



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101514209 B

(45) 授权公告日 2012.06.06

(21) 申请号 200810188741.1

审查员 王险

(22) 申请日 2008.11.05

(30) 优先权数据

60/985428 2007.11.05 US

12/258996 2008.10.27 US

(73) 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 J·A·T·诺曼 M·K·佩雷茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘锴 韦欣华

(51) Int. Cl.

C07F 1/08 (2006.01)

C23C 16/18 (2006.01)

(56) 对比文件

US 7205422 B2, 2007.04.17, 说明书第12栏化合物1, 实施例3-4, 7-8, 权利要求1, 说明书第12栏第66行至说明书第14栏第59行.

JP 特开 2002-193988 A, 2002.07.10, 权利要求1-4, 实施例1.

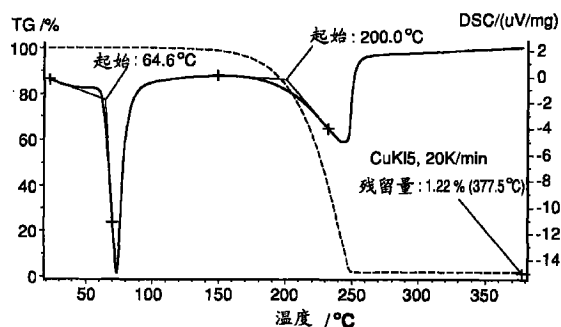
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 9 页

(54) 发明名称

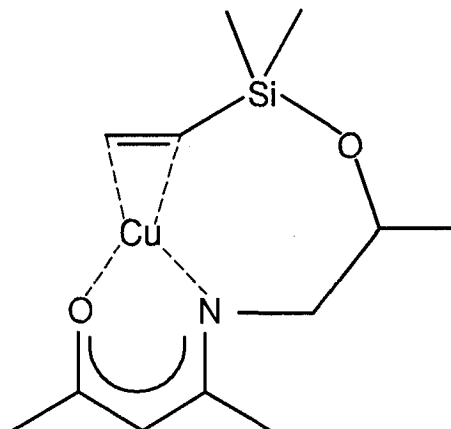
用于薄膜沉积的铜前体

(57) 摘要

本发明涉及用于薄膜沉积的铜前体, 具体描述了无氟的铜前体, 以及制备和使用相同前体的方法。在某些实例中, 此处所描述的铜前体可以用作通过例如原子层沉积或者化学气相沉积条件来沉积铜膜或其合金至基底上的前体。

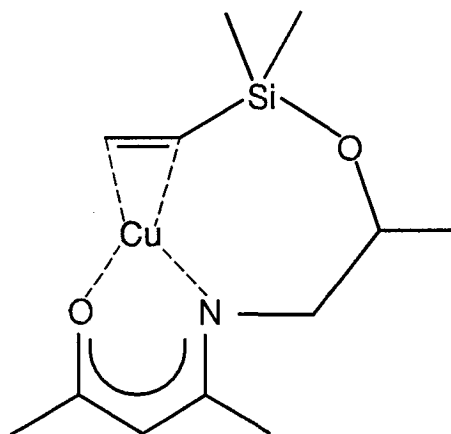


1. 用于通过化学气相沉积或原子层沉积来沉积膜的铜前体,该前体由



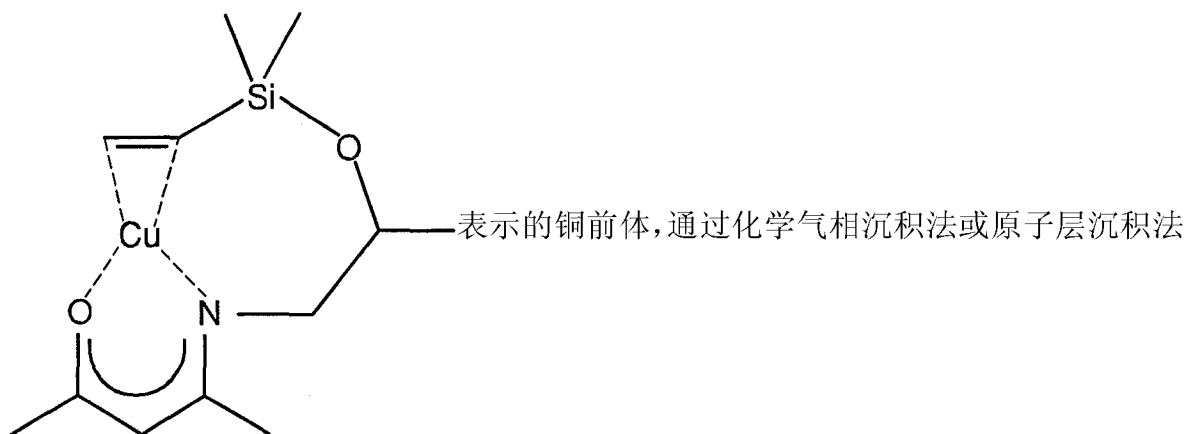
所表示。

2. 包含铜膜的电子器件,其中膜是经由选自于通过包括



和还原剂的反应混合物的原子层沉积或化学气相沉积的方法而沉积的,其中的还原剂选自于氢、羧酸、醇、羧酸酯、硅烷、硼烷、铝烷、锆烷、联氨、氨、或它们的混合物的物质。

3. 权利要求 2 所述的电子器件,其中的还原剂包括羧酸。
 4. 权利要求 3 所述的电子器件,其中的羧酸包括甲酸。
 5. 在扩散阻挡层的至少一个表面上形成铜膜的方法,所述方法为:
 提供扩散阻挡层的至少一个表面;和
 使用由



在表面的至少一部分上形成铜膜。

6. 权利要求 5 所述的方法,其中的形成方法进一步包括导入还原剂,所述还原剂是羧酸。

7. 权利要求 6 所述的方法,其中的羧酸包括甲酸。

8. 权利要求 7 所述的方法,其中的铜膜包括 20 埃或更低的表面粗糙度。

9. 权利要求 5 所述的方法,其中的扩散阻挡层包括钌。

10. 权利要求 5 所述的方法,其中的扩散阻挡层包括钛。

11. 权利要求 5 所述的方法,其中的扩散阻挡层包括钽。

用于薄膜沉积的铜前体

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2007 年 11 月 5 日提交的美国临时申请第 60/985,428 号的权利。该临时申请的披露内容通过全部引用被结合于此。

技术领域

[0003] 本发明主要涉及用于沉积铜薄膜的铜前体。更特别地,本发明涉及无氟的铜前体,其是可挥发的、热稳定的、并可以用于例如使用原子层沉积 (ALD) 沉积或化学气相沉积 (CVD) 工艺来沉积铜薄膜。

背景技术

[0004] 半导体工业在电子器件例如像目前的微处理器中使用含金属的互连,例如铜 (Cu)。该含金属的互连,其可以为嵌入的细金属线,形成了三维网格,数百万的处于微处理器核心的晶体管依靠该三维网格可以互通和执行复杂的运算。在这些及其它的应用中,铜或其合金可以超越其它金属例如像铝而被选择,因为铜是一种优良的电导体,从而提供了具有更大载流能力的更高速互连。

[0005] 在电子器件之内的互连 (IC) 路径典型地通过大马士革工艺来制备,藉此将介电绝缘体中光刻图案化和刻蚀的沟道和通孔覆盖了扩散阻挡材料的共形薄层。扩散阻挡层典型地用在和金属或铜层的连接中,以防止由金属或铜层和集成电路的其它部分间的扩散或相互作用所引发的有害影响。典型的阻挡材料包括,但不限于钛、钽、钨、铬、钼、锆、钨、钼和 / 或铂以及这些材料和含有相同成分的合金的碳化物、氮化物、碳氮化物、硅碳化物、硅氮化物、和硅碳氮化物。在某些工艺中,例如像,当互连包括铜时,在用纯铜完全填充部件之前,扩散阻挡层可以被覆盖有薄的铜的“种子”或“触发”层。而在其它的情况中,铜的种子层可被类钴或类似的导电薄膜“胶”层替代或增加使用。多余的铜而后可以通过化学机械抛光工艺来除去。由于待填充的最小部件可以小于 0.2 微米宽和超过 1 微米深,优选该铜种子层、铜胶层和 / 或扩散阻挡层使用能够均匀地填充这些部件而不留下任何孔隙的金属化工艺来沉积,其中孔隙会导致所完成的产品中的电失效。

[0006] 除了前述的在硅芯片中构造互连路径的工艺,还有新兴的并迅速崛起的三维 (3D) 封装技术需要相对较大尺寸的被称为 TSV (贯穿硅通孔) 的铜互连的制作。TSV 指的是相对大的导电通孔,其当贯穿减薄的 IC、存储器或微电子机械 (MEMS) 硅芯片时,能够使他们堆叠和线连在一起成为具有小覆盖区的高能效运行器件。存在着许多实现 3D 封装的方式。“先通孔”方式首先在硅晶片上刻蚀出通孔,在晶片的顶部进行互补金属氧化物半导体 (CMOS) 工艺之前或进行后端线 (BEOL) 工艺之前将通孔用铜填充。而后将晶片底面减薄,并将来自它的多块芯片堆叠和键合。“后通孔”方式有两种方法。第一种方法包括在 BEOL 之后刻蚀和填充通孔,而后依次进行减薄、堆叠、和将各器件键合在一起。第二种方法包括取已完成的晶片、将它们减薄、将它们堆叠和将它们键合,而后刻蚀贯穿该堆叠的通孔并用铜来填充通孔。每一种实现 3D 封装的方式有其自身的利与弊。例如,在“后通孔”方式中,鉴于通孔

首先允许 TSV 通孔被构造在未减薄的（即，机械强化的）晶片上，在 TSVs 之上仍会可能存在一些信号通路。在所有的情况下，TSV 通孔是相对深的，因为其需要跨越减薄的硅晶片的整个厚度，其通常超过 100 微米深。这些互连的密度可以是在硅表面的 10^4 通孔 / mm^2 左右。一旦芯片被堆叠和排列，这些通孔通过各种技术被熔接在一起以形成连续的导电路径从而将芯片“线连”在一起。

