

申請日期	88. 1. 3
案 號	88115026
類 別	C07C 1/08, C23C 16/18

A4
C4

498060

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	取代乙烯前驅體及其合成方法
	英 文	"SUBSTITUTED ETHYLENE PRECURSOR AND SYNTHESIS METHOD"
二、發明 人	姓 名	1.莊 維偉 3.羅倫斯 J. 查尼斯基 5.許 勝籐 2.塔伊 鈕因 4.大衛 R. 伊文斯
	國 籍	1.中國 2-5.均美國
三、申請人	住、居所	1.美國 華盛頓州98683 凡庫弗市 V-164 東南161街 2404號 2.美國 華盛頓州98683 凡庫弗市 東南171街 1603號 3.美國 華盛頓州98682 凡庫弗市 東北227街 8115號 4.美國 奧勒岡州97007 畢爾頓市 西南179街 7574號 5.美國 華盛頓州98607 坎馬斯市 樽魚 西北街 2216號
	姓 名 (名稱)	日商夏普股份有限公司
三、申請人	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市阿倍野區長池町22番22號
三、申請人	代 表 人 姓 名	町田 勝彦

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
美國	1998年12月18日	09/215,921	☒ 有 ☐ 無主張優先權
美國	1998年11月10日	60/107,892	☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景及摘要

本發明申請專利範圍為臨時申請序號第60/107892號，題目為 "Improved Copper Precursor and Synthesis Method"，1998年11月10日申請，發明人與本申請書一致者之權利範圍。

本發明大致關於積體電路製程及製造，更具體而言，有關一種前驅體及合成方法，其具有取代乙烯配位體，例如2-甲基-1-丁烯，可改良液相安定性，能夠以高沉積速率，低電阻，及良好附著性，令銅沉積於選出之積體電路表面。

由於對電子產品不斷要求更小，更價廉，及更多功能，故促成以更小型積體電路(Ics)於更大基質之需求。另外，亦產生對電路在IC基質上更緊緻包裝的需要。為期得到較小型之IC線路，故需要令另組件間及介電層間之聯接儘量縮小。因此，不斷研究如何降低接點及連接線路之寬度。聯接之導電度在聯接表面面積減少時亦會減小，其造成之聯接電阻增加即成為IC設計時之障礙。具高電阻之導體造成導電途徑高阻抗及更多之傳播延遲。這些問題會造成不穩定訊號真時，不穩定電位程度，以及長時間訊號延遲於IC另組件之間。當交叉之導電表面聯接不良，或導體接點具高度不同阻抗特質時，亦產生傳播的中斷。

聯接及接點需要既具有低電阻，也要能夠承受製程環境揮發性配料之能力。鋁與鎢是經常在積體電路製造中，作為介於電活性區域間聯接或接點之金屬。這類金屬受歡迎

五、發明說明(2)

之原因在於易於在產狀況下使用，不同於銅之需要特別處理。

銅(Cu)本可成為取代鋁以降低電路中聯線及接點尺寸之當然選擇。銅導電度為鋁的約兩倍，鎢的近三倍。因此，僅需鋁線條寬度一半之銅線條，即可通過相同電流。

銅的電子移位特性亦遠較鋁者為優。鋁因電子移位導致之變質與破裂受傷害性，約為銅的10倍。因此，銅線條即使剖面遠小於鋁線條時，其仍更能夠保持電氣完整性。

然而在IC製程中，仍有許多因使用銅而衍生之問題。銅會污染多種在IC製程中的原料，因此通常需加豎立阻絕以防止銅移位。當銅元素移位到一些半導體區域時，會嚴重改變相關電晶體。另一項與使用銅有關之問題，在於將其沉積於或移出IC表面所需之相當高溫度。這種高溫可損及相關IC結構及抗光光罩。

在所選擇IC特徵外型較小時，以傳統鋁沉積方法將銅沉積於一基質，或一接點孔亦產生困難。亦即，已另以發展出之針對銅之沉積方法，而非以鋁，作成IC間層介電質間之聯接。無論是鋁或銅，採用金屬噴佈法填入狹小直徑接點均不實際，因其填孔能力不佳。為沉積銅，工業界首先發展出物理氣相沉積(PVD)，及其後之化學氣相沉積(CVD)技術。

就PVD技術而言，IC表面曝於銅蒸氣，並令銅沉積於表面。此技術對表面無選擇性。當要採用銅沉積於一金屬表面時，相鄰之非導電表面必須罩住或於其後一製程蝕刻乾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (3)

淨。如前所述，抗光光罩及一些其它相鄰IC結構易在銅處理過程之高溫下受損。CVD技術是較PVD為優之改良，因其對銅沉積表面較只選擇性。CVD技術具選擇性原因在於其係藉金屬表面與銅蒸氣化學反應，使銅沉積於該金屬表面。

