碳原子的不同烷基；

(d)

(2020年9月修正)



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係具有 1 至 10 個碳原子的不同烷基；及
(e) 其組合。

【請求項17】 如申請專利範圍第16項之方法，其中(a)組中的R係具有5至7個碳原子的烷基；(b)組中的 R_1 及 R_2 係具有3至5個碳原子的不同烷基；(c)組中的 R_1 、 R_2 及R係具有3至5個碳原子的不同烷基；而且(d)組中的 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係具有3至5個碳原子的不同烷基；而且該雙(二氮雜二烯)鈷化合物具有等於或低於80 °C的熔點，或於等於或高於40°C的溫度下為液體化合物。

【請求項18】 如申請專利範圍第16項之方法，其中該雙(二氮雜二烯)鈷化合物係選自由以下所組成的群組：雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷，雙(1-第三戊基-4-異丁基-1,3-二氮雜二烯基)鈷，雙(1-第三戊基-4-異丙基-1,3-二氮雜二烯基)鈷及其組合。

【請求項19】 如申請專利範圍第16項之方法，其中於該金屬氧化物、金屬氮化物或金屬矽化物上的含鈷膜厚度對該至少一圖案化介電層上的含鈷膜厚度之比率係 $\geq 10:1$ 。

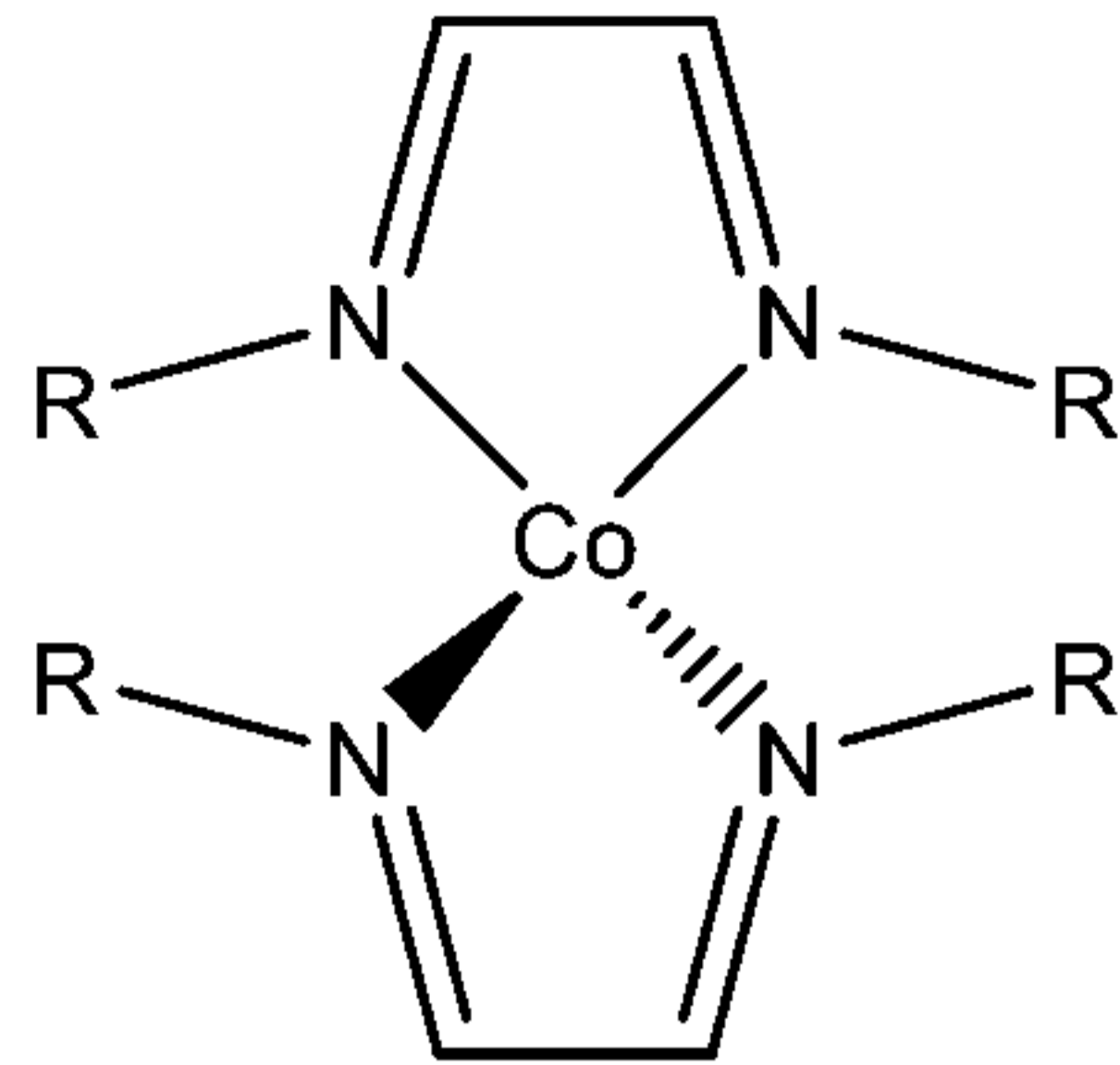
【請求項20】 如申請專利範圍第16項之方法，其另外包含選自由以下所組成的群組之步驟：從該基材表面去除污染物的預處理；於含氫氣體流中將該含Co膜加熱到300至500°C的退火；及其組合。

【請求項21】 如申請專利範圍第16項之方法，其中該含Co膜含有小於2.5原子%的碳或氮。

(2020年9月修正)