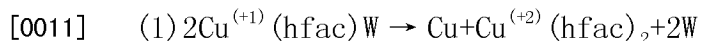
[0007] 在 TSV 增加的重要性的对其的追求背后有很多原因。器件密度和芯片之间的短导电路径能够直接提供向紧凑、高性能低能耗系统的转换，所述这种系统对于迅速发展的移动应用市场是关键性的，例如像拍照手机、i-phone、个人数字助理（PDA）器件、全球定位系统（GPS）、和类似物，其中小型化和电池寿命是至关重要的。另一个驱使 TSV-3D 封装发展的非常重要的因素是因为，TSV 通孔代表了使用其它的封装技术例如层叠封装（PoP）、系统级封装（SiP）和片上系统（SoC）所遇到的一般交互芯片互连的 3 个数量级的缩短，所得封装的时钟脉冲速度可以与那些以更细几何构型制造的器件相匹配或相等。由于不需要停留在 CMOS 缩小曲线上，TSV 因而呈现出强烈的经济驱动力。例如，通过消除水平连线的信号延迟和能耗，带有栈式存储器的 IC 显示出在速度上的 1000 倍的增加，和在能耗上的 100 倍的降低。

[0008] 许多方法例如电离金属等离子体（IMP）、物理气相沉积（PVD）、化学气相沉积（CVD）、原子层沉积（ALD）、循环化学气相沉积（CCVD）、等离子辅助化学气相沉积（PAVD）、等离子增强化学气相沉积（PEVD）、电镀和无电解电镀已被用来沉积含金属层，例如金属化、阻挡层、和 / 或其它层。在这些方法中，使用一种或多种有机金属前体的 CVD 和 ALD 方法会是最有前途的方法，因为这种方法提供了对高深宽比结构的优异的阶梯覆盖性，并提供了良好的通孔填充特性。在通常的 CVD 工艺中，将含有所需金属的挥发性有机金属前体的蒸气导入到衬底表面，于其上发生化学反应，在反应中含金属的薄膜被以化合物或者纯元素的形式沉积在所述衬底上。由于金属通常是以挥发性前体以蒸气方式输送，其对于垂直和水平表面都可以到达，从而提供了均匀分布的薄膜。在通常的 ALD 工艺中，将挥发性的有机金属前体和反应剂气体交替地脉冲入反应器中，从而前体 / 反应剂的自限制的交替单原子层被沉积在衬底上，其中这些单原子层一起反应形成了金属膜或者含金属膜，所述膜随后被还原成金属或以所沉积的形式使用。例如，如果铜有机金属前体和适宜的氧化剂在 ALD 工艺中反应，所形成的氧化亚铜或氧化铜的单层或多层可以用于半导体应用或者被还原为金属铜。

[0009] 对于铜薄膜，一些前体适用于 CVD 和其它沉积的相同的前体可能也适于作为 ALD 前体。在某些应用中，会优选前体是高挥发性的，所沉积的铜膜是基本上纯的（即，具有约 95% 或约 99% 或更高纯度的铜），和 / 或尽量减少潜在污染物进入到反应室中或者到达阻挡层上或其它的底物表面。此外，在一些应用中，会优选铜膜对阻挡层具有良好的粘附力，因为差的粘附力会导致，尤其是化学机械抛光过程中铜膜的剥离。

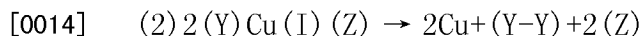
[0010] 一些有机金属前体已被发展用来通过前述工艺、特别是 CVD 或 ALD 工艺沉积低电阻的铜膜。在常用的铜有机金属前体种类中，已被广泛地研究的两种是 Cu(I) 和 Cu(II) 前体。一种通常使用的 Cu(I) 前体是具有“Cu(I) (hfac) (W)”分子式的前体，其中“hfac”代表 1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮阴离子，(W) 代表中性稳定化配体，例如像，烯烃、炔烃或者三烷基膦。具有上述分子式的 Cu(I) 前体的一个特别的例子是 1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊

二酮-铜(I)三甲基乙烯基硅烷(以下称为(Cu(hfac)TMVS)),其在本申请的受让人——宾夕法尼亚州阿伦敦的Air Products and Chemicals 有限公司的CUPRASELECT™ 商标下有售。这些Cu(I)前体能够通过歧化反应来沉积薄膜,凭此反应,该前体的两个分子在加热的衬底上反应以提供金属铜、游离配体(W)的两个分子、和挥发性的 $\text{Cu}^{(+2)}(\text{hfac})_2$ 副产物。方程式(1)给出了歧化反应的一个例子:



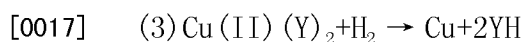
[0012] 在CVD沉积中,以方程式(1)所举例说明的歧化反应典型地在200℃左右的温度进行;然而,其它温度也可以使用,这取决于沉积工艺。如方程式(1)所举例说明的那样, $\text{Cu}^{(+2)}(\text{hfac})_2$ 构成了该反应的副产物,需要将其从反应室中除去。

[0013] 而另一种Cu(I)前体是具有“(Y)Cu(I)(Z)”分子式的前体。在这类特定的Cu(I)前体中,“Y”是有机阴离子,“Z”是中性稳定化配体,例如像三烷基膦。这种前体的一个例子是 CpCuPEt_3 ,其中Cp是环戊二烯基, PEt_3 是三乙基膦(triethylphosphine)。在典型的CVD条件下,该前体的两个分子会在晶片表面反应,凭此反应,两个稳定化三烷基膦Z配体从铜中心脱离出来,两个(Y)配体偶合在一起,而Cu(I)中心被还原成金属铜。整个反应展示在下面的方程式(2)中:



[0015] 然而,在某些情况中,这种化学反应可能会存在问题,因为所释放的三烷基膦配体可能会污染反应室和充当不希望有的n-型硅掺杂物。

[0016] 如前面提到的,用来沉积含铜膜的另一种前体是Cu(II)前体。不像Cu(I)前体那样,Cu(II)前体需要使用外部的还原剂,例如像氢或醇,以沉积基本上没有杂质的铜膜。典型的Cu(II)前体的一个例子是具有化学式 $\text{Cu}(\text{II})(\text{Y})_2$ 的前体,其中(Y)是有机阴离子。这种前体的例子包括,但不限于, $\text{Cu}(\text{II})$ 二(β-二酮)、 $\text{Cu}(\text{II})$ 二(β-二亚胺)、和 $\text{Cu}(\text{II})$ 二(β-酮亚胺)化合物。方程式(3)给出了使用氢作为还原剂的沉积反应的示例:



[0018] Cu(II)前体典型地为固体,并且沉积薄膜所需的温度典型地高于200℃。

[0019] 除了上面描述的铜前体以外,美国专利第7,205,422号中描述了适用于金属膜的ALD或CVD沉积的无氟的以及氟化的金属前体,该专利一般归属于本申请的受让人并通过引用结合在此。

[0020] 在某些应用中,例如3D封装,期望提供一种节省成本并快速的铜金属化工艺。为了使用电镀来填充部件,首先需要用铜种子层覆盖TSV部件的里层。现今,物理气相沉积(PVD)铜被用于该目的,但是这种视线(line-of-sight)技术通常在其为垂直侧壁提供覆盖的能力方面受到限制。这对于TSV通孔特别成为问题,因为其相对大的深度。此外,当3D封装逐渐发展,每单位面积的TSV的密度将会增加并且从而驱使着通孔深度对直径的比例更高以最小化所消耗的芯片表面积。这种增加的深宽比将进一步损害PVD提供具有良好的侧壁覆盖的充分共形的铜种子层的能力。因为这些原因,CVD铜代表了用于提供良好的侧壁覆盖的优异技术以及用铜一步填充整个TSV结构的可能手段。因此,良好的CVD铜前体会需要是热稳定的但是具有化学反应活性的,以相应地允许前体的高蒸气压和铜的高生长速率。

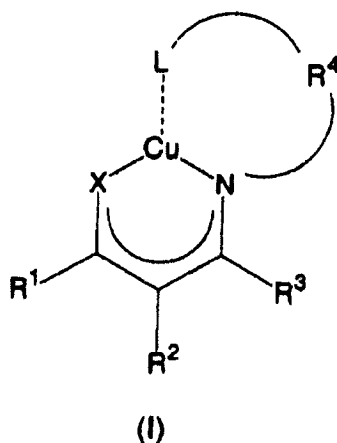
[0021] 因而,在现有技术中存在着对在ALD或CVD工艺中表现出至少一种以下特性的铜

前体的需要：热稳定性，化学反应活性，和允许金属铜的高生长速率。

发明内容

[0022] 在此，描述了挥发性的铜前体，特别是无氟的铜前体，以及制备和使用相同前体，例如在沉积工艺中作为前体，的方法。一方面，此处提供了以式 (I) 所表示的铜前体：

[0023]



[0024] 其中 X 是选自于氧和 NR^5 ；

[0025] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^5 各自独立地选自于氢原子；卤原子；具有 NO_2 分子式的硝基；具有 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 分子式的烷基，其中 n 是从 1 到 20 的数字；具有 $(\text{R}^6)_3\text{Si}$ 分子式的烷基硅烷，其中 R^6 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基、烷氧基、或酰胺；包含 6 到 12 个碳原子的芳香基；包含 6 到 12 个碳原子的烷基取代的芳香基；具有 $(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})$ 分子式的醚，其中 n 和 m 独立地是从 1 到 20 的数字；具有 $(\text{R}^7)_3\text{SiO}$ 分子式的甲硅烷基醚，其中 R^7 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基或者包含 6 到 12 个碳原子的芳香基；包含 1 到 20 个碳原子的烷氧基；和包含 1 到 20 个碳原子的酰胺；

[0026] 其中 R^4 是选自于具有 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 分子式的烷基，其中 n 是从 1 到 20 的数字；具有 $(\text{R}^6)_3\text{Si}$ 分子式的烷基硅烷，其中 R^6 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基、烷氧基、或酰胺；包含 6 到 12 个碳原子的芳香基；包含 6 到 12 个碳原子的烷基取代的芳香基；具有 $(\text{R}^7)_3\text{SiO}$ 分子式的甲硅烷基醚，其中 R^7 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基或者包含 6 到 12 个碳原子的芳香基；包含 1 到 20 个碳原子的烷氧基；和包含 1 到 20 个碳原子的酰胺，以及其中 R^4 是通过去除氢、原子、或者基团与 L 结合；