典型CVD方法中，銅係與配位體或有機化合物結合，以助確使在穩定溫度下，銅化合物能夠揮發，並最終分解。亦即，銅成為一種可蒸發為氣體之化合物的元素成份，而後當該氣體分解時沉積成固體。積體電路上選定之表面，例如阻絕擴散原料，於一高溫環境下曝於銅氣體，或稱前驅體。當該銅氣體化合分解時，銅停留於所選定表面。CVD方法可用之銅氣體化合物有數種。一般認為，至少部份程度上，銅氣體化合物組成形態，會影響銅沉積於所選定表面能力。

不同銅前驅體的化學蒸氣沉積作用，已可用來製備銅金屬薄膜。1990年，D. B. Beach等人於Chem. Mater. (2) 216 (1990)中，藉採用 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cu}(\text{PMe}_3)$ 之CVD法製得純銅膜，其後，1992年，H. K. Shin等人於Chem. Mater. (4) 788 (1992)中，以 $(\text{hfac})\text{Cu}(\text{PR}_3)_n$ ($\text{R}=\text{甲基及乙基}$ ，而 $n=1$ 與 2)宣示可得同樣結果。然而此類銅前驅體為固體，無法被用在銅薄膜CVD方法液體供料系統。另外，該銅膜經常有碳與磷之污染，不能用微處理器之聯接。

$\text{Cu}^{2+}(\text{hfac})_2$ ，或銅(II)六氟乙醯丙酮，前驅體已被用作應用CVD銅於IC基質反表面。然而，這類 Cu^{2+} 前驅體會在

五、發明說明 (4)

沉積銅遺留污染物，也必須在相當高溫才能分解前驅體成銅。

1990年代早期對銅前驅體之研究，集中在一系列銅(I)氟化 β -二酮複合物，其並經證實可作為銅金屬薄膜之化學蒸氣沉積作用上非常有利之供給源。銅(I)氟化 β -二酮複合物首先被Gerald Doyle於美國專利字號第4,385,005號(1983)及第4,425,281號(1984)內合成，其於文中提出合成方法，以及在對未飽和有機烴分離之應用。Thomas H. Baum等人之美國專利字號第5,096,737號(1992)申請專利，以這種銅(I)氟化 β -二酮複合物作為CVD銅薄膜製備之銅前驅體應用。銅薄膜亦已以這種前驅體經化學蒸氣沉積作用製成。

數種液體銅前驅體中，以1,5-二甲基1,5-環辛二烯銅(I)六氟乙醯丙酮，混合1,6-二甲基1,5-環辛二烯銅(I)六氟乙醯丙酮((DMCOD)Cu(hfac))及己炔銅(I)六氟乙醯丙酮((HYN)Cu(hfac))者被詳細研究評估。(DMCOD)Cu(hfac)沉積之銅薄膜對金屬或金屬氮化物基質具非常良好附著性，但電阻高($2.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)且沉積速率低。(HYN)Cu(hfac)銅膜對TiN基質附著性差，且電阻高($\sim 2.1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)。另一種化合物，丁炔銅(I)(hfac)，((BUY)Cu(hfac))可提供低電阻($1.93 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)銅膜，但附著性差且價昂。另外該化合物為固體，因此不易用在液體供料系統。以系列三烷基乙烯矽烷安定處理銅(I)(hfac)之發明(John A. T. Norman等人，美國專利字號第5,085,731號(1992))，改良了銅薄膜之性質。

五、發明說明 (5)

以液體銅前驅體(hfac)Cu(TMVS)，其中TMVS=三甲基乙
烯矽烷，沉積之銅膜，具有低電阻及對基質之合理附著
性。此前驅體可利用之原因，在於其相當低之溫度，約
200℃。此前驅體已被用作CVD製備銅金屬薄膜一段時間，
但仍有些缺點：包括安定性，銅膜附著性，及三甲基乙
烯矽烷安定劑之費用。同時，此前驅體並非特別安定，在
未冷凍情況下之儲架壽命可相當短。多種配料曾被摻加入
(hfac)Cu(tmvs)中，以改良其附著性，溫度安定性，及其
可沉積於IC表面之速率。標題"Method Of Using Water To
Increase The Conductivity Of Copper Deposited With
Cu(HFAC)TMVS"之美國專利字號第5,744,192號，由Nguyen
等人發明者，揭示一種改良(hfac)Cu(tmvs)沉積銅導電性之
前驅體與方法。

工業界咸知，(hfac)Cu(tmvs)在35℃以上呈不安定並開始
分解。使用儲於此溫度之(hfac)Cu(tmvs)前驅體會造成不佳
之製程結果。即使是儲存在35℃以下溫度之
(hfac)Cu(tmvs)，其有效性亦無法預測。只有"新鮮製成"之
前驅體批料，或是儲存在遠低於室溫之前驅體，方能用於
保證預期之製程。