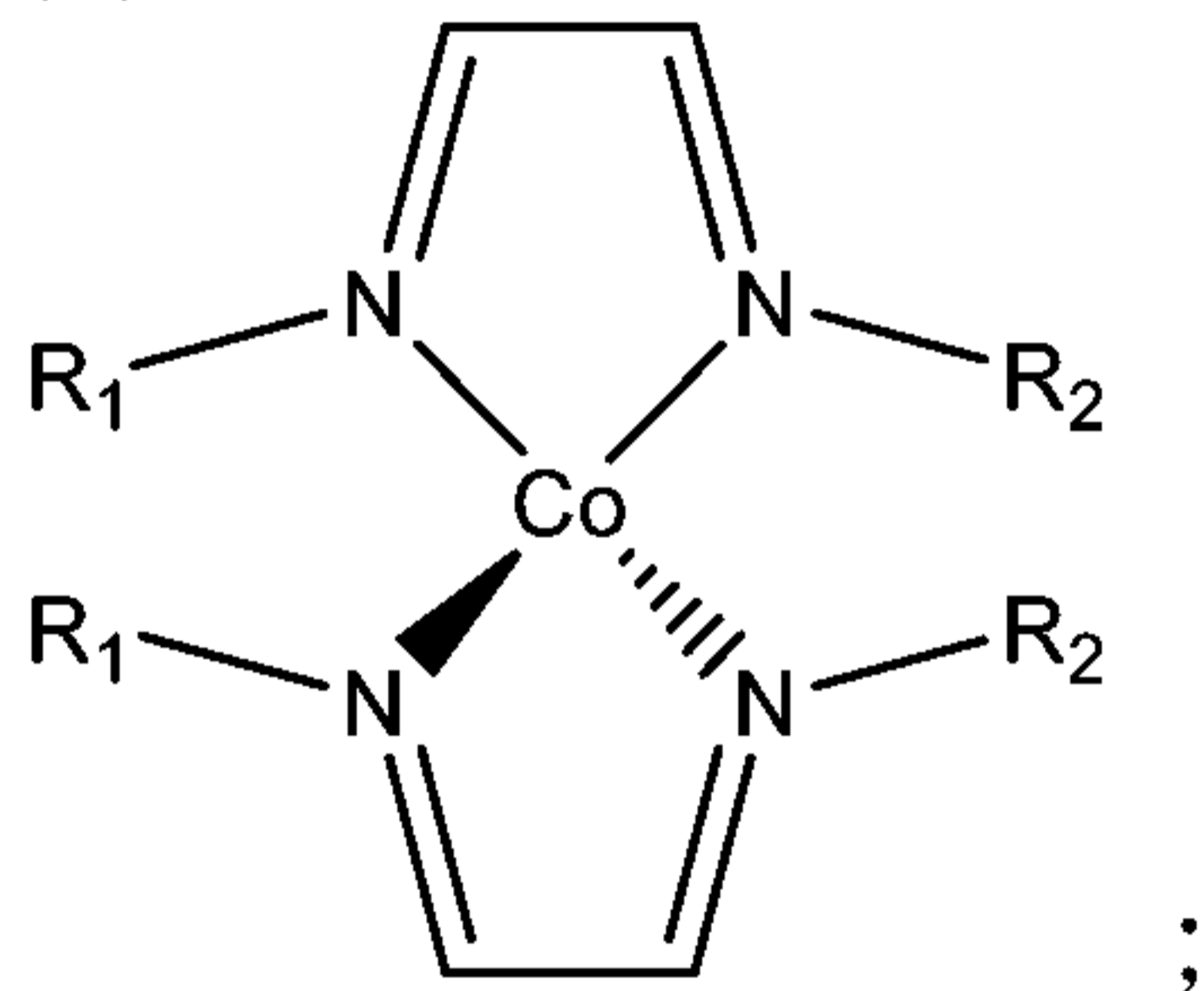
【請求項22】 一種含鈷膜，其係藉由使用具有選自由以下所組成的群組之結構的雙(二氮雜二烯)鈷化合物來沉積：

(a)



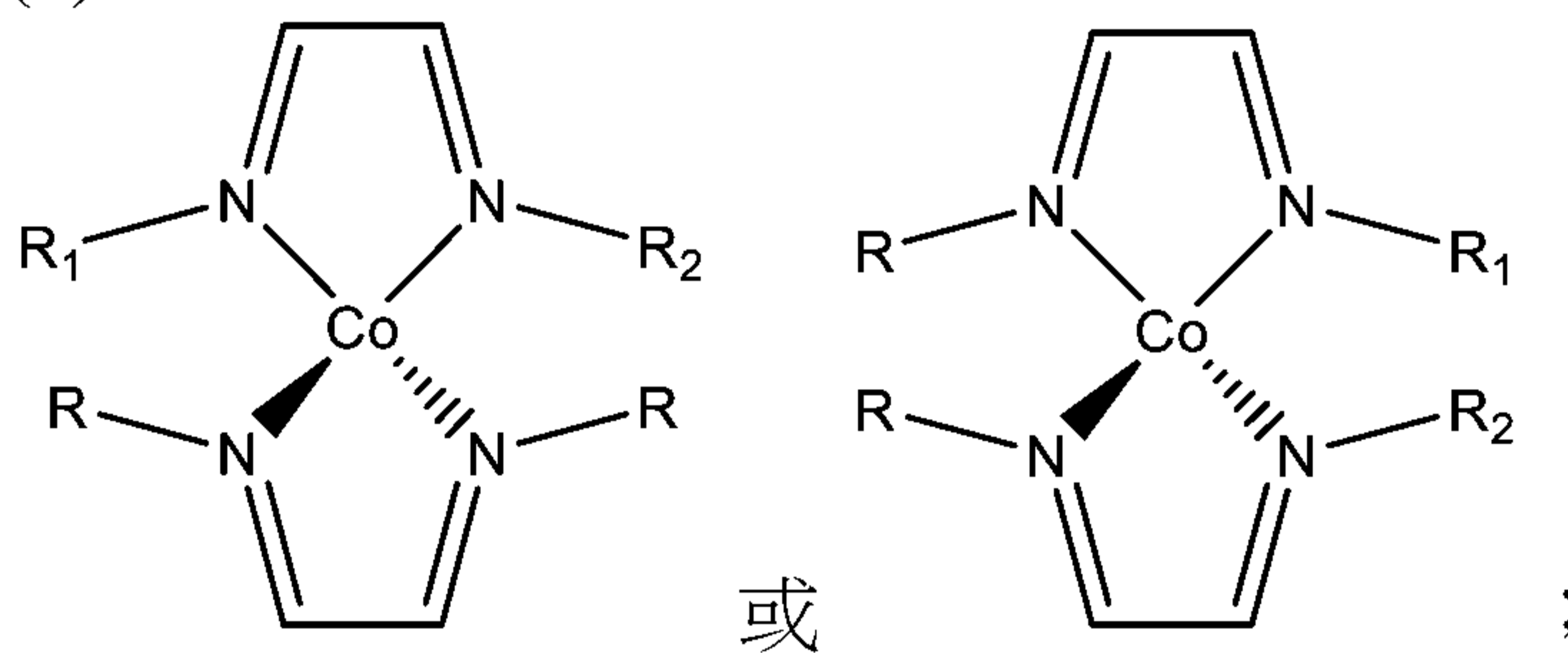
其中R係具有5至10個碳原子的烷基，並且具有結構(a)的雙(二氮雜二烯)鈷化合物具有等於或低於80°C的熔點；

(b)