[0027] 其中 L 是配体，选自于包含 2 到 20 个碳原子的烷基腈；具有 $(\text{R}^8)_3\text{SiCN}$ 分子式的甲硅烷基腈，其中 R^8 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基、烷氧基或酰胺；包含 1 到 20 个碳原子的炔；具有 $(\text{R}^9)_3\text{SiCCR}^{10}$ 分子式甲硅烷基炔，其中 R^9 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基、酰胺或烷氧基，以及 R^{10} 是氢、烷氧基、酰胺或包含 1 到 20 个碳原子的烷基；具有 $(\text{R}^{11})_3\text{SiCCSi}(\text{R}^{11})_3$ 分子式的甲硅烷基炔，其中 R^{11} 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基、酰胺或烷氧基；包含 1 到 20 个碳原子的烯烃、二烯烃或三烯烃；具有 $(\text{R}^{12})_3\text{SiCR}^{13}\text{C}(\text{R}^{13})_2$ 分子式的甲硅烷基烯，其中 R^{12} 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基、烷氧基、芳香基、乙烯基或酰胺，以及 R^{13} 各自独立地是氢、包含 1 到 20 个碳原子的烷基、或包含 6 到 12 个碳原子的芳香基；具有 $(\text{R}^{14})_3\text{SiCR}^{13}\text{CR}^{13}\text{Si}(\text{R}^{14})_3$ 分子式的二甲硅烷基烯，其中 R^{14} 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基、烷氧基或酰胺，以及 R^{13} 各自独立地是氢原子或包含 1 到 20

个碳原子的烷基；包含 3 到 20 个碳原子的丙二烯衍生物；具有 $(R^{15})_2CCC(R^{15})_2$ 分子式的丙二烯衍生物，其中 R^{15} 各自独立地是氢原子或具有 $(R^{16})_3Si$ 分子式的烷基硅烷，其中 R^{16} 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基、酰胺、或烷氧基；具有 $R^{17}NC$ 分子式的烷基异氰，其中 R^{17} 是包含 1 到 20 个碳原子的烷基；具有 $(R^{18})_3SiNC$ 分子式的甲硅烷基异氰，其中 R^{18} 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基；和包含 6 到 12 个碳原子的芳香基，以及其中 L 通过去除氢、原子、或者基团与 R^4 结合；

[0028] 其中在 M 和 L 之间的有机金属键选自于 2 个单键和 1 个单键；

[0029] 在一个实例中，前体包括具有上述式 (I) 的化合物，其中 R^1 和 R^3 都是烷基甲基； R^2 是氢原子；X 是氧原子；配体 L 包括具有 $(R^{12})_3SiCR^{13}C(R^{13})_2$ 分子式甲硅烷基烯，其中 R^{12} 包括乙烯基，而 R^{13} 包括 Me 基和 R^4 包括烷氧基，其中 L 和 R^4 通过从 L 去除 Me 基和从 R^4 去除 H 而彼此结合。在这个或者其它的实例中， R^4 是烷氧基 OCH_2CH_2 。在另外的实例中， R^4 是烷氧基 $OCHMeCH_2$ 。

[0030] 另一方面，此处提供了将含铜膜沉积至衬底上的方法，包括：将衬底与具有上述式 (I) 的铜前体接触，其中该接触是在一定条件下进行的，该条件足以使前体反应和成膜。

[0031] 另一方面，此处提供了包含有含铜膜的电子器件，其中该膜是通过选自于化学气相沉积和原子层沉积的方法、使用具有上述式 (I) 的铜前体和还原剂来沉积的，该还原剂包括甲酸。

[0032] 而另一方面，此处提供了制备具有上述式 (I) 的铜前体的方法，其中 X 是氧，该方法包括：准备具有 H_2NR^4L 分子式的伯胺，其中 R^4 和 L 是如上所描述的基团；将该伯胺和具有 $R^1C(O)CHR^2C(O)R^3$ 分子式的 β -二酮一起冷凝以形成具有 $R^1C(O)CHR^2C(NR^4L)R^3$ 分子式的 β -酮亚胺中间产物，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 L 是如上所描述的基团，并在有金属源参与的情况下用碱使所述的 β -酮亚胺中间产物去质子化，以形成铜前体。

[0033] 而另一方面，此处提供了制备具有上述式 (I) 的铜前体的方法，其中 X 是氧，该方法包括：将具有 H_2NR^4 分子式的伯胺和具有 $R^1C(O)CHR^2C(O)R^3$ 分子式的 β -二酮一起冷凝以形成具有 $R^1C(O)CHR^2C(NR^4)R^3$ 分子式的第一 β -酮亚胺中间产物，其 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 是如上所描述的基团；使配体 (L) 连接至第一 β -酮亚胺中间产物的 R^4 上，以提供具有 $R^1C(O)CHR^2C(NR^4L)R^3$ 分子式的第二 β -酮亚胺中间产物，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 L 是如上所描述的基团；在有金属源参与的情况下用碱使所述的第二 β -酮亚胺中间产物去质子化，以形成铜前体。

附图说明

[0034] 图 1 提供了铜前体 $Cu(N(2(乙烷基二甲基甲硅烷氧基)丙基)-2-亚氨基-4-戊烯酸酯)$ 或者 $Cu(MeC(O)CHC(NCH_2CHMeOSiMe_2C_2H_5)Me)$ 蒸发的热重分析 (TGA) 图，其中此处用“Me”代表甲基。图 1 还提供了该前体的差示扫描量热 (DSC) 图，如虚线所示。

[0035] 图 2 提供了铜前体 $Cu(N(2(乙烷基二甲基甲硅烷氧基)乙基)-2-亚氨基-4-戊烯酸酯)$ 或者 $Cu(MeC(O)CHC(NCH_2CH_2OSiMe_2C_2H_5)Me)$ 蒸发的 TGA 图。图 2 还提供了该前体的差示扫描量热 (DSC) 图，如虚线所示。

[0036] 图 3 提供了此处所描述的铜前体中的一种或者 $Cu(N(2(乙烷基二甲基甲硅烷氧基)丙基)-2-亚氨基-4-戊烯酸酯)$ 的典型结构图。

[0037] 图 4 提供了此处所描述的铜前体中的一种或者 Cu(N(2(乙烷基二甲基甲硅烷氧基)乙基)-2-亚氨基-4-戊烯酸酯)的典型结构图。

[0038] 图 5 提供了 Cu(N(2(乙烷基二甲基甲硅烷氧基)丙基)-2-亚氨基-4-戊烯酸酯)前体和 Cu(N(2(乙烷基二甲基甲硅烷氧基)乙基)-2-亚氨基-4-戊烯酸酯)前体的结构比较图,突出显示了甲基附加至 Cu(N(2(乙烷基二甲基甲硅烷氧基)丙基)-2-亚氨基-4-戊烯酸酯)前体的位置。

[0039] 图 6 提供了铜膜的二次离子质谱 (SIMS) 曲线,该铜膜依照实例 2 使用 Cu(N(2(乙烷基二甲基甲硅烷氧基)丙基)-2-亚氨基-4-戊烯酸酯)前体、通过 CVD 来沉积至氮化钛上。

[0040] 图 7、8、9 和 10 提供了铜膜的扫描电子显微镜形貌图,该铜膜依照实例 3 使用 Cu(N(2(乙烷基二甲基甲硅烷氧基)丙基)-2-亚氨基-4-戊烯酸酯)前体、通过 CVD 来沉积至图案化的 TaN 衬底上,这些图各自显示了膜的沟槽、顶部、底部和侧壁。

[0041] 图 11 提供了铜膜的能量色散 X 射线 (EDX) 图,该铜膜依照实例 4 通过 CVD 来沉积至钎阻挡层上。

具体实施方式

[0042] 此处描述了铜前体、特别是 Cu(I) 配合物,以及制备和使用相同前体的方法。该铜前体可以用于,例如作为沉积金属膜或含金属膜的前体,其通过包括 CVD 或 ALD 的各种沉积工艺来沉积。

[0043] 由于其独特的结构,此处所描述的铜前体提供了一种或多种有利特性。和其它现有技术中的有机金属的金属前体相比较,此处所描述的铜前体表现出来的相对高的热稳定性、相对高的化学反应活性、和相对高的挥发性的结合,这对于 CVD 和 ALD 工艺而言会是理想的。对于 CVD 系统,其希望前体的反应仅仅发生在加热的基底表面而不在蒸气的输送和/或导入到工艺室的过程中。对于 ALD 系统,其希望金属前体在特定点反应,而不会在蒸气的输送和/或导入到工艺室的过程中遭受不需要的热降解。

[0044] 此处所描述的无氟的铜前体拥有预料不到的和非常理想的化学和物理性质的结合。这些性质包括在相对高的温度下是热稳定的,以允许稳定的前体蒸气的高蒸气压释放和输送至 ALD 或 CVD 反应器中。例如,对于此处所描述的前体的一个实例或者 Cu(N(2(乙烷基二甲基甲硅烷氧基)丙基)-2-亚氨基-4-戊烯酸酯),该前体一直到 250°C 表现出恒量的蒸发,如通过 TGA 所确定的那样,该 TGA 是在一个大气压下的流动氮气氛围中以 10°C / 分的加热速率 (ramp) 实施的。在该同一前体的另外的试验中,其显示将样品保持在 170°C 和 150°C 结果各自在 50 和 160 分钟后的完全蒸发。一旦在反应室中,蒸气和适宜的还原剂接触,该还原剂和前体蒸气在低温下 (例如,50-400°C 范围的温度) 反应以沉积铜膜或其合金。在某些实例中,低温工艺 (例如,125°C 或更低) 可能特别有利于以高生长速率 (例如,约 50 埃 / 分钟或更低,或者约 30 埃 / 分钟或更低) 沉积例如连续的超薄铜种子层至扩散阻挡层上,该阻挡层例如但不限于钎,从而有助于避免铜膜团聚成非连续膜。因为可以容易地产生此处所描述的前体的高蒸气压,这归因于其热稳定性允许较高前体温度的使用,从而可以达到相当高的铜生长速率。这对于例如包括用在希望高的铜生长速率的 3D 封装中的 TSV 部件的铜金属化的实例可能是理想的。在这个或其它的实例中,此处所描述的前体

的高蒸汽压也可以允许高的铜成核密度,特别是在低的沉积温度下,以产生特别薄的和连续的铜膜。

[0045] 如之前已讨论的,此处所描述的前体是无氟的。在某些实例中,比起它们相应的氟化物而言优选使用无氟的前体,以避免在铜沉积工艺过程中该元素的潜在释放 (potential release),该元素可以随后移动进入阻挡层和 / 或其它层中并最终影响器件的性能。在制造这种无氟前体方面的挑战是,氟化的前体通常是比它们的相应的无氟物更加稳定和更具挥发性的。这两种性质是协同作用的,因为当其分子在相对低的温度下蒸发时,在全部蒸发掉之前它并不经历高温。相反地,无氟的分子通常是挥发性和稳定性要差些,意味着其需要被强加热以将其蒸发为蒸气,而在这些高温下,它开始分解。因此,源自前体的蒸气流有被挥发的前体分解产物所污染的趋势,并且不挥发的分解产物的残留物会积聚在前体容器中。令人惊讶和预料不到的是此处所描述的前体由于特别地稳定和易挥发、同时对于通过 CVD 或 ALD 工艺生长铜膜也具有化学反应活性而非常适于 ALD 和 CVD。该无氟的铜前体当其被加热时干净地蒸发而几乎不留下残留物。因而,该无氟前体具有氟化前体的通常优点但却是不含氟的。