一種包含甲氧基及甲基配位體之Cu前驅體揭示於標題
"Precursor with (Methoxy)(methyl)silylolefin Ligands to
Deposit Cu and Method for Same"之共申請中申請序號為
08/779,640，1997年1月7日申請，由Senzaki等人及同專利
授予者發明者。所揭示之前驅體容許一或二個甲氧基鍵結

五、發明說明(6)

到配位體之矽原子。亦即，該前驅體利用具有多過tmvs甲氧基配位體"微調質"，但少於tmvs所提供者。甲氧基之氧原子提供電子到Cu原子，強化Cu-烯鍵結，並由此避免儲存中前驅體過早分解，或在Cu加熱應用IC表面時過早分解。然而其僅揭示只一個碳原子，CH₃(甲基)及OCH₃(甲氧基)，之烴基。

美國專利第5,767,301號(發明名稱；Precursor with (Alkyloxy)(Alkyl)silylolefin Ligands to Deposit Copper)揭示一種包含烷基及烷基基團之配位體之Cu前驅體。發明人為Senzaki等人。其所揭示之前驅體中，其烷基基團與配位體中之矽原子鍵結。但仍持續尋找更有效的銅前驅體。

標題"Substituted Phenylethylene Precursor and Synthesis Method"之共申請中申請序號09/210,099號，由Zhuang等人發明，1998年12月11日申請者中，揭示一種含有取代苯基乙烯配位體之配位體的Cu前驅體。所揭示之前驅體可實用於CVD銅沉積作用，但仍期望能有更高揮發性之前驅體。

若能發現一種具低電阻及良好附著性質之有效沉積銅將甚有助益。

若能發現一種以高沉積速率，沉積出低電阻銅之極具揮發性前驅體將甚有助益。

若能發現一種方法可製出在較大溫度範圍內保持安定之Cu(hfac)前驅體，並提供該前驅體在儲存時保持液體狀將甚有助益。

五、發明說明(7)

若是能夠不再需要以水，H-hfac，H-hfac=水合物(H-hfac · 2H₂O)摻配Cu前驅體以改良Cu前驅體熱安定性，將甚有助益。

因此，本文提供一種供金屬以化學蒸氣沉積作用(CVD)著於選擇表面之揮發性金屬(M)前驅體化合物。該金屬選自包含銅(Cu)，銀(Ag)，及銨(Ir)之群組。該前驅體化合物包含：

M⁺¹(六氟乙醯丙酮)；及

具有第一碳原子含有第一及第二鍵結之取代乙烯配位體。該第一及第二鍵結係選自兩者互不相關之群組。第一鍵結選自包括C₁到C₈烷基，C₁到C₈鹵烷基，及C₁到C₈烷氧基之群組。第二鍵結選自包括H，C₁到C₈烷基，C₁到C₈鹵烷基，及C₁到C₈烷氧基之群組。其第二碳原子包括一個第三及第四鍵結。該第三及第四鍵結亦各不相關，選自包含H，C₁到C₈烷基，C₁到C₈鹵烷基，及C₁到C₈烷氧基群組。依此種型式安排，可形成一種具高金屬沉積速率之安定前驅體。

較佳之第一鍵結為CH₃，第二鍵結為CH₂CH₃，而第三及第四鍵結為H，由此形成2-甲基-1-丁烯配位體。

本發明部份特徵，為該化合物包括添加物以產生前驅體摻配物，此處該前驅體摻配物尚包含：

少於約10%取代乙烯，以助使液體態前驅體安定，其量以前驅體化合物重量比例測定。較佳情況下，該前驅體摻配物尚可含約5.04%取代乙烯，以前驅體化合物重量比例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

計。

此處亦提供一種合成金屬(hfac)[M(hfac)]取代乙烯前驅體方法，包含步驟為：

- a) 於溶劑中生成一種均勻混合之 M_2O 溶液，該金屬以選自包含銅與銀群組較佳；
- b) 加入取代乙烯於步驟a)溶液，形成均勻混合溶液，該取代乙烯以2-甲基-1-丁烯為較佳；
- c) 加入六氟乙醯丙酮(hfac)於步驟b)溶液，形成均勻混合溶液；
- d) 過濾該溶液以移出固體物質，由此將過量 M_2O 移出；
- e) 令溶劑自溶液移出；
- f) 過濾以移出固體物質，由此生成液相前驅體。

本發明另項特徵尚包括步驟e)之後，步驟f)之前之步驟：

- e₁) 加入低於約10重量%之步驟b)所用取代乙烯於該溶液中，由此改良該前驅體液相安定性。較佳情況下，步驟e₁)包括加入約5.04%取代乙烯。

附圖簡述

圖1為具取代乙烯配位體之本發明前驅體示意繪圖代表。

圖2為一種取代乙烯配位體示意繪圖代表。

圖3為較佳具體實例2-甲基-1-丁烯配位體示意繪圖代表。

圖4為合成酮(hfac)取代乙烯前驅體方法之流程步驟說明。

較佳具體實例詳細說明

五、發明說明(9)