其中R₁及R₂係具有1至10個碳原子的不同烷基；

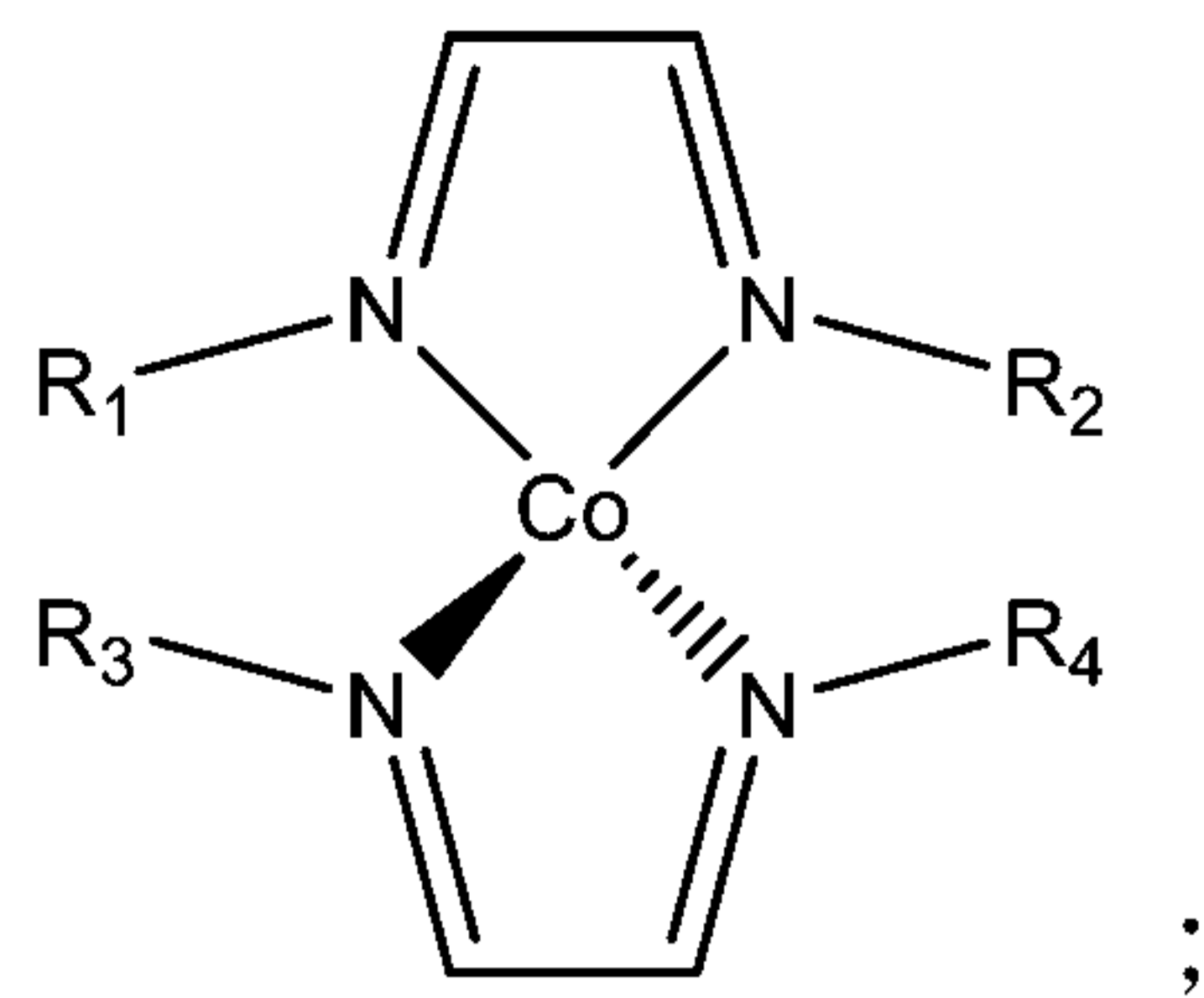
(c)



其中R₁、R₂及R係具有1至10個碳原子的不同烷基；

(d)

(2020年9月修正)



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係具有 1 至 10 個碳原子的不同烷基；及

(e) 其組合；

其中該含鈷膜係選自由鈷膜、氧化鈷膜、矽化鈷膜及氮化鈷膜所組成的群組；而且

該含鈷膜係藉由選自由以下所組成的群組之方法來沉積：熱 CVD、熱 ALD、電漿強化 ALD (PEALD)、電漿強化化學氣相沉積 (PECVD) 及電漿強化循環式化學氣相沉積 (PECCVD)。

【請求項23】 如申請專利範圍第22項之含鈷膜，其中(a)組中的R係具有5至7個碳原子的烷基；(b)組中的 R_1 及 R_2 係具有3至5個碳原子的不同烷基；(c)組中的 R_1 、 R_2 及R係具有3至5個碳原子的不同烷基；而且(d)組中的 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 係具有3至5個碳原子的不同烷基；而且該雙(二氮雜二烯)鈷化合物具有等於或低於80 °C的熔點，或於等於或高於40°C的溫度下為液體化合物。