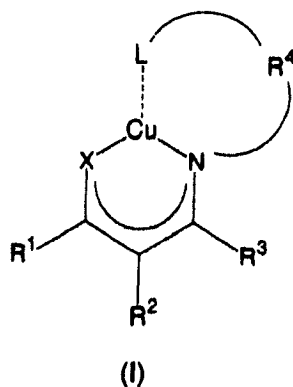
[0046] 此处所描述的铜前体具有相对高的热稳定性而允许该前体能够以稳定的蒸气被输送至 CVD 或 ALD 反应器中。在该连接中,相信因为配体 L 是直接连接在酮亚胺或二亚胺配体上,其不能轻易地以自由分子的形式从金属中心 (M) 脱离出来,从而趋向于在通常将足够使配体 L 完全脱离的低压和加热的条件下保持配体 L 配位至金属中心。这和其中 L 仅是键合至金属中心的类似配合物是相反的。在可选的实例中,将酮亚胺或二亚胺配体与配体 L 结合的取代基 R^4 ,可以被化学设计以使得在恰当的工艺条件下上述这种结合可以被破坏或离解以有效地释放配体 L。此处所使用的术语“结合”表示将酮亚胺或二亚胺配体与配体 L 连接,并包括但不限于化学键 (例如,共价键、氢键等) 和静电吸引、路易斯酸-路易斯碱 (Lewis acid-Lewis base) 交互作用、和 / 或其它方式。在这些实例中和某些足以释放配体 L 的工艺条件下,可以允许例如配合物发生歧化反应以提供金属膜或含金属膜。此外, R^4 与 L 的离解可以将前体还原至较低分子量的单元,该较低分子量的单元在工艺过程中、例如在 CVD 和 ALD 反应器中,更易于解吸。例如,如果前体和水充分地反应,而后离解的结果将会是铜的氧化物随着水解了的小分子量的挥发性配体片段的释放而生长。例如,铜前体 $\text{Cu}(\text{Me}(\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMeSiMe}_2(\text{C}_2\text{H}_5)))\text{Me})$ (其中在该配合物中的 C_2H_5 基团代表乙烯基) 和水反应从而产生固体的氧化亚铜、 $\text{MeC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMeH})\text{Me}$, 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Me}_2\text{SiOH}$, 后者配对结合成四甲基二乙烯基二硅氧烷。

[0047] 这些配合物的另一个独特的特征是,其提供在该前体的一个面上更加空间 (sterically) 暴露的金属中心的能力。典型的 β -酮亚胺或 β -二酮烯炔化合物是平面型分子,其中配位的二酮或酮亚胺阴离子、金属中心、和烯炔都位于同一个平面内。相反地,此处所描述的配合物可以允许该配合物的配位平面变成中凸地弓形,将金属中心更加推向配合物的底面,从而使得其更加暴露和易于接近表面和反应剂分子。例如,在典型的铜前体 $\text{Cu}(\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2(\text{C}_2\text{H}_5)))\text{Me}$ 中, β -酮亚胺螯合环离开铜烯炔配位三角形倾斜大致七度,从而将铜更加暴露在分子的底面上。这种暴露和由此的更大的空间入口对于某些 ALD 和 CVD 类型工艺会是重要的,因为其能够有助于使此处所含的铜原子吸附至衬底表面上。此外,通过控制 R^4 结合至 L 的长度和性质,能够开发出在其构象上相对应变

(strained) 的金属前体以提供暴露的金属中心。通过化学破坏或者离解 R^4 与 L 的连接而释放这种应变允许了相对高的反应性。换句话说,通过调节这些前体的结构,将能够构造具有内部应变的配合物,该内部应变可以通过破坏 R^4 连接而释放,以驱使分子分解成小的挥发性有机单元,同时,为高表面反应性和金属沉积提供了空间暴露的金属中心。

[0048] 此处所描述的铜前体与例如在美国专利第 7, 205, 422 和 7, 034, 169 号中所描述的
有关,这些专利通过引用全部结合于此。在一个实例中,此处所描述的铜前体具有下面的式
(I) :

[0049]



[0050] 在式 (I) 中,金属原子 M 是铜。在式 (I) 中, X 可以是氧从而形成酮亚胺配合物,或者可选地 X 可以是 NR^5 从而形成二亚胺配合物。在式 (I) 中,取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^5 各自独立地选自于氢原子;卤原子;具有 NO_2 分子式的硝基;具有 C_nH_{2n+1} 分子式的烷基,其中 n 是从 1 到 20 的数字;具有 $(R^6)_3Si$ 分子式的烷基硅烷,其中 R^6 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基、烷氧基、或酰胺;包含 6 到 12 个碳原子的芳香基;包含 6 到 12 个碳原子的烷基取代的芳香基;具有 $(CH_2)_nO(C_mH_{2m+1})$ 分子式的醚,其中 n 和 m 独立地是 1 到 20 的数字;具有 $(R^7)_3SiO$ 分子式的甲硅烷基醚,其中 R^7 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基或者包含 6 到 12 个碳原子的芳香基;包含 1 到 20 个碳原子的烷氧基;和包含 1 到 20 个碳原子的酰胺。在式 (I) 中,取代基 R^4 是选自于具有 C_nH_{2n+1} 分子式的烷基,其中 n 是从 1 到 20 的数字;具有 $(R^6)_3Si$ 分子式的烷基硅烷,其中 R^6 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基、烷氧基、或酰胺;包含 6 到 12 个碳原子的芳香基;包含 6 到 12 个碳原子的烷基取代的芳香基;具有 $(CH_2)_nO(C_mH_{2m+1})$ 分子式的醚,其中 n 和 m 独立地是从 1 到 20 的数字;具有 $(R^7)_3SiO$ 分子式的甲硅烷基醚,其中 R^7 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基或者包含 6 到 12 个碳原子的芳香基;包含 1 到 20 个碳原子的烷氧基;和包含 1 到 20 个碳原子的酰胺,以及其中 R^4 是通过去除氢、原子、或者基团与 L 结合。此外,在式 (I) 中, L 是配体,选自于包含 2 到 20 碳原子的烷基腈;具有 $(R^8)_3SiCN$ 分子式的甲硅烷基腈,其中 R^8 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基、烷氧基或酰胺;包含 1 到 20 个碳原子的炔;具有 $(R^9)_3SiCCR^{10}$ 分子式的甲硅烷基炔,其中 R^9 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基、酰胺或烷氧基,以及 R^{10} 是氢、烷氧基、酰胺或包含 1 到 20 个碳原子的烷基;具有 $(R^{11})_3SiCCSi(R^{11})_3$ 分子式的甲硅烷基炔,其中 R^{11} 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基、酰胺或烷氧基;包含 1 到 20 个碳原子的烯烃、二烯烃或三烯烃;具有 $(R^{12})_3SiCR^{13}C(R^{13})_2$ 分子式的甲硅烷基烯,其中 R^{12} 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基、烷氧基、乙烯基、芳香基或酰胺,以及 R^{13} 各自独立地是氢、包含 1 到 20 个碳原子的烷基;具有 $(R^{14})_3SiCR^{13}CR^{13}Si(R^{14})_3$ 分子式的二甲硅烷基

烯,其中 R^{14} 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基、烷氧基或酰胺,以及 R^{13} 各自独立地是氢原子或包含 1 到 20 个碳原子的烷基;包含 3 到 20 个碳原子的丙二烯衍生物;具有 $(R^{15})_2CCC(R^{15})_2$ 分子式的丙二烯衍生物,其中 R^{15} 各自独立地是氢原子或具有 $(R^{16})_3Si$ 分子式的烷基硅烷,其中 R^{16} 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基、酰胺、或烷氧基;具有 $R^{17}NC$ 分子式的烷基异氰,其中 R^{17} 是包含 1 到 20 个碳原子的烷基;具有 $(R^{18})_3SiNC$ 分子式的甲硅烷基异氰,其中 R^{18} 各自独立地是包含 1 到 20 个碳原子的烷基、酰胺、或烷氧基;和包含 6 到 12 个碳原子的芳香基,以及其中 L 通过去除氢、原子、或者基团与 R^4 结合;

[0051] 此处使用的术语“烷基 (alkyl)”包括直链、支链或环状的烷基,包含 1 到 20 个碳原子或 1 到 10 个碳原子。典型的烷基基团包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、叔戊基、正戊基、正己基、环戊基和环己基。术语“烷基 (alkyl)”也用于表示包含于其它基团中例如卤代烷基、烷基芳香基或芳香基烷基中的烷基部分。此处使用的术语“芳香基”包括 6 到 12 元的具有芳香特征的碳环。典型的芳香基基团包括苯基和萘基。术语“烷基取代的芳香基”用于表示被烷基取代的芳香基部分。典型的烷基取代的芳香基基团包括甲苯基和二甲苯基。术语“卤 (halo)”和“卤素 (halogen)”包括氟、氯、溴、或碘。在某些实例中,此处所讨论的基团中的一些可以是被一个或多个其它元素所取代的,例如像卤素原子或者其它的杂原子例如 O、N、Si 或 S。

[0052] 在式 (I) 中,取代基 R^4 是选择为可以和配体 L 结合的。而且,配体 L 是选择为可以和 R^4 结合的。相信配体 L 和取代基 R^4 都通过氢、原子、或者基团的消去以使得 L 和 R^4 结合,从而将配合物的酮亚胺或二亚胺配体与配体 L 连接。在这种连接中,当 L 是甲硅烷基烯时,它的一个键可用来和 R^4 结合。一个典型的实例是图 1 中所示的,或者 $Cu(MeC(O)CHC(NCH_2CH_2OSiMe_2(C_2H_5))Me)$ 。在这个实例中,X 是氧,L 具有式 $H_2C=CHSiMe_2$, R^4 是 OCH_2CH_2 , R^3 是氢,以及 R^1 和 R^2 都是甲基。在另一个实例中,其中 X 是 NR^5 , R^5 和 L 可以结合。在这个实例中,配体 L 和取代基 R^5 都通过氢、原子、或基团的消去以使得 R^5 和 L 按照像 R^4 和 L 结合那样的一样的方式来结合。