以下所揭示之取代乙烯配位體銅前驅體，其合成並不花費高。該前驅體在室溫安定，宜於儲存及處理。雖然室溫下保留在液相，然而在高溫卻極易揮發。因此在CVD液體供料管線及揮發器內不致分解。另外，該前驅體對金屬及金屬氮化物基質見極佳附著性，如W，Ti，TiN，Ta，Ta₂N，Al，Pt，WN，以及類似之阻隔材料。以此前驅體沉積之銅具低電阻($<1.9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)，高抗電子移位性，及對嚴重表面形狀不齊之親和性。

圖1為具取代乙烯配位體之本發明前驅體示意代表圖。揮發金屬(M)前驅體化合物10。係用在金屬(M)對選定表面之化學蒸氣沉積作用(CVD)。該金屬係選自包括銅(Cu)，銀(Ag)，及依(Ir)之群組。前驅體化合物10包括 M^{+1} (六氟乙醯丙酮)及一取代乙烯配位體。

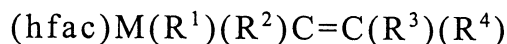
圖2為取代乙烯配位體20之示意代表圖。取代乙烯配位體20包括含第一鍵結與第二鍵結之第一碳原子。第一鍵結選自包含 C_1 到 C_8 烷基， C_1 到 C_8 鹵烷基，及 C_1 到 C_8 烷氧基之群組。第二鍵結選自包含H， C_1 到 C_8 烷基， C_1 到 C_8 鹵烷基，及 C_1 到 C_8 烷氧基之群組。取代乙烯配位體20亦包括有第三與第四鍵結之第二碳原子。該第三及第四鍵結係選自包含H， C_1 到 C_8 烷基， C_1 到 C_8 鹵烷基，及 C_1 到 C_8 烷氧基之群組。依此組合方式，可形成高金屬沉積速率之安定前驅體。該第一(R^1)，第二(R^2)，第三(R^3)，及第四(R^4)均各與其它無關，獨立變化。亦即，任一個R基的選擇均無關於任何其它R基之特定選擇。

五、發明說明 (10)

圖3為較佳具體實例2-甲基-1-丁烯配位體30之示意代表圖。第一鍵結(R^1)為 CH_3 ，第二鍵結(R^2)為 CH_2CH_3 ，第三鍵結(R^3)為H，而第四鍵結(R^4)為H。依此組合方式，得到2-甲基-1-丁烯配位體。

為改良並協助得到安定液相前驅體，本發明部份特徵中化合物10包括一種製成前驅體摻配物之添加物。該前驅體摻配物尚包含低於10%以前驅體化合物重量比例計之取代乙烯20(參考圖2)。較佳情況下，該前驅體摻配物尚包含約5.04%以前驅體化合物重量比例計之取代乙烯，以助得到安定液相前驅體。

揮發性金屬(M)前驅體化合物10，以其金屬選自包括銅，銀，及銨群組，可以下列結構式代表：



其中 R^1 係選自包含 C_1 到 C_8 烷基， C_1 到 C_8 鹵烷基，及 C_1 到 C_8 烷氧基群組；

其中 R^2 係選自包含H， C_1 到 C_8 烷基， C_1 到 C_8 鹵烷基，及 C_1 到 C_8 烷氧基群組；

其中 R^3 係選自包含H， C_1 到 C_8 烷基， C_1 到 C_8 鹵烷基，及 C_1 到 C_8 烷氧基群組；及

其中 R^4 係選自包含H， C_1 到 C_8 烷基， C_1 到 C_8 鹵烷基，及 C_1 到 C_8 烷氧基群組，由此自取代乙烯配位體形成前驅體。

較佳情況下， R^1 為 CH_3 ， R^2 為 CH_2CH_3 ， R^3 為H，及 R^4 為H，依此生成2-甲基-1-丁烯配位體。

本發明部份特徵中，該化合物包含一種添加物以形成金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

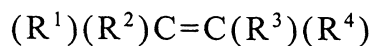
裝

訂

線

五、發明說明 (11)

屬前驅體摻配物。該摻配物尚包含該具有下列結構式之取代乙烯：



其中 R^1 係選自包含 C_1 到 C_8 烷基， C_1 到 C_8 鹵烷基，及 C_1 到 C_8 烷氧基群組；及

其中 R^2 ， R^3 ，與 R^4 選自包含 H， C_1 到 C_8 烷基， C_1 到 C_8 鹵烷基，及 C_1 到 C_8 烷氧基群組。依此組合方式，該前驅體更能於液相安定。較佳情況下， R^1 為 CH_3 ， R^2 為 CH_2CH_3 ，而 R^3 與 R^4 為 H，形成 2-甲基-1-丁烯。