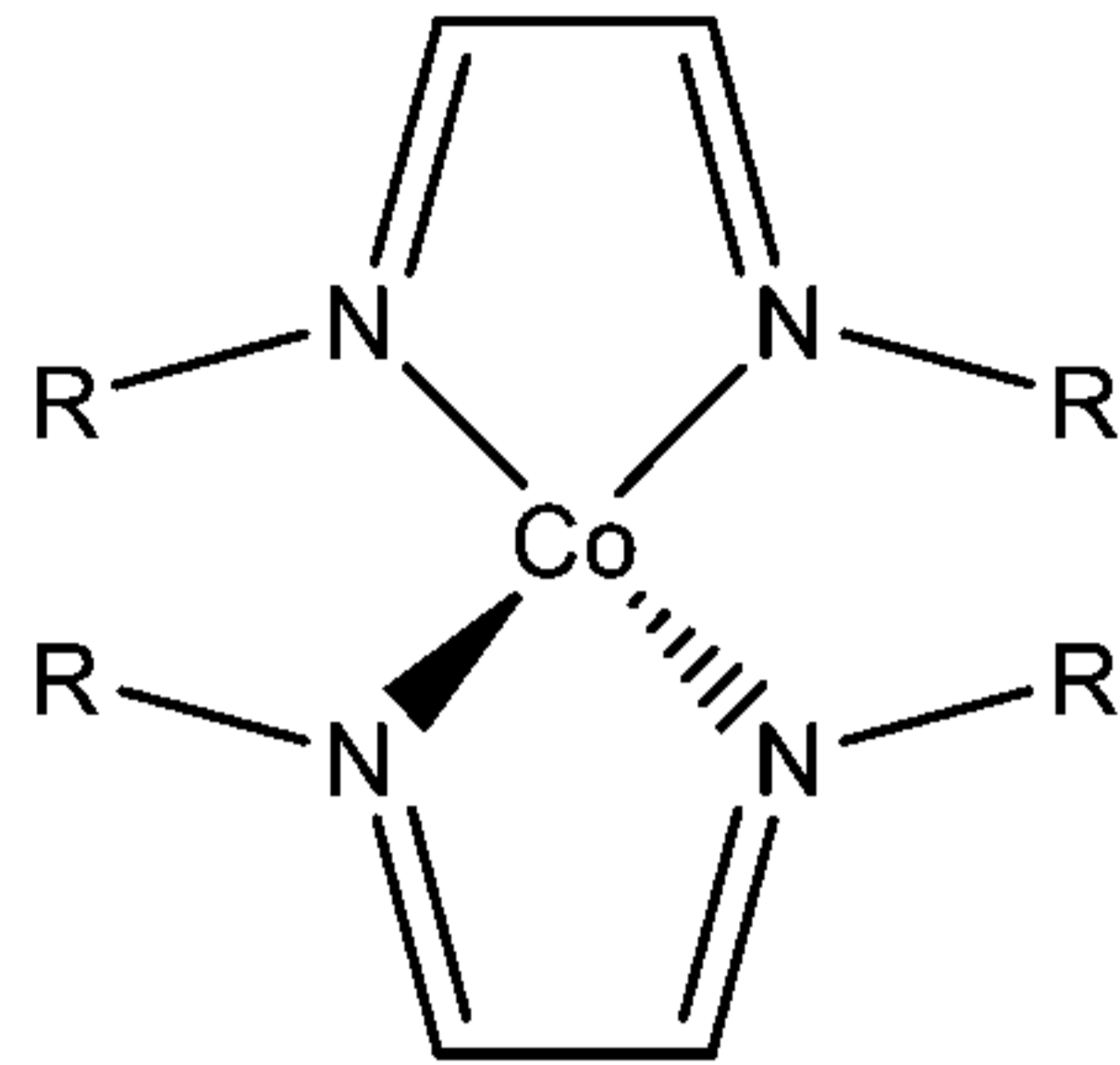
【請求項24】 如申請專利範圍第22項之含鈷膜，其中該雙(二氮雜二烯)鈷化合物係選自由以下所組成的群組：雙(1,4-二第三戊基-1,3-二氮雜二烯基)鈷、雙(1-第三戊基-4-異丁基-1,3-二氮雜二烯基)鈷、雙(1-第三戊基-4-異丙基-1,3-二氮雜二烯基)鈷及其組合。

【請求項25】 如申請專利範圍第22項之含鈷膜，其中該含鈷膜含有小於2.5原子%的碳或氮。

(2020年9月修正)

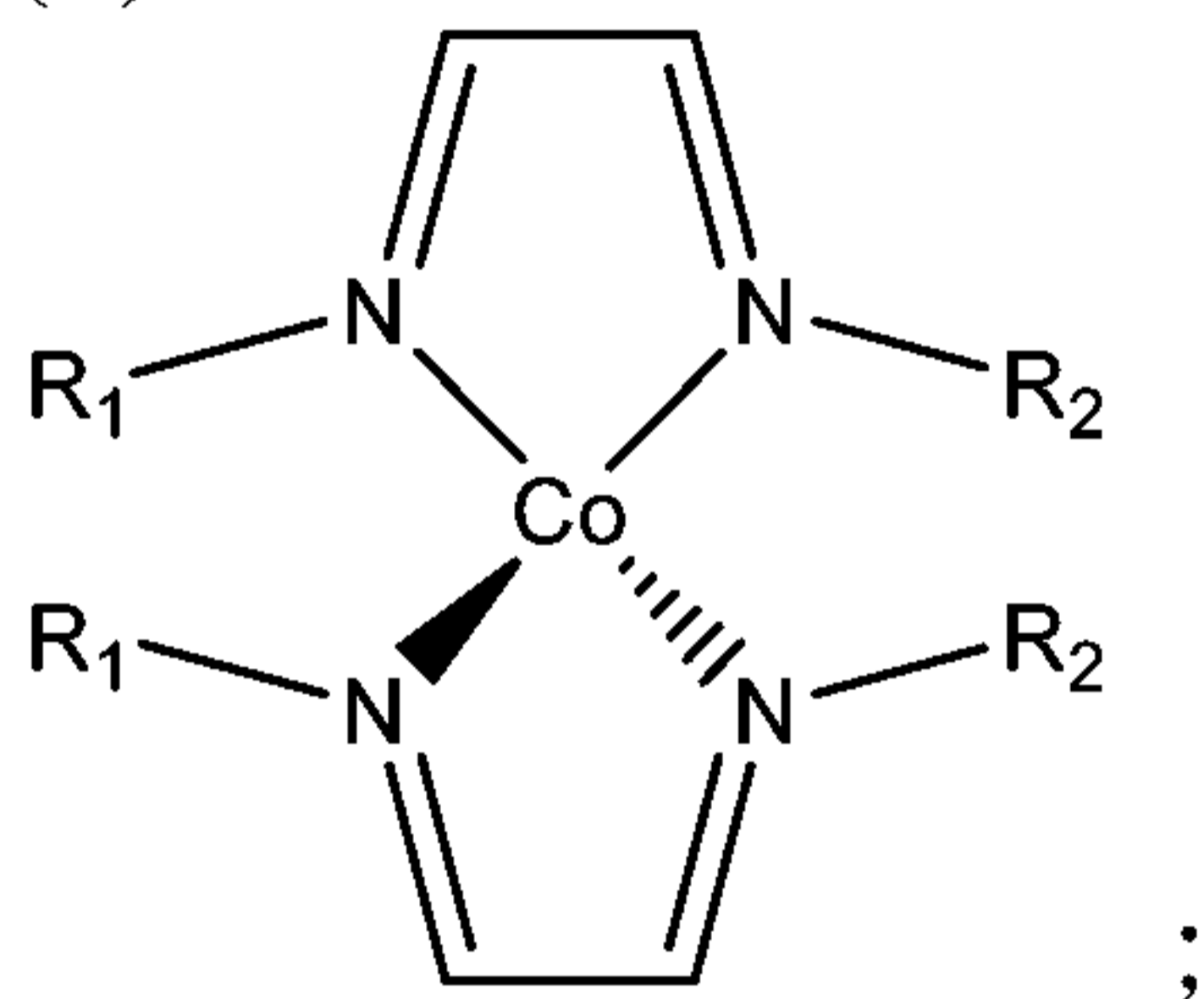
【請求項26】 一種容器，其含有具有選自由以下所組成的群組之結構的雙(二氮雜二烯)鈷化合物：

(a)