[0053] 在某些实例中,取代基 R^4 也可以被连接至取代基 R^1 、 R^2 和 / 或 R^3 。在这个实例中,当 R^1 、 R^2 和 / 或 R^3 既不是氢原子、卤素原子,也不是硝基 NO_2 时,取代基 R^4 可以仅与取代基 R^1 、 R^2 和 / 或 R^3 连接。

[0054] 在某些实例中,取代基 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地是氢原子或者烷基。在一个特别的实例中,取代基 R^1 和 R^3 可以是相同或不同的烷基基团,并各自独立地是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、或者它们的组合。在这个或其它的实例中,X 是氧原子。在这个或其它的实例中, R^2 是氢原子。在这个或其它的实例中,配体 L 包括具有 $(R^{12})_3SiCR^{13}C(R^{13})_2$ 分子式的甲硅烷基烯,其中 R^{12} 包括乙烯基, R^{13} 包括烷基基团甲基或 Me,而 R^4 包括包含分子式的烷氧基,其中 L 和 R^4 通过从 L 消去 Me 基和从 R^4 消去 H 原子而彼此结合。在这个其它的实例中, R^4 包括具有 $OCHMeCH_2$ 或 OCH_2CH_2 分子式的烷氧基。

[0055] 在此处所描述的配合物的某些实例中,X 是 NR^5 , R^5 可以是上述的作为 R^1 、 R^2 或 R^3 的任何的基团或原子。在这些实例中,配体 (L),或可选地附加的可以是上述任何基团或原子的配体 (L),也可以被连接至取代基 R^5 ,像取代基 R^4 一样。在这些实例中,相信至少一个配体 L,具有例如可用的配价,通过其以和 R^5 结合从而将配合物的二亚胺配体与配体 L 连接。在这个或其它的实例中,取代基 R^5 也可以被连接至取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 、和 / 或 R^4 的全部或任

何一个以形成环状结构。在后面的实例中,仅当 R^1 、 R^2 和 / 或 R^3 既不是氢原子、卤素原子、也不是硝基 NO_2 时,或者另外当 R^5 是氢原子时,取代基 R^5 与取代基 R^1 、 R^2 和 / 或 R^3 连接。

[0056] 在某些实例中,取代基 R^4 , 和 / 或可选地当 X 是 NR^5 时的取代基 R^5 , 可以被调整为使得配体 L 配位至相邻配合物的金属中心而非其自身的金属中心。在这些实例中,其它的配合物,例如但不限于二维的 (dimeric)、三维的 (trimeric)、和四维的 (tetrameric) 配合物可以形成。

[0057] 在某些实例中,取代基 R^1 、 R^2 、和 R^3 的全部或任何一个可以被独立地连接形成环状结构。在某些实例中, R^1 和 R^2 和 / 或 R^2 和 R^3 可以被独立地连接形成环状结构。

[0058] 在一个实例中,式 (I) 中的配体 L 可以是烷基腈,例如当不限于 CH_3CN 或 $\text{Me}_2\text{CH}_2\text{CCN}$ 。在这个和前述的 L 的实例中,为配体 L 所规定的基团可以通过氢原子的消去以使其和 R^4 连接。在另外的实例中,式 (I) 中的配体 L 可以是甲硅烷基腈,例如但不限于 $\text{Me}_2\text{CH}_2\text{SiCN}$ 。在其它的实例中,式 (I) 中的配体 L 可以是炔,例如但不限于 CH_2CCMe 或 CH_2CCH 。在另一个实例中,式 (I) 中的配体 L 可以是烯烃,例如但不限于 $\text{Me}_3\text{CCHCH}_2$ 或 $\text{Me}(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2$ 。在其它另外的实例中,式 (I) 中的配体 L 可以是具有 $(\text{R}^9)_3\text{SiCCR}^{10}$ 或 $(\text{R}^{11})_3\text{SiCCSi}(\text{R}^{11})_3$ 分子式的甲硅烷基炔,例如但不限于 Me_3SiCCH 、 $\text{Me}_2\text{CH}_2\text{SiCCSiMe}_3$ 、 $(\text{MeO})_2\text{CH}_2\text{SiCCH}$ 、或者 $(\text{EtO})_2\text{CH}_2\text{SiCCH}$ 。在其它的实例中,式 (I) 中的配体 L 可以是丙二烯衍生物,例如但不限于 CHCCCH_2 或 MeCCCM_2 。在其它的实例中,式 (I) 中的配体 L 可以是烷基异氰,例如但不限于 MeCHNC 。在前述的分子式中以及贯穿说明书中,术语“Me”表示甲基,“Et”表示乙基,“Pr”表示正丙基,“i-Pr”表示异丙基。

[0059] 在上述的式 (I) 中,在金属中心和配体 (L) 之间的有机金属键是 2 个单键或 1 个单键。

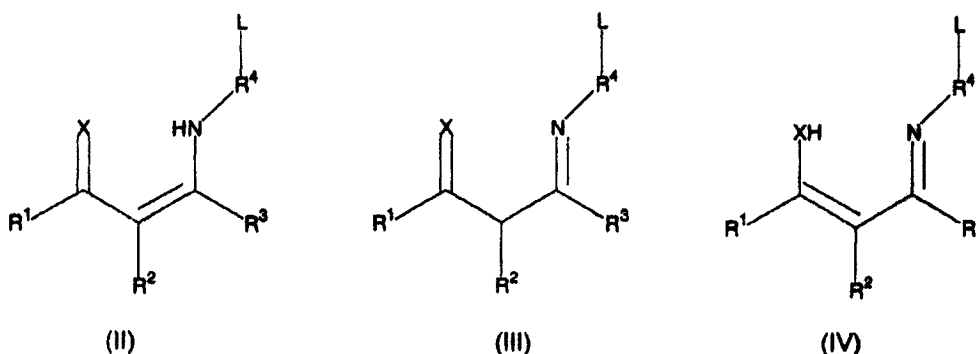
[0060] 在一个实例中,此处所描述的其中 X 是氧的金属酮亚胺基 (ketoiminate) 配合物可以通过将用基团 L 功能化 (functionalized) 的胺与 β -二酮化合物一起反应以形成 β -酮亚胺中间产物来合成。所述胺可以是,例如,具有 $\text{H}_2\text{NR}^4\text{L}$ 分子式的伯胺,其中 R^4 和 L 是如上所描述的基团或原子中的任何一种。具有上述分子式的伯胺的非限制性的例子包括 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 。所述的 β -二酮可以是具有式 $\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{CHR}^2\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ 的化合物,其中 R^1 、 R^2 、和 R^3 可以各自独立地是如上所描述的基团或原子中的任何一种。具有上述分子式的 β -二酮化合物的非限制性的例子是 2,4-戊二酮、1,1,1-三氟-2,4-戊二酮、2,4-己二酮、3,5-庚二酮。一个例子可以是将胺 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 和 2,4-戊二酮一起反应而形成 β -酮亚胺中间产物 $\text{MeC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2(\text{C}_2\text{H}_5))\text{Me}$ 。一旦制备好了该 β -酮亚胺中间产物,在有碱存在的情况下,将其去质子化 (即,除去酸性质子) 并而后与金属源配合以提供具有上述式 (I) 的配合物。

[0061] 在另一个实例中,此处所描述的其中 X 是上述的 NR^5 的金属二亚胺基配合物可以通过如下方式合成:首先制备如上所描述的 β -酮亚胺中间产物;而后将其用烷化剂例如三乙基氧四氟硼酸或者硫酸二甲酯来处理;而后将所得的化合物与 R^5NH_2 来反应、其中的 R^5 是如上所述的基团,从而得到了 β -二亚胺盐 $[\text{R}^1\text{C}(\text{R}^5\text{NH})\text{CHR}^2\text{C}(\text{NR}^4\text{L})\text{R}^3]^+[\text{V}]^-$ 作为第二中间产物,其中的 V 是烷化剂的共轭碱 (例如,当使用的是三乙基氧四氟硼酸时, V 是四氟硼酸根阴离子)。基团 R^5 可以具有或不具有键合于其上的 L 基团。将所得到的 β -二亚胺盐配体两次去质子化,而后与金属源配合以提供具有上述式 (I) 的配合物。

[0062] 所述胺与 β -二酮化合物的反应可以在有溶剂存在的情况下进行。适宜的溶剂包括但不限于, 醚类 (例如二乙醚 (Et_2O))、四氢呋喃 (“THF”)、二正丁醚、1,4- 二氧杂环己烷、或者乙二醇二甲醚), 腈类 (例如 CH_3CN), 或者芳香族化合物 (例如甲苯), 它们单独或者以混合物形式使用。在某些实例中, 溶剂是 THF。反应温度可以是在从 -78°C 至所述溶剂的沸点的范围内。反应时间可以是在从约 0 小时或瞬时的至约 48 小时的范围内, 或者从约 4 小时至约 12 小时。在某些实例中, 所述中间产物可以通过标准程序进行纯化, 例如蒸馏、升华、色谱法、重结晶、和 / 或研碎。然而, 在某些情况中, 所述胺与 β -二酮化合物的反应可以在没有溶剂的情况下进行, 特别是如果所得的 β -酮亚胺中间产物是液体时。

[0063] 在某些实例中, 对应于最终铜前体的所述 β -酮亚胺或 β -二亚胺中间产物可以是下面这些具有下列分子式 (II)、(III)、或 (IV) 的互变异构体的一种或多种:

[0064]