組合添加物低於約 10% 前驅體摻配物重量比例。較佳情況下，該添加物為約 5.04% 前驅體摻配物重量之 2-甲基-1-丁烯。此外，選作生成前驅體之取代乙烯配位體，與用於生成前驅體摻配物之添加物之取代乙烯配位體相同。

既往技術 (Doyle) 中，合成程序證實未能成功的合成取代乙烯銅前驅體。Cu₂O，1,1,1,5,5,5-六氟乙醯丙酮，及 2-甲基-1-丁烯間的反應，在製作二氯甲烷內 2-甲基-1-丁烯銅 (I) 六氟乙醯丙酮 ((2MIB)Cu(hfac)) 時，生成一種室溫下長時間不安定之液體產物。為補償這種現象，該出刊之合成途徑已經修正。

圖 4 為合成一種金屬 (hfac)[M(hfac)] 取代乙烯前驅體方法之流程步驟說明。步驟 100 提供 M₂O。該金屬係選自包含銅與銀之群組。針對鉍之前驅體合成程序仍在發展中。步驟 102 生成溶劑中 M₂O 的均勻混合溶液。步驟 102 包括使用一種選自包含二氯甲烷及四氫呋喃 (THF) 群組之溶劑，雖然

五、發明說明(12)

此處以二氯甲烷較佳。步驟104加入取代乙烯於步驟102之該溶液，形成均勻混合溶液。在較佳具體實例中，步驟104包括以2-甲基-1-丁烯為取代乙烯。步驟106加入六氟乙醯丙酮(hfac)於步驟104溶液，形成均勻混合溶液。

步驟108對該溶液過濾以移出固體物質，由此移出任何過量 M_2O 。一般均會在程序102步驟加過量 M_2O 。 M_2O 花費不多，過量可得較高前驅體產率。在此程序步驟中，其文如不純物等固體一併移出。本發明部份特徵中，使用二氧化矽(SiO_2)過濾該溶液。通常二氧化矽是外加於孔徑範圍介於10與25微米之陶瓷過濾器後使用。因此，步驟108包括移出大於約25微米固體物質。

步驟110係自該溶液中移出溶劑。步驟112濾出固體物質。步驟112包括濾出尺寸大於約1微米之固體物質。在小批量時，使用在注射器開口之1微米尺寸過濾器，以抽取出該溶液。步驟114為產物，液體相之前驅體。

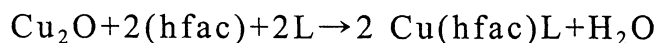
本發明部份特徵中，步驟102包括 M_2O 佔比例0.120 mol，步驟104包括取代乙烯佔比例0.170 mol，與步驟106包括hfac佔比例0.170 mol。藉維持上述比例，前驅體可以以任何尺寸製成。

本發明部份特徵中，步驟110後尚包括另一步驟。步驟110a另添加低於10重量%之步驟104所用取代乙烯於該溶液中，由此，前驅體液相安定性可獲改良。較佳情況下，步驟110a包括加入約5.04%取代乙烯，例如2-甲基-1-丁烯。加入步驟104之配位體與步驟110a加入者相同。

五、發明說明 (13)

所有操作以標準 Schlenk 技術於一不含空氣乾燥手套箱內進行。溶劑於合成前先純化。二氯甲烷在使用前，先於氮氣大氣下經過氫化鈣回流與蒸餾。1,1,1,5,5,5-六氟乙醯丙酮及 2-甲基-1-丁烯各別購自 Strem 及 Aldrich，不經任何純化直接使用。

有機金屬銅(I)複合物之合成程序首先見 Doyle 氏美國專利字號第 4,385,005 號所揭示，其係在二氯甲烷或 THF 中，以氧化銅與未飽和有機烴及 1,1,1,5,5,5-六氟乙醯丙酮反應。該反應以下式表示：



其中 L 為未飽和和有機烴配位體。

根據上述合成程序，(2M1B)Cu(hfac) 的合成會得到一個室溫下相當不安定產物。為改良液體化合物產率，Doyle 氏合成程序經修正，而於反應中加入 5 到 10% 額外之 2-甲基-1-丁烯。藉此種修正後合成程序，可得純液體 (2M1B)Cu(hfac)，且具高產率。

Cu(hfac)(2M1B) 合成中， M_2O (17.0g, 0.12 mol) 被加入已盛有 CH_2Cl_2 (50 毫升) 及附攪拌桿之 100 毫升圓底燒杯。在此 Cu_2O 二氯甲烷紅色溶液中，再加入 2-甲基-1-丁烯 (18.4 毫升, 0.17 mol)，並於室溫下攪拌 10 分鐘。再緩緩加入 1,1,1,5,5,5-六氟乙醯丙酮 (24.1 毫升, 0.17 mol) 到攪拌中之此紅色溶液。經兩分鐘後，溶液逐漸變綠。此綠色溶液再經連續攪拌 10 分鐘，再以二氧化矽過濾。綠色濾出物在真空汽提 2 小時，再於真空下加熱到 35°C ，再汽提半小