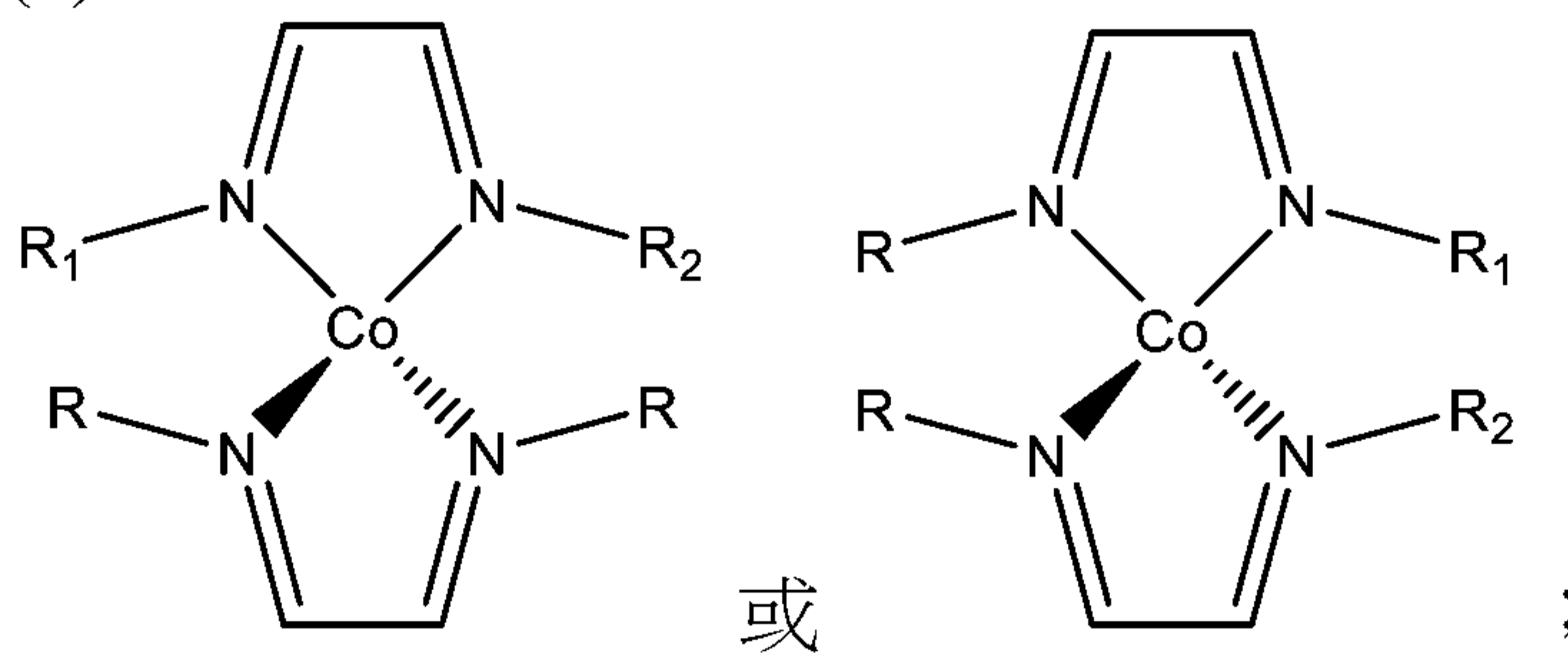
其中R係具有5至10個碳原子的烷基，並且具有結構(a)的雙(二氮雜二烯)鈷化合物具有等於或低於80°C的熔點；

(b)



其中R₁及R₂係具有1至10個碳原子的不同烷基；

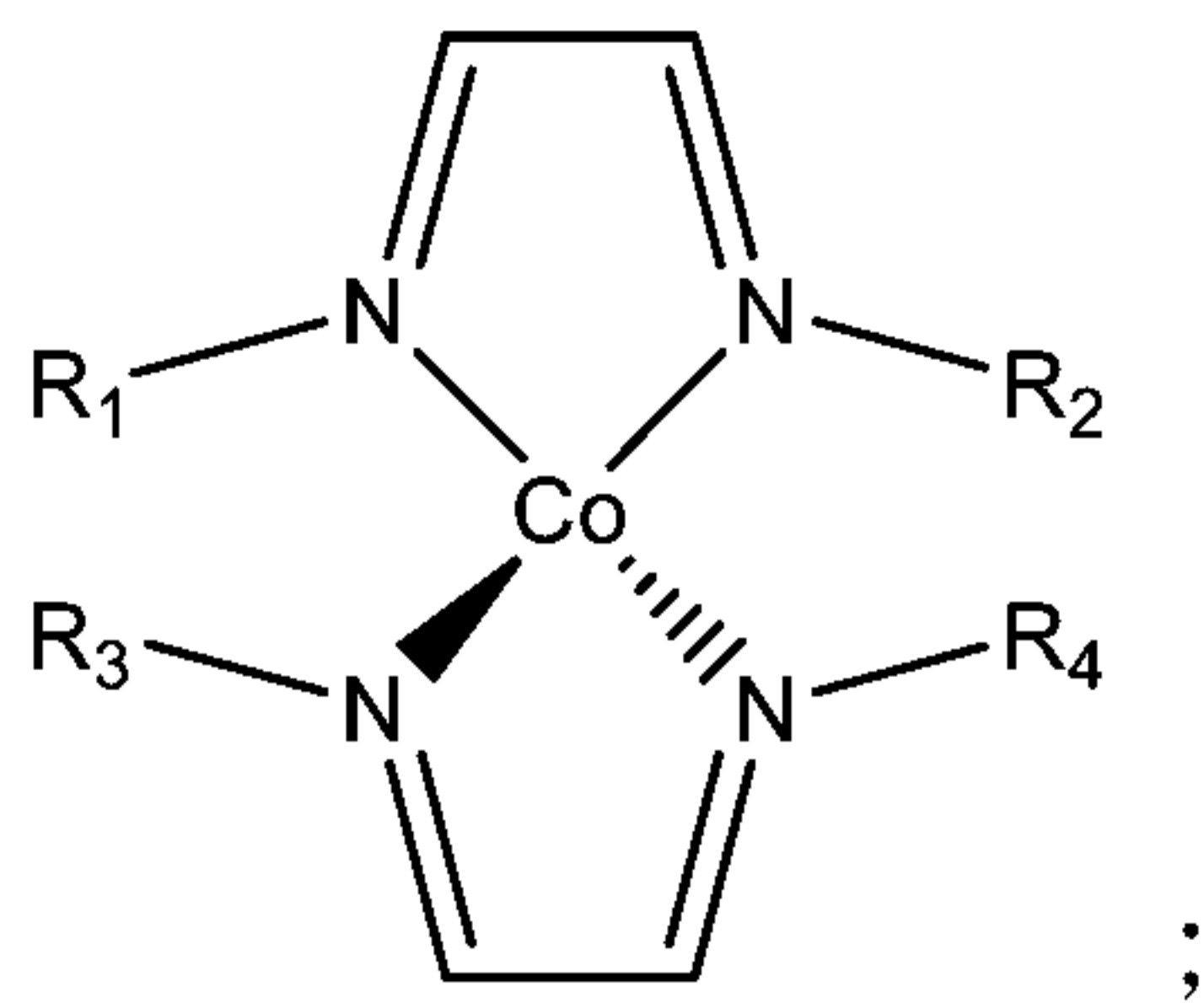
(c)