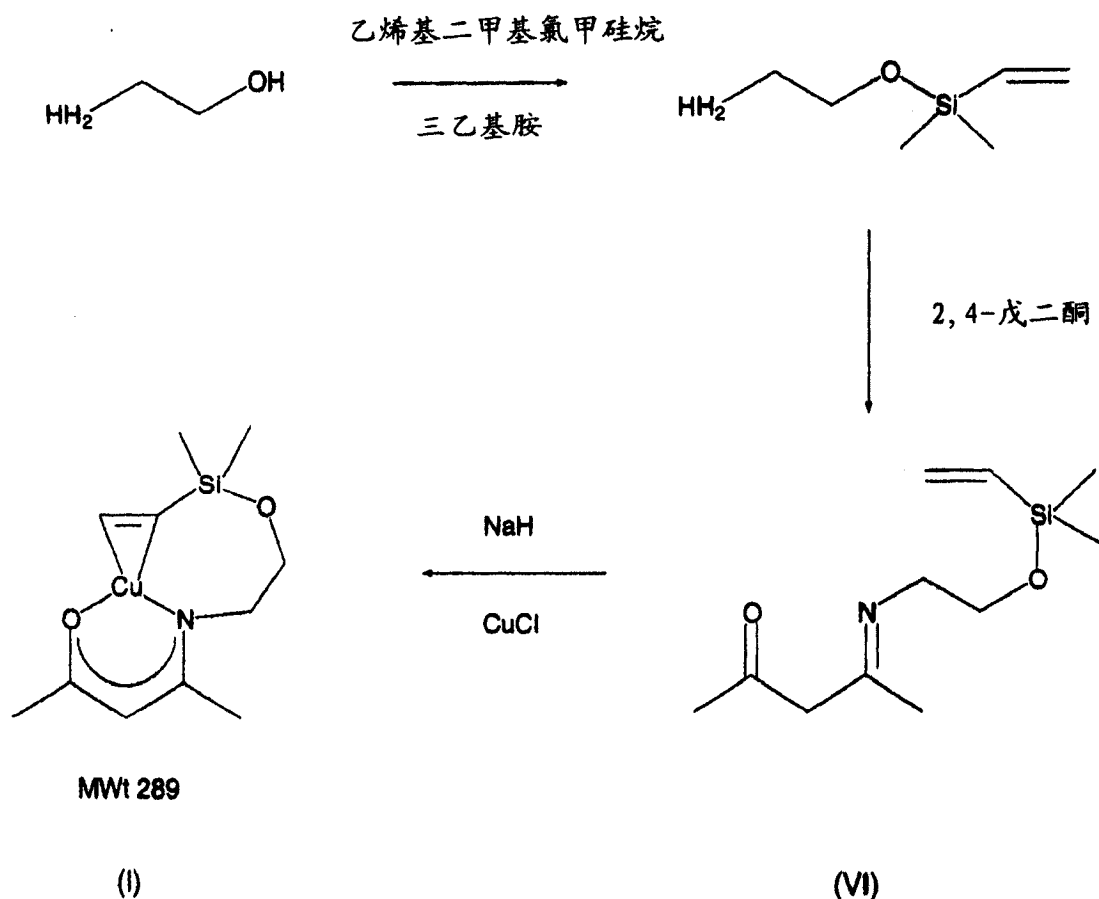


[0065] 在上面的分子式中, 变量 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和配体 (L) 可各自独立地是此处所描述的基团或原子中的任何一种。

[0066] 在其和胺或者氨反应以产生 β -二亚胺之前, β -酮亚胺中间产物可能需要被活化。例如, β -酮亚胺中间产物可能首先需要用三乙基氧四氟硼酸或者用硫酸二甲酯来烷基化。

[0067] 方程式 (IV) 展示了此处所描述的金属或 Cu(I) 酮亚胺基配合物的一个制备实例的例子。在该实例中, Cu(I) 配合物是通过用一种或多种碱使由胺与 β -二酮化合物反应产生的 β -酮亚胺中间产物去质子化、或使由 β -酮亚胺中间产物与胺或氨反应产生的 β -二亚胺中间产物去质子化, 并随后使之螯合至 Cu(I) 以得到相应地 β -酮亚胺或者 β -二亚胺配合物。在下面的方程式 (4) 中说明了这种反应的一个非限制性例子, 该方程式 (4) 给出了 β -酮亚胺 Cu(I) 配合物的制备:

[0068]



[0069] 方程式 (4)

[0070] 在该方程式 (4) 中, 为分子式 (VI) 的化合物的 β -酮亚胺中间产物与为氢化钠的碱、为铜氯化物的 Cu(I) 源反应而形成具有式 (I) 的 Cu(I) 配合物和氯化钠。其它的能够用于上述反应的碱包括但不限于氢化锂、正丁基锂、氢化钾、二(三甲基甲硅烷氨基)钠、二异丙氨基锂、叔丁醇钾等。其它的能够用于上述反应的 Cu(I) 源包括但不限于 Cu(I) 溴化物、Cu(I) 碘化物、Cu(I) 三氟醋酸盐、Cu(I) 三氟甲基磺酸苯加合物、Cu(I) 醇盐、Cu(I) 氨化物、Cu(I) 醋酸盐、Cu(I) 苯酚盐、Cu(I) 乙酰胺、和 Cu(I) 醇盐。在其它金属或者混合铜前体的制备的实例中, 金属源是一种或多种含有所需金属 M 的金属盐。金属或 Cu(I) 配合物的预期产量可以是在其理论产量的约 5% 到约 95% 的范围内。在某些实例中, 最终产物或铜前体, 例如 Cu(I) 配合物, 可以通过标准程序来纯化, 例如蒸馏、升华、色谱法、重结晶、和 / 或研碎。

[0071] 可选地, 本发明披露的铜前体能够通过首先合成它们的类似的金属二(酮亚胺)和金属二(二亚胺)化合物、而后将其与金属源反应或用金属源还原来制备。另外的的合成这些前体的可选路径是可能的, 如由下面所给出的非限制性的实施例中所举例说明的。

[0072] 在可选的实例中, β -酮亚胺中间产物能够直接和金属源反应以形成金属或 Cu(I) 配合物, 该金属源例如芳基 Cu(I) (例如, 均三甲苯铜) 或者铜的醇盐 (例如, $[\text{CuOt-Bu}]_4$)。在其它的实例中, 铜前体可以从其组成部分, 如 β -酮亚胺中间产物和金属原子、在适宜的电化学过程中得到。相同的合成路径可以用于合成金属二亚胺基配合物。

[0073] 合成途径的其它另外的实施例是, 乙醇胺 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 与 2,4-戊二酮反应而得到第一 β -酮亚胺中间产物 $\text{MeC(O)CH}_2\text{C(NCH}_2\text{CH}_2\text{OH)Me}$ 。将该第一 β -酮亚胺中间产物

$\text{MeC(O)CH}_2\text{C(NCH}_2\text{CH}_2\text{OH)Me}$ 与氯化二甲基乙烯基硅烷反应以得到第二 β -酮亚胺中间产物 $\text{MeC(O)CH}_2\text{C(NCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2(\text{C}_2\text{H}_5))\text{Me}$ 。将该第二 β -酮亚胺中间产物去质子化并配合至铜而得到配合物 $\text{Cu(MeC(O)CHC(NCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2(\text{C}_2\text{H}_5))\text{Me)}$ 。

[0074] 如之前提到的,此处所描述的铜前体可以用作在衬底上沉积含铜膜的前体。适宜的衬底的例子包括但不限于,半导体材料,例如砷化镓 (“GaAs”),氮化硼 (“BN”),硅,和含硅的合成物例如晶体硅、多晶硅、非晶硅、外延硅、二氧化硅 (“ SiO_2 ”)、碳化硅 (“SiC”)、氧碳化硅 (“ SiOC ”)、氮化硅 (“SiN”)、碳氮化硅 (“SiCN”)、有机硅酸盐玻璃 (“OSG”)、有机氟硅酸盐玻璃 (“OFSG”)、氟硅酸盐玻璃 (“FSG”),和其它的合适的衬底或它们的混合物。该衬底还可以进一步包括各种层,所述膜涂覆于这些层上,例如像抗反射涂层、光刻胶、有机聚合物、多孔有机和无机材料、金属例如铜和铝、或者扩散阻挡层(例如,钌、钽、钛或它们的组合物)。所述的铜前体可以用此处所描述的或者现有技术中已知的任何技术来沉积。典型的沉积技术包括但不限于,化学气相沉积(CVD)、循环化学气相沉积(CCVD)、原子层沉积(ALD)、等离子辅助化学气相沉积(PAVD)、和等离子增强化学气相沉积(PEVD)。在某些实例中,所述的配合物可以用来通过与适宜的反应剂反应通过CVD或ALD来生长金属或其合金的薄膜。在另外可选的实例中,所述铜前体可以通过歧化反应形式的反应来提供金属膜或含金属膜。在其它实例中,所述铜前体可以在有还原剂参与的情况下反应来提供金属膜或含金属膜。在一个特别的实例中,铜前体 $\text{Cu(MeC(O)CHC(NCH}_2\text{CHMeOSiMe}_2(\text{C}_2\text{H}_5))\text{Me)}$ 被用来通过CVD工艺沉积铜膜,其中该前体在有包括甲酸的还原剂参与的情况下反应。同时不希望受理论的限制,其它的ALD或CVD还原剂也可以使用,例如羧酸、连同水蒸气一起使用的羧酸酯、醇、氢、硅烷、硼烷、铝烷(alanes)、氨或它们的组合物。此外,还原剂的等离子活化也可以用在某些实例中以在低温下获得铜膜。

[0075] 例如,在一个实例中,与卤源反应剂的反应可以形成金属卤化物薄膜,而在另一个实例中,与适宜的氧化剂例如水蒸气的反应可以得到金属氧化物膜。而在其它的另一个实施中,与氧化剂反应后依靠还原剂例如氢气可以形成金属膜或金属/金属氧化物混合膜。另外可选地,可以将铜前体与通过直接等离子体或者来自远距离等离子源的下游等离子体所活化的反应剂气体反应。此处所描述的铜前体在某些实例中也可以和其它的金属前体混合使用以形成金属膜、含金属膜、和/或金属合金膜。所述的膜可以以所沉积的状态使用,或者可选地可以使用适宜的还原剂将其还原成所需的金属。

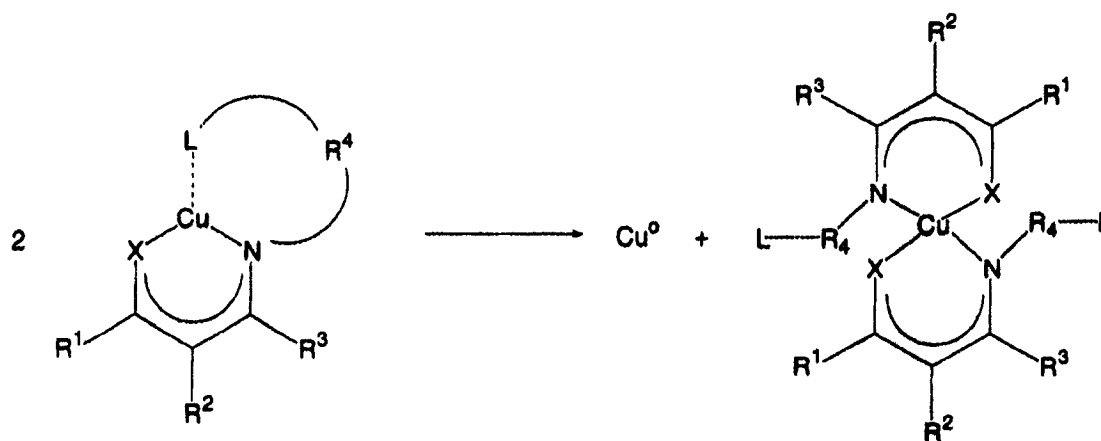
[0076] 在某些实例中,铜前体被通过CVD或ALD技术沉积在衬底上。 Cu(I) 配合物的沉积可以是在 400°C 或以下、或者 200°C 或以下、或者 100°C 或以下的温度进行。在典型的CVD沉积工艺中,具有式(I)铜前体被导入到反应室中,例如真空室中。在某些实例中,除了铜前体以外,其它的化学反应剂,可以在铜前体的导入之前、导入过程中和/或导入之后来导入。能量源,例如像热源、等离子源或其它源,将铜前体和可选地化学反应剂激发从而在衬底的至少一部分上形成膜。