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

時。由此產生一綠色液體有機金屬銅化合物，其以微細濾器 ($1\mu\text{m}$) 濾出 45.37 公克產物 (產率：以 hfac 為基得 78.24%，以 hfac 為基之理論產率為 57.992 公克)。為安定作用，在產物中加入 2-甲基-1-丁烯 (2.41 克)，使總重成為 47.78 克，其中產物含 5.04% 自由之 2-甲基-1-丁烯。

^1H NMR 結構分析以 QE 300 Mhz NMR 儀器操作。所得如下： ^1H NMR (CD_2Cl_2) δ 1.15 (triplet, 3, $J_{\text{HH}}=7.2\text{ Hz}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$), 1.90 (s, 3, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$), 2.20 (quartet, 2, $J_{\text{HH}}=7.2\text{ Hz}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$), 4.22 (s, 1, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$), 4.23 (s, 1, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$), 6.12 (s, 1, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3$)。

以上已揭示一種新穎並改良之銅前驅體，及該銅前驅體之合成方法。此種前驅體，尤其是 2-甲基-1-丁烯配位體前驅體，在室溫安定，在高溫極易揮發。以前驅體沉積之銅具低電阻與高附著特性。此外，該前驅體因揮發性高，故其可以高沉積速率沉積。以上已揭示一種高產率產生前述前驅體之合成方法。其它修改變化及具體實例可為熟諳此藝者認知。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 取代乙烯前驅體及其合成方法)

本發明提供一種具取代乙烯配位體之Cu(hfac)前驅體。該取代乙烯配位體包括與選自C₁到C₈烷基，C₁到C₈鹵烷基，H，及C₁到C₈烷氧基所構成之群組之分子之鍵結。其中一種2-甲基-1-丁烯配位體前驅體經證實在室溫安定，並在較高溫度下極易揮發。以此種前驅體沉積之銅，具低電阻及高附著特性。又由於其揮發性質，以此種前驅體沉積銅之沉積速率非常高。本發明亦提供一種合成方法，其可提供製造上述前驅體時之高產率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱： "SUBSTITUTED ETHYLENE PRECURSOR AND SYNTHESIS METHOD")

A Cu(hfac) precursor with a substituted ethylene ligand has been provided. The substituted ethylene ligand includes bonds to molecules selected from the group consisting of C₁ to C₈ alkyl, C₁ to C₈ haloalkyl, H, and C₁ to C₈ alkoxyl. One variation, the 2-methyl-1-butene ligand precursor has proved to be stable at room temperature, and extremely volatile at higher temperatures. Copper deposited with this precursor has low resistivity and high adhesive characteristics. Because of the volatility, the deposition rate of copper deposited with this precursor is very high. A synthesis method has been provided which produces a high yield of the above-described precursor.

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

公告本

B. 12. 7

1. 一種金屬前驅體，其係用於將金屬以化學蒸氣沉積法 (CVD) 沉積到選定表面之揮發性金屬 (M) 前驅體化合物，該前驅體化合物包含：

M^{+1} (六氟乙醯丙酮)；及

一取代乙烯配位體，其具有包括含有第一與第二鍵結之第一碳原子，該第一鍵結選自包括 C_1 到 C_8 烷基， C_1 到 C_8 鹵烷基，及 C_1 到 C_8 烷氧基群組，而該第二鍵結選自包括 H， C_1 到 C_8 烷基， C_1 到 C_8 鹵烷基，及 C_1 到 C_8 烷氧基群組，又具有包括含有第三與第四鍵結之第二碳原子，該第三與第四鍵結選自包括 H， C_1 到 C_8 烷基， C_1 到 C_8 鹵烷基，及 C_1 到 C_8 烷氧基群組，由此形成具高金屬沉積速率之安定前驅體。

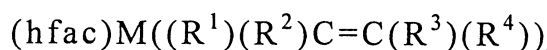
2. 如申請專利範圍第 1 項之金屬前驅體，其中該第一，第二，第三，與第四鍵結，各自相互間獨立不相關。
3. 如申請專利範圍第 1 項之金屬前驅體，其中該第一鍵結為 CH_3 ，該第二鍵結為 CH_2CH_3 ，及該第三與第四鍵結為 H，由此形成一 2-甲基-1-丁烯配位體。
4. 如申請專利範圍第 1 項之金屬前驅體，其中該化合物包括一種添加物形成一前驅體摻配物，而其中該前驅體摻配物尚包含：

低於前驅體化合物重量比例 10% 取代乙烯，以有助安定液體相前驅體。
5. 如申請專利範圍第 4 項之金屬前驅體，其中該前驅體摻配物尚包含佔前驅體化合物重量比例 5.04% 取代乙烯，