其中R₁、R₂及R係具有1至10個碳原子的不同烷基；

(d)

(2020年9月修正)



其中 R₁、R₂、R₃ 及 R₄ 係具有 1 至 10 個碳原子的不同烷基；及

(e) 其組合；

其中該雙(二氮雜二烯)鈷化合物具有等於或低於 80 °C 的熔點，或於等於或高於 40⁰C 的溫度下為液體化合物。

【請求項27】 如申請專利範圍第26項之容器，其中(a)組中的R係具有5至7個碳原子的烷基；(b)組中的R₁及R₂係具有3至5個碳原子的不同烷基；(c)組中的R₁、R₂及R係具有3至5個碳原子的不同烷基；而且(d)組中的R₁、R₂、R₃及R₄係具有3至5個碳原子的不同烷基。

【請求項28】 如申請專利範圍第26項之容器，其係保持於運送溫度；而且該雙(二氮雜二烯)鈷化合物的熔點比該運送溫度更低。

【發明圖式】

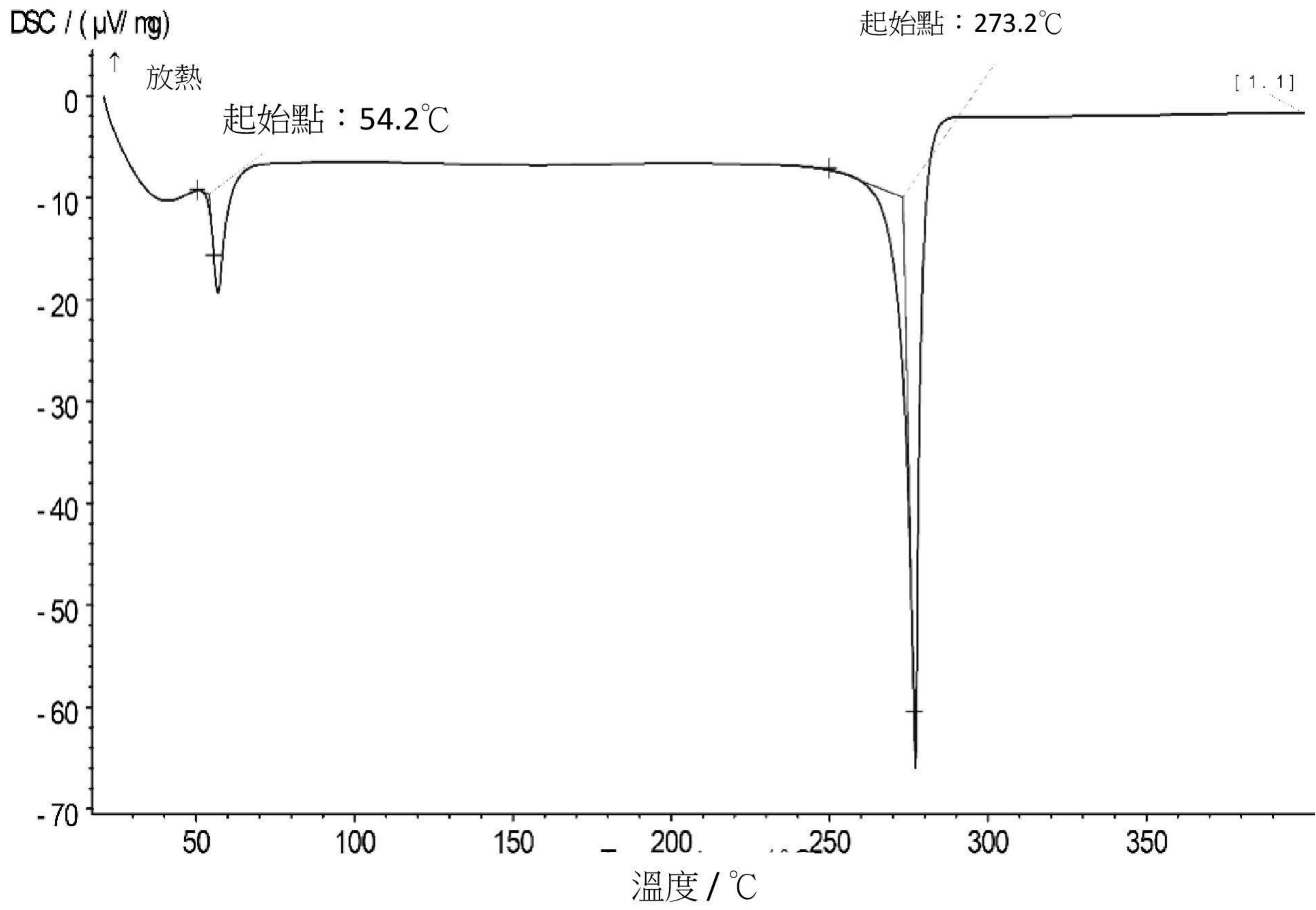