[0077] 如之前提到的,在某些实例中,化学反应剂可以在铜前体的导入之前、导入过程中和/或导入之后来导入到反应室中。该化学反应剂的选择会取决于所需的生成膜的成分。例如,在一个实例中,与含卤素的化学反应剂反应可以形成金属卤化物膜,而在另一个实例中,与氧化性化学反应剂的反应可以产生金属氧化物膜。典型的化学反应剂包括但不限于,氧化剂,例如 O_2 、 NO 、 NO_2 、 O_3 、 CO 、和 CO_2 ;水;卤化物;含卤硅烷,例如烷基氯硅烷、烷基溴硅

烷、或者烷基碘硅烷；硅的卤化物，例如四氯化硅、四溴化硅、或四碘化硅；卤化锡化合物，例如烷基氯锡烷、烷基溴锡烷、或烷基碘锡烷；锆烷化合物例如烷基氯锆烷、烷基溴锆烷、或烷基碘锆烷；三卤化硼化合物，例如三氯化硼、三溴化硼、三碘化硼；铝的卤化物，例如氯化铝、溴化铝、或碘化铝；烷基铝卤化物；锆的卤化物，例如三氯化锆、三溴化锆、三碘化锆；或它们的组合。也可以预见的是，上述化合物的衍生物也能够使用。化学反应剂可以是以气体被直接输送到反应室，以蒸发的液体、升华的固体被输送和 / 或通过惰性载气被输运进反应室中。惰性载气的例子包括氮、氢、氩、氦等。

[0078] 在某些实例中，所述金属膜可以通过歧化反应形成在衬底上，例如下面方程式 5 中所示的对于 Cu(I) 前体的描述：

[0079]



[0080] 方程式 (5)

[0081] 在另一个实例中，所述金属膜可以在有还原剂参与的情况下被沉积在衬底的表面上，从而例如将膜还原成金属。具有式 (I) 的铜前体可以连同一种或多种还原剂被导入到 CVD 或 ALD 反应器中。适宜的还原剂的例子包括但不限于，氢气，羧酸（例如，甲酸、乙酸、丙酸、月桂酸、硬脂酸、草酸、柠檬酸、苯甲酸、glutonic 酸等），醇，氢等离子体，羧酸酯，远程氢等离子体、硅烷（例如，二乙基硅烷、乙基硅烷、二甲基硅烷、苯基硅烷、硅烷、二硅烷、氨基硅烷）、硼烷（例如，硼烷、二硼烷）、铝烷 (alanes)、锆烷、联氨、氨、或它们的混合物。在一个特别的实例中，甲酸被用作还原剂。在某些实例中，还原剂可以是以气态形式被导入。在这个或其它实例中，具有式 (I) 的铜前体可以被溶解在适宜的有机溶剂中以提供溶液，而所得到的溶液在液体蒸发器中被蒸发以提供蒸气，该蒸气被供给进入 CVD 或 ALD 反应器中，于其中通过使该蒸气与一种或多种还原剂相接触而使其被还原。

[0082] 在一个特别的实例中，甲酸被用作还原剂以在相对低的沉积温度下和有用的沉积速率下提供相对平坦的铜膜。在该实例中，所述膜的以埃计量的表面粗糙度或 Ra 与不使用包括甲酸的羧酸来沉积的相应的铜膜相比是显著降低的。特别地，生成的铜膜的表面粗糙度是 200 埃或更低，或者 100 埃或更低，或者 50 埃或更低，或者 20 埃或更低。在这个或其它的实例中，使用一种或多种铜前体、例如像 $\text{Cu}(\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CHOSiMe}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{Me})$ ，通过 ALD 或 CVD 所生长的铜膜的平坦性可以通过铜前体对羧酸例如像甲酸的相对比率来控制，其中越高的酸：前体比率导致越平坦的铜膜。

[0083] 在某些实例中，水蒸气也可以被使用，单独的或被添加至此处所描述的还原剂中，以帮助催化铜膜的沉积。

[0084] 在某些实例中,金属膜是从具有式(I)的Cu(I)配合物通过ALD沉积工艺来沉积的。在通常的ALD工艺中,一种或多种气体或蒸气化的前体在一个工艺循环中以交替的脉冲被导入到其中放置有衬底的工艺室中。优选地,通过吸附并优选化学吸附,每个工艺循环形成材料的仅仅约一个原子层。用来生长膜层的工艺循环的次数取决于所需的厚度,但通常会超过1000个循环。对于半导体器件,将所述工艺循环重复,直到在双大马士革结构中的阻挡或种子层具有了足够执行其预定功能的厚度。

[0085] 在ALD工艺中,基底被保持在便于化学吸附的温度,即,足够低以保持所吸附的物质和衬底底物之间的完整的键合,然而足够高以避免前体的凝聚和以在每个工艺循环中为所需的表面反应提供足够的活化能。工艺室的温度可以是在从0℃到400℃的范围内,或者从0℃到300℃、或者从0℃到275℃。在ALD工艺中,工艺室内的压力可以是在从0.1到1000托的范围内,或从0.1到15托,或从0.1到10托。然而,应理解的是,对于任何特定的ALD工艺而言,温度和压力会依赖于所涉及的一种或多种前体而变化。

[0086] 任何的此处所描述的的前述成膜方法,以及其它现有技术中已知的成膜方法,可以单独或组合使用。例如,在一个实例中,具有混合组成的含铜膜可以通过依次地沉积铜的氧化物膜、继之以铜金属膜来形成,而后将该多层膜还原以提供纯的铜膜。

[0087] 在某些实例中,可以将此处所描述的铜前体溶解在适宜的溶剂中以形成溶液,所述溶剂例如胺(例如,三乙基胺),醚(例如,THF),芳香族化合物(例如,甲苯),或其它任何的此处已披露的溶剂。所得的溶液可以在直接液体喷射(DLI)系统中被闪蒸,用于蒸气输送进ALD或CVD反应室中。在其它实例中,此处所描述的配合物在导入到DLI系统之前可以被溶解在稳定化液体例如烯烃或炔烃中。

[0088] 实施例

[0089] 在下面的实施例中,各实施例的G.C.M.S.光谱是在Hewlett Packard 5890系列11G.C.,和具有HP-5MS的5972系列质量选择检测器上进行的。各实施例的NMR分析是在BrukerAMX500光谱计上在500MHz下操作获得的。化学位移是从处于¹H中的7.16ppm和¹³C中的128.39份每百万(ppm)的C₆D₆设置的。X射线分析是在配备有APEX CCD检测器和Kryoflex低温保持器的BrukerD8平台衍射仪上进行的。

[0090] 实施例1:Cu(MeC(O)CHC(NCH₂CHMeOSiMe₂C₂H₅)Me)前体的合成

[0091] 步骤1:形成MeC(O)CHC(HNCH₂CHMeOH)Me或酮亚胺中间物

[0092] 将150g(2.0摩尔1-氨基2-丙醇)添加至200g(2.0mol)的2,4-戊二酮中,于1.0升的己烷溶剂中搅拌1小时,该己烷溶剂中含有200g的硫酸钠干燥剂。所述己烷而后被倾泻出,添加500ml的四氢呋喃(THF)溶剂以将所有的粗产物溶解。该溶液而后被倾注入一个盛有200g新鲜硫酸钠的新烧瓶中,并搅拌1小时。该THF溶液而后被倾泻出,并贮存在冷冻机中一整夜以进行结晶。将上层清液倾泻出,剩下的固体进行泵干燥。而后将该未加工的固体在真空下熔融至130℃,并将挥发物用泵抽到液氮冷却的真空阱中。产量=197.5g(63%)。该产物的GCMS结果显示其具有>99%的纯度,并且其质谱结果确认了其所需的产品,该结果在157mu显示出了母离子片段。

[0093] 步骤2:形成MeC(O)CHC(HNCH₂CHMeOSiMe₂C₂H₅)Me或甲硅烷基化的酮亚胺中间物

[0094] 将由163.4g(1.04mol)的MeC(O)CHC(NHCH₂CHMeOH)Me溶解在1.5升的THF中所形成的溶液,添加到处于氮气覆盖保护下的由27.5g(1.14mol)氢化钠置于30ml的THF中所

形成的悬浮液中。当氢气的放出停止时,该混合物而后再被搅拌 1 小时。而后的 1 小时后添加 151g (1.25mol, 即 20% 的过量) 的氯化二甲基乙烯基硅烷, 并将该混合物搅拌 1 小时。而后将该混合物过滤, 将 THF 和过量的反应剂脱除 (stripped off), 以得到粗产物。将该粗产物而后再在 100°C 真空蒸馏得到了最终产品。产量 = 209g (83%)。该产品通过 GCMS 被确认, GCMS 在 241mu 显示出了母离子片段。该产品的 NMR 结果如下: ^1H NMR : (500MHz, C_6D_6) : $\delta = 0.21$ (s, 3H), $\delta = 1.9$ (s, 3H), $\delta = 0.88$ (d, 3H), $\delta = 1.49$ (s, 3H), $\delta = 2.05$ (s, 3H), $\delta = 2.6$ (m, 1H), $\delta = 2.76$ (m, 1H), $\delta = 3.54$ (m, 1H), $\delta = 4.9$ (bs, 1H), $\delta = 5.74$ (dd, 1H), $\delta = 5.9$ (dd, 1H), $\delta = 6.2$ (dd, 1H), $\delta = 11.27$ (bs, 1H); ^{13}C NMR : (500MHz, C_6D_6) : $\delta = -1.42$ (s, 1C), $\delta = -1.15$ (s, 1C), $\delta = 19.1$ (s, 1C), $\delta = 21.7$ (s, 1C), $\delta = 29.3$ (s, 1C), $\delta = 50.8$ (s, 1C), $\delta = 68.9$ (s, 1C), $\delta = 68.9$ (s, 1C), $\delta = 96.0$ (s, 1C), $\delta = 133.6$ (s, 1C), $\delta = 138.5$ (s, 1C), $\delta = 162.3$ (s, 1C), $\delta = 194.7$ (s, 1C)。