六、申請專利範圍

以有助安定液體相前驅體。

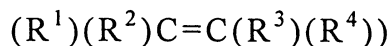
6. 如申請專利範圍第1項之金屬前驅體，其中該金屬選自包括銅(Cu)，銀(Ag)，及銨(Ir)群組。
7. 一種用於金屬對選定表面化學蒸氣沉積作用(CVD)之揮發性金屬(M)前驅體化合物，該前驅體化合物具以下結構式：



其中 R^1 選自包括 C_1 到 C_8 烷基， C_1 到 C_8 鹵烷基，及 C_1 到 C_8 烷氧基群組，且

其中 R^2 ， R^3 ，及 R^4 選自包括H， C_1 到 C_8 烷基， C_1 到 C_8 鹵烷基，及 C_1 到 C_8 烷氧基群組，由此自取代乙烯配位體生成前驅體。

8. 如申請專利範圍第7項之金屬前驅體，其中 R^1 為 CH_3 ，其中 R^2 為 CH_2CH_3 ，而 R^3 及 R^4 為H，由此形成2-甲基-1-丁烯。
9. 如申請專利範圍第7項之金屬前驅體，其中該化合物包括一種添加物形成一種金屬前驅體摻配物，該摻配物尚包含具下列結構式之取代乙烯：



其中 R^1 選自包括 C_1 到 C_8 烷基， C_1 到 C_8 鹵烷基，及 C_1 到 C_8 烷氧基群組，且

其中 R^2 ， R^3 ，與 R^4 選自包括H， C_1 到 C_8 烷基， C_1 到 C_8 鹵烷基，及 C_1 到 C_8 烷氧基群組，由此該前驅體更能被安定在液體組。

六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第9項之金屬前驅體，其中該添加物佔低於前驅體摻配物重量比例的10%。
11. 如申請專利範圍第10項之金屬前驅體，其中該添加物為2-甲基-1-丁烯，佔前驅體摻配物重量5.04%。
12. 如申請專利範圍第10項之金屬前驅體，其中該選用形成前驅體之取代乙烯配位體，與用作形成前驅體摻配物添加物之取代乙烯配合體相同。
13. 如申請專利範圍第7項之金屬前驅體，其中該金屬選自包含銅，銀，及鉍之群組。
14. 一種合成金屬(hfac)[M(hfac)]取代乙烯前驅體之方法，包括步驟為：
 - a) 於溶劑中形成均勻混合之 M_2O 溶液；
 - b) 加入取代乙烯於該步驟a)之溶液，形成均勻混合溶液；
 - c) 加入六氟乙醯丙酮(hfac)於步驟b)溶液，形成均勻混合溶液；
 - d) 過濾該溶液以移出固體物質，由此移出任何過量 M_2O ；
 - e) 自溶液中移出該溶劑；及
 - f) 過濾以移出固體物質，由此形成液體相前驅體。
15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中步驟b)包括取代乙烯為2-甲基-1-丁烯。
16. 如申請專利範圍第14項之方法，其中步驟a)包括 M_2O 佔比例為0.120 mol，其中步驟b)包括取代乙烯佔比例為

六、申請專利範圍

0.17 mol，及其中步驟c)包括該hfac佔比例為0.17 mol。

17. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該步驟d)包括移出大於25微米之固體物質。
18. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該步驟d)包括以二氧化矽過濾該溶液。
19. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該步驟a)包括使用選自包括二氯甲烷及四氫呋喃(THF)群組之溶劑。
20. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該步驟f)包括濾出尺寸大於1微米之固體物質。
21. 如申請專利範圍第14項之方法，其中在步驟e)後及步驟f)前尚包括步驟：

e₁)加入小於10重量%步驟b)所用取代乙烯於該溶液中，由此該前驅體液相安定性可加改良。
22. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該步驟e₁)包括加入5.04%取代乙烯。
23. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該金屬選自包含銅與銀之群組。

公告本

參考：Zhuang等人專利申請；

標題："Substituted Ethylene Precursor and Synthesis Method；

律師事務所標號 SMT 369；

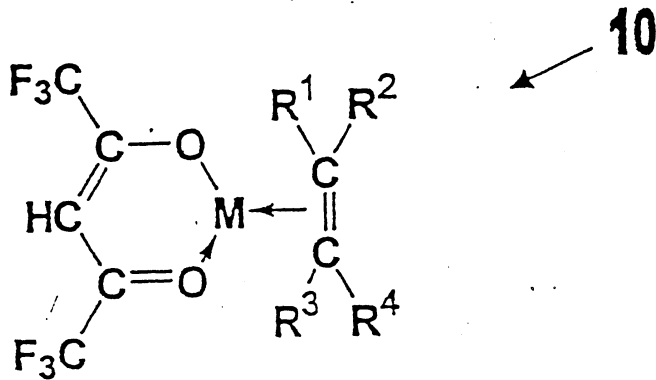


圖 1

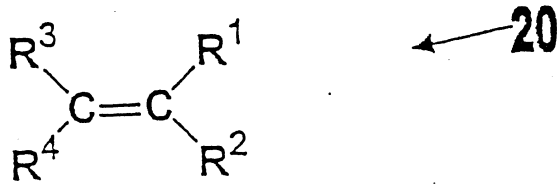
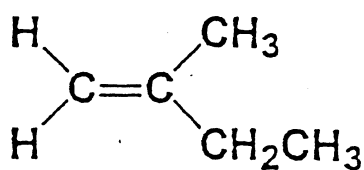