圖 1

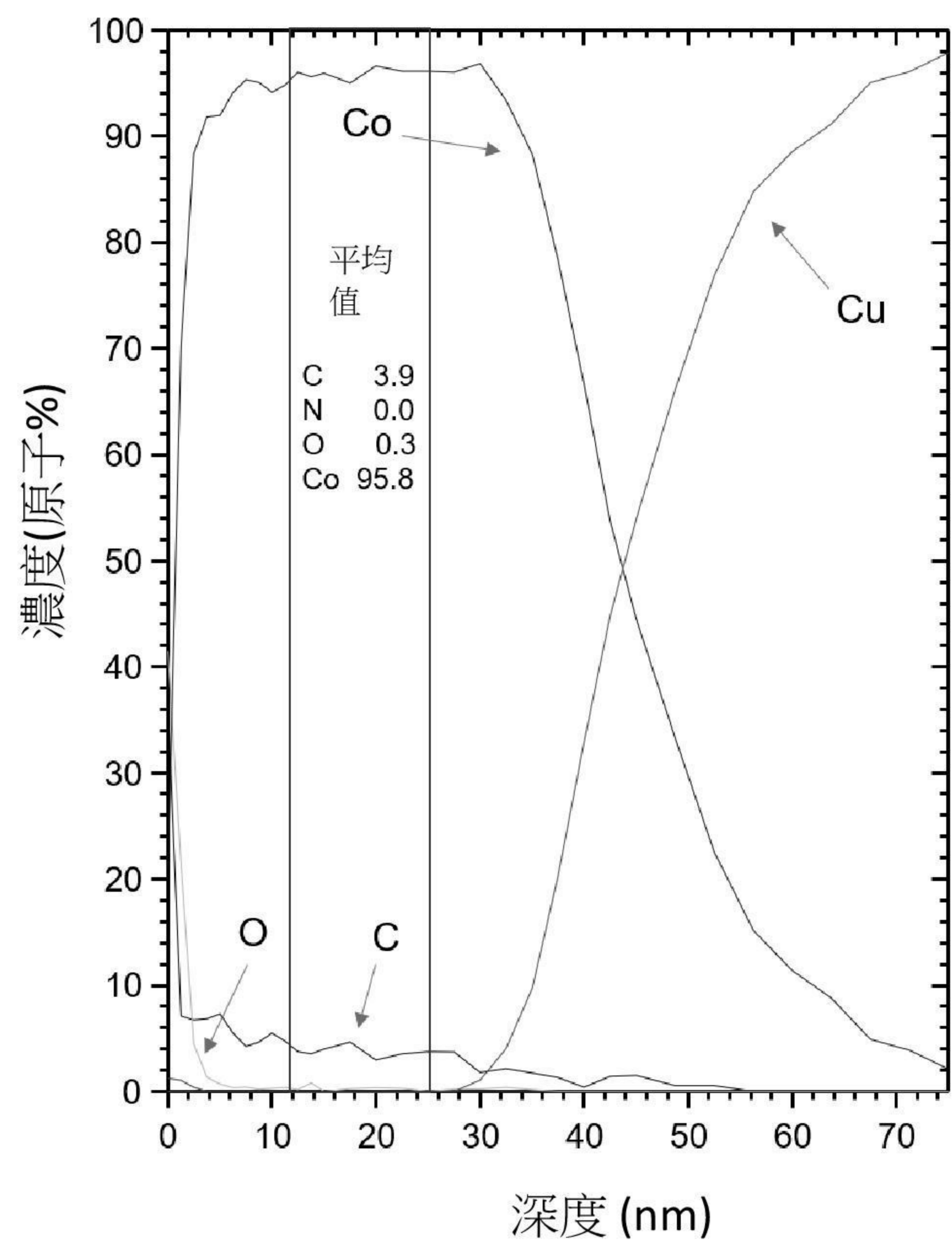


圖 2

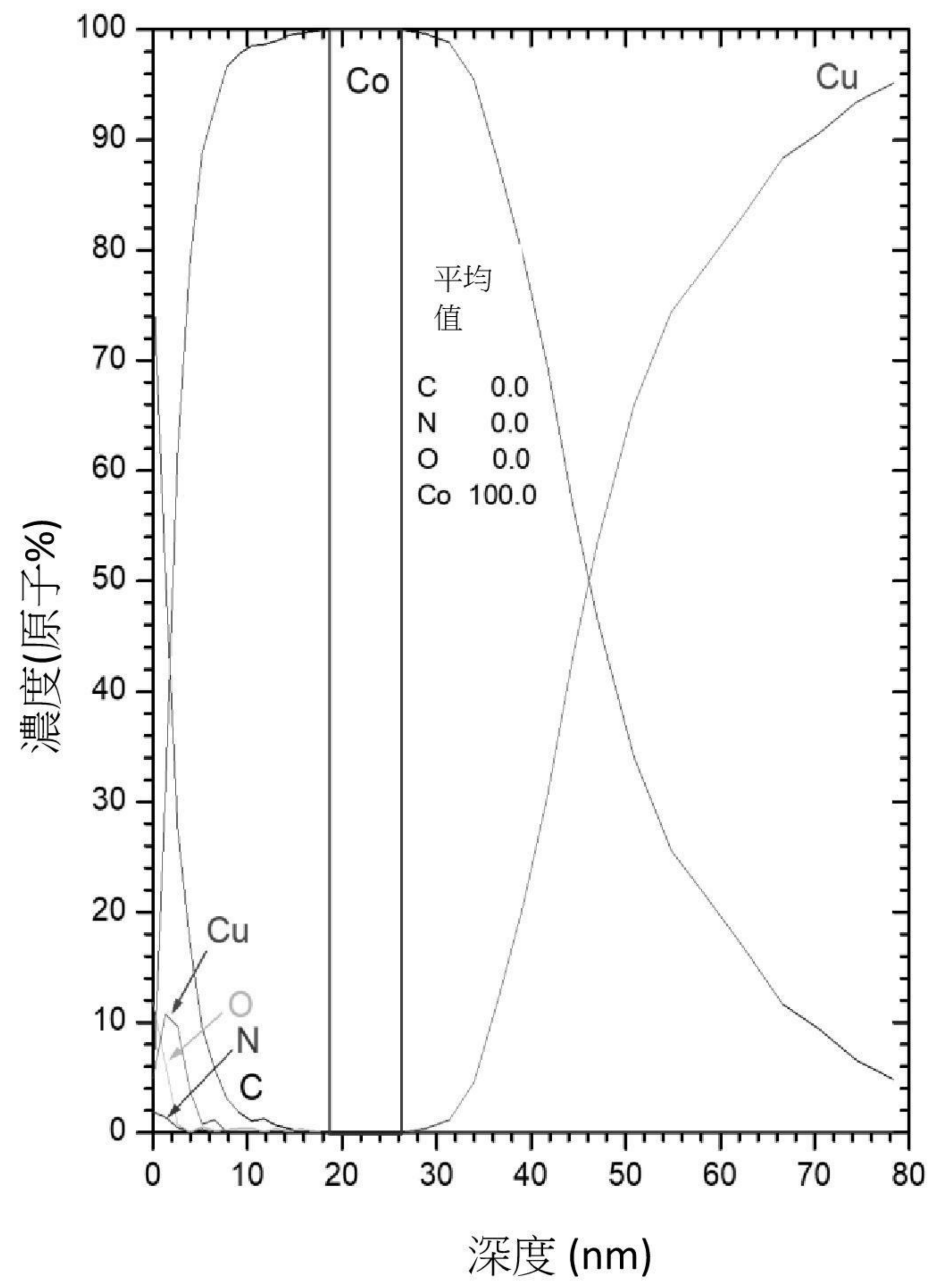


圖 3

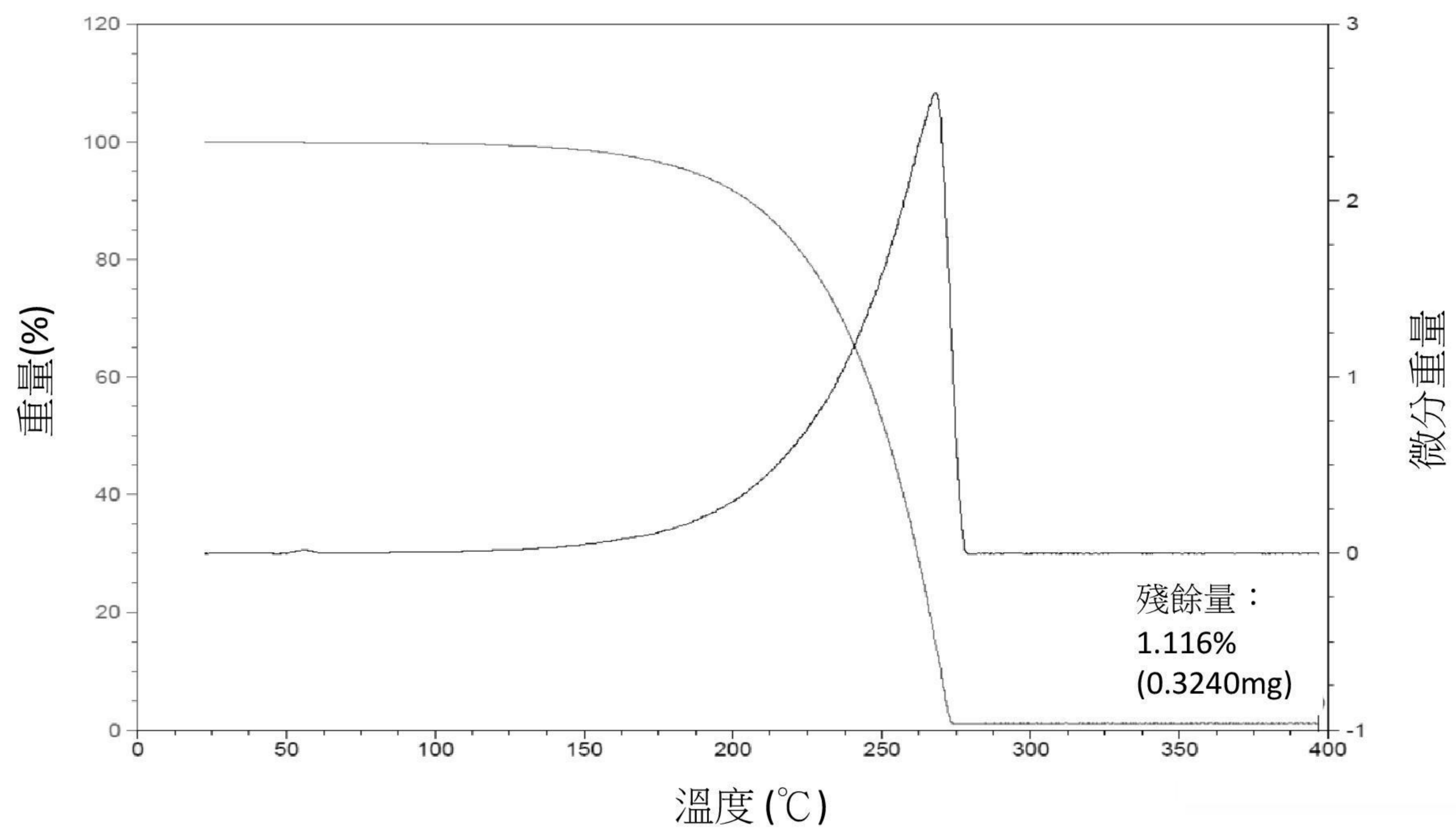


圖 4

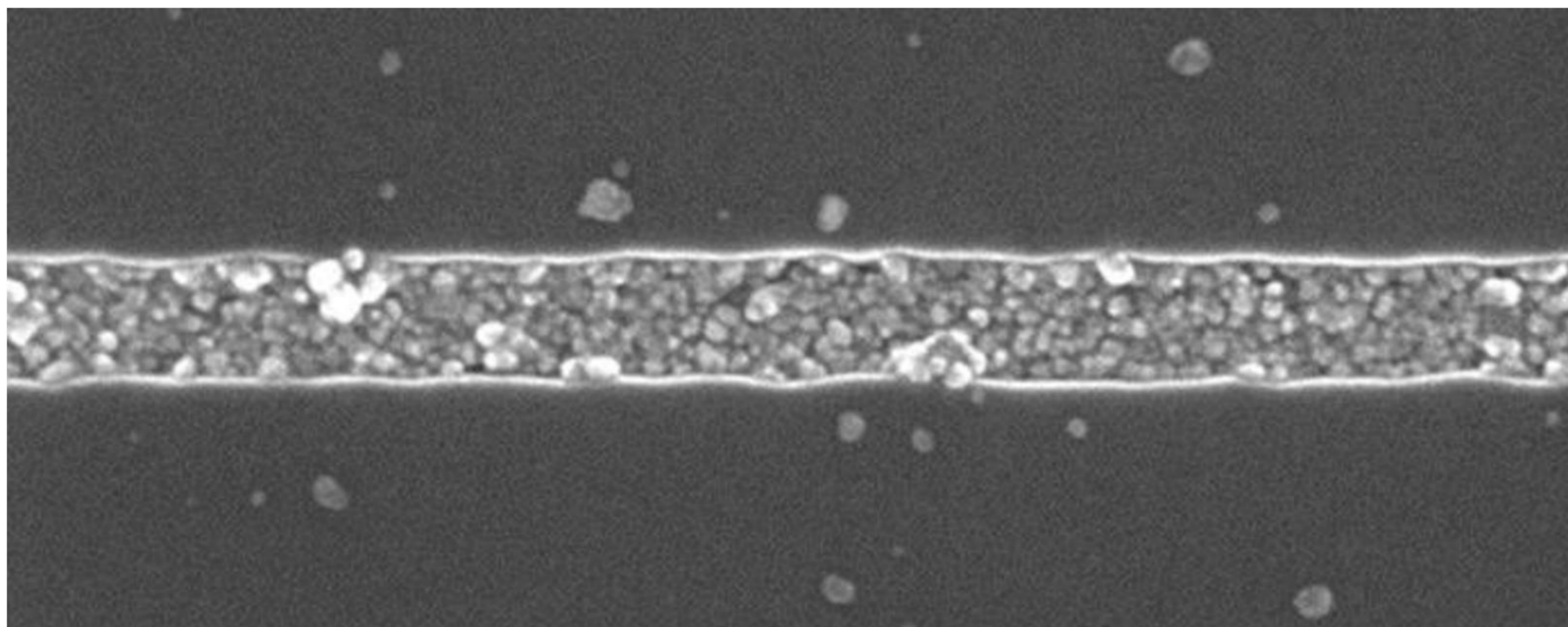


圖 5