圖 2

參考：Zhuang等人專利申請；

標題："Substituted Ethylene Precursor and Synthesis Method；

律師事務所標號SMT 369；



← 30

圖 3

參考：Zhuang等人專利申請；

標題："Substituted Ethylene Precursor and Synthesis Method；

律師事務所標號SMT 369；

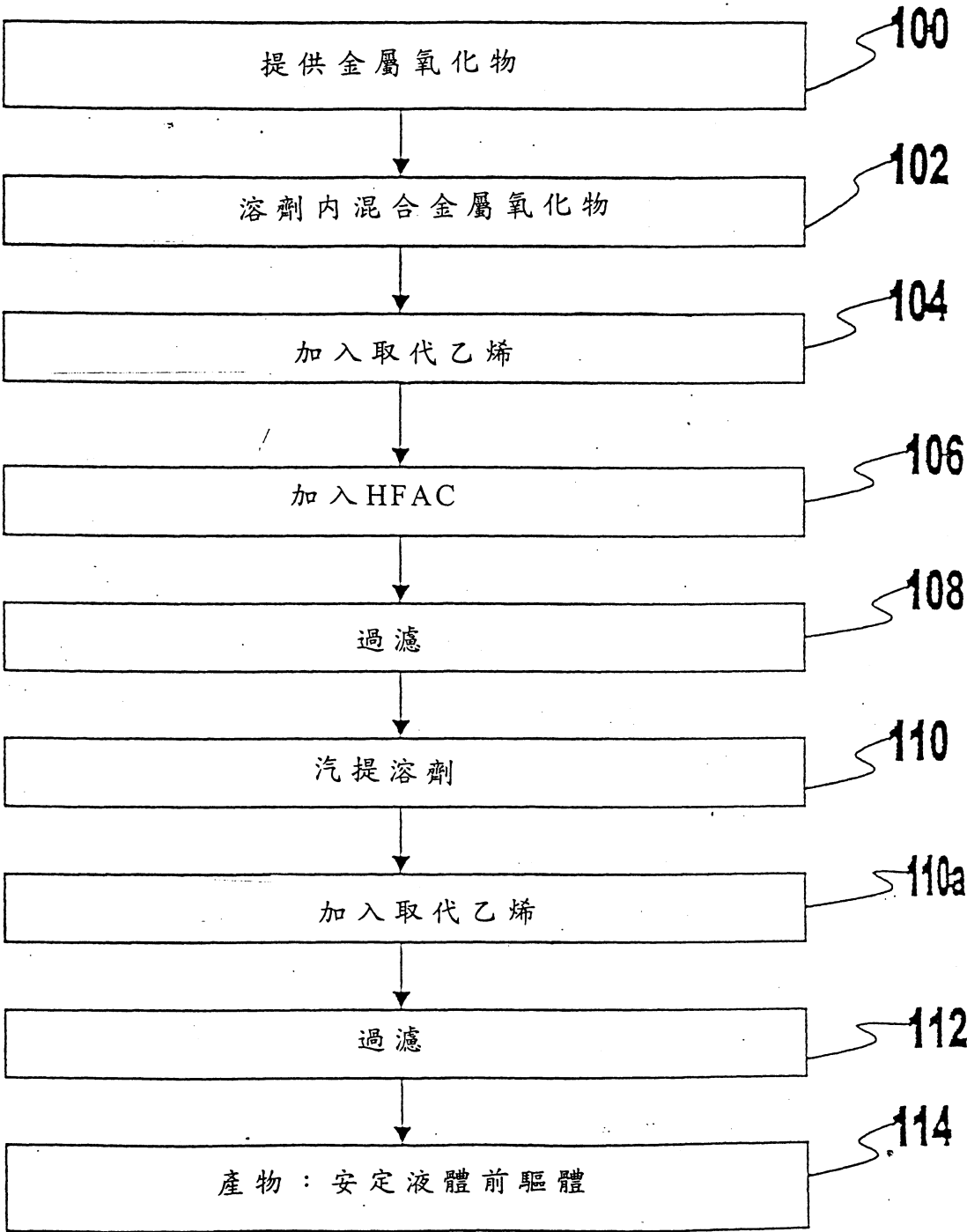


圖 4