[0095] 步骤 3 : 合成 $\text{Cu}(\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CHMeOSiMe}_2\text{C}_2\text{H}_3)\text{Me})$ 铜前体

[0096] 在氮气覆盖 (blanket) 下, 将 45g (0.45mol, 即过量 10%) 的铜的氯化物添加到在 50ml THF 中的 81g (0.8mol) 的三甲基乙烯基硅烷中, 并搅拌 30 分钟以得到澄清的溶液。向其中添加由 44g (0.45mol) 的叔丁醇钠溶于 100ml 的 THF 中所形成的溶液, 将所得的混合物搅拌 30 分钟。向该混合物中添加 102g (0.4mol) 的步骤 2 的产品, 滴加超过 30 分钟, 并将所得的混合物搅拌一整夜。在真空下将溶剂脱除, 并将所得的粗原料在真空下加热到 140°C 以将挥发性铜配合物馏出得到液体, 其通过冷却来凝固。将该固体通过真空升华来纯化以得到为无色棱柱状的最终产品。产量 = 105g (85%)。该产品的 NMR 结果如下: ^1H NMR : (500MHz, C_6D_6) : $\delta = 0.10$ (m, 6H), $\delta = 1.03$ (m, 3H), $\delta = 1.57$ (d, 3H), $\delta = 2.1$ (s, 3H), $\delta = 3.4-4.2$ (mm, 5H), $\delta = 5.0$ (d, 1H)。该产品的 GCMS 结果在 303mu 显示出了强烈的母离子片段, 确认了该产品的成分。

[0097] 实施例 2 : 使用 $\text{Cu}(\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CHMeOSiMe}_2\text{C}_2\text{H}_3)\text{Me})$ 前体 CVD 沉积铜膜

[0098] 使用 $\text{Cu}(\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CHMeOSiMe}_2\text{C}_2\text{H}_3)\text{Me})$ 前体在热壁式的实验室规模的 CVD 反应器中, 将铜膜沉积至氮化钛 (TiN) 衬底上, 所使用的条件在下面的表 I 中列出, 并使用甲酸作为还原剂。生长了大致 5 微米厚的纯铜膜, 其通过次级离子质谱 (SIMS) 分析所确定, 如在图 6 中所示的, 其显示了没有可探测量的碳、氢、氮、氧或硅的存在, 意味着该铜膜是纯度 > 99.99 原子% 的纯铜。注意到, 深度轮廓线是在达到铜膜的底部之前停止的。

[0099] 表 I : CVD 铜工艺条件

[0100]

TiN 晶片温度 °C	250
铜前体源温度 (°C)	120
CVD 室压力 (托)	2
铜前体氮载气流量 (sccm)	25
甲酸反应剂流量 (sccm)	150
进行时间 (分钟)	30

[0101] 实施例 3 :使用 $\text{Cu}(\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CHMeOSiMe}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{Me})$ 前体 CVD 沉积铜膜

[0102] 使用 $\text{Cu}(\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CHMeOSiMe}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{Me})$ 前体在热壁式的实验室规模的 CVD 反应器中,将铜膜沉积至图案化的氮化钽 (TaN) 衬底上,所使用的条件列出在下面的表 II 中,并使用甲酸作为还原剂。该铜膜作为共形层沉积进大尺度的沟槽部件中,并具有通常在 TSV/3-D 封装中所见到的尺寸,如由图 7、8、9 和 10 如证实的,这些图提供了四张扫描电子显微镜 (SEM) 照片,分别是沟槽、顶部、底部和侧壁视图的铜膜。

[0103] 表 II :CVD 铜工艺条件

[0104]

TaN 晶片温度 $^{\circ}\text{C}$	225
铜前体源温度 ($^{\circ}\text{C}$)	120
CVD 室压力 (托)	5
铜前体氮载气流量 (sccm)	100
甲酸反应剂流量 (sccm)	150
进行时间 (分钟)	60

[0105] 实施例 4 :使用 $\text{Cu}(\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CHMeOSiMe}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{Me})$ 前体 CVD 沉积铜膜

[0106] 使用 $\text{Cu}(\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CHMeOSiMe}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{Me})$ 前体在热壁式的实验室规模的 CVD 反应器中,将铜膜沉积至钨衬底上,所使用的条件列出在下面的表 III 中,并使用甲酸作为还原剂。生长了大致 1000 埃厚 (如 Decktak 针式轮廓仪所测得的) 的钝铜膜,如通过 EDX 所确认和图 11 中所显示的。

[0107] 表 III :CVD 工艺条件

[0108]

钨晶片温度 $^{\circ}\text{C}$	125-130
铜前体源温度 ($^{\circ}\text{C}$)	85
CVD 室压力 (托)	2
铜前体氮载气流量 (sccm)	25
甲酸反应剂流量 (sccm)	150
甲酸温度 $^{\circ}\text{C}$	20
进行时间 (分钟)	30

[0109] 实施例 5 :通过额外的甲酸提高铜膜的平坦性

[0110] 重复实施例 5 的实验,但是这次的甲酸的源温度提高到 25°C 并使用在表 4 中所提供的附加的沉积条件。其得到了更加平坦的铜膜,如测得的表面粗糙度 Ra 上的降低,该 Ra

是使用 Veeco 制造的 Decktak 针式轮廓仪测量的并用埃来表示。

[0111] 表 IV :通过额外的甲酸在 125-130℃的钉上的降低的 CVD 铜膜粗糙度

[0112]

甲酸温度 (°C)	甲酸流量 (sccm)	铜膜粗糙度 :Ra(埃)
20	150	187
25	200	11

[0113] 实施例 6 :Cu(N(2(乙烯基二甲基甲硅烷氧基) 丙基)-2- 亚氨基 -4- 戊烯酸酯) 和 Cu(N(2(乙烯基二甲基甲硅烷氧基) 乙基)-2- 亚氨基 -4- 戊烯酸酯) 的热稳定性的比较。

[0114] 将 Cu(N(2(乙烯基二甲基甲硅烷氧基) 丙基)-2- 亚氨基 -4- 戊烯酸酯) 或者 Cu(MeC(O)CHC(NCH₂CHMeOSiMe₂C₂H₅)Me) 前体的热稳定性和 Cu(N(2(乙烯基二甲基甲硅烷氧基) 乙基)-2- 亚氨基 -4- 戊烯酸酯) 的比较。图 1 中的 TGA 显示 Cu(N(2(乙烯基二甲基甲硅烷氧基) 丙基)-2- 亚氨基 -4- 戊烯酸酯) 在该 TGA 实验中基本上得到完全蒸发 (虚线), 所具有的 1.22% 的非挥发性残留物是在该技术的实验误差范围内。此外, 图 1 也提供了 DSC (实线) 图, 其显示了仅有平坦的蒸发吸热而没有表示热分解开始发生的放热偏移。这表明没有无关的气相物质因热分解而从前体散发出来, 这种无关的气相物质会污染供应给 ALD 或 CVD 反应器的蒸气流。观察到重量损失在 250℃突然停止, 这是和在蒸发皿中基本上没有作为前体热降解的结果的低挥发性物质以残留物形式留下的事实相一致的, 这种物质会随后当温度进一步升高时继续产生重量损失。此外, 重量损失也指出了在前体容器中没有积聚非挥发性残留物。

[0115] 图 2 提供了 Cu(N(2(乙烯基二甲基甲硅烷氧基) 乙基)-2- 亚氨基 -4- 戊烯酸酯) 的 TGA 图, 其和图 1 中的不同之处在于其清楚地显示出了实质上 17.6wt% 的最后的非挥发性残留物, 以及在 ~ 260℃时在重量损失上有突然的改变而后随之而来的来自于由样品的热分解所形成的新的低挥发性残留物质的较缓慢的重量损失, 最终产生了最后的 15.8wt% 的残留物。此外, 图 2 中的 DSC 显示了蒸发有轻微的最初吸热继之以在 ~ 230℃时分解的放热。因此, 通过比较图 1 和图 2, 相比于 Cu(N(2(乙烯基二甲基甲硅烷氧基) 乙基)-2- 亚氨基 -4- 戊烯酸酯), 显然 Cu(N(2(乙烯基二甲基甲硅烷氧基) 丙基)-2- 亚氨基 -4- 戊烯酸酯) 是一种热稳定的分子, 其能够干净地蒸发而没有分解, 前者则在同样的条件下出现了热降解。需要注意的是, Cu(N(2(乙烯基二甲基甲硅烷氧基) 乙基)-2- 亚氨基 -4- 戊烯酸酯) 前体在 230℃以下是热稳定的, 从而表明其可以被用作低于该温度的前体。然而, Cu(N(2(乙烯基二甲基甲硅烷氧基) 丙基)-2- 亚氨基 -4- 戊烯酸酯) 的出众和预料不到的增加的热稳定性会使其成为某些沉积条件下更理想的前体。

[0116] Cu(N(2(乙烯基二甲基甲硅烷氧基) 乙基)-2- 亚氨基 -4- 戊烯酸酯) 和 Cu(N(2(乙烯基二甲基甲硅烷氧基) 丙基)-2- 亚氨基 -4- 戊烯酸酯) 之间的仅有的结构差异是后面的铜前体具有代替了 Cu(N(2(乙烯基二甲基甲硅烷氧基) 乙基)-2- 亚氨基 -4- 戊烯酸酯) 中的氢原子的甲基。Cu(N(2(乙烯基二甲基甲硅烷氧基) 乙基)-2- 亚氨基 -4- 戊烯酸酯) 中氢的位置被甲基代替提供了 Cu(N(2(乙烯基二甲基甲硅烷氧基) 丙基)-2- 亚氨基

基-4-戊烯酸酯)前体,其中碳原子是连接至与硅原子所连接的氧上的。图3和4各自提供了 $\text{Cu}(\text{N}(2(\text{乙烯基二甲基甲硅烷氧基})\text{丙基})-2\text{-亚氨基-4-戊烯酸酯})$ (或者 $\text{Cu}(\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CHMeOSiMe}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{Me}))$ 前体,和 $\text{Cu}(\text{N}(2(\text{乙烯基二甲基甲硅烷氧基})\text{乙基})-2\text{-亚氨基-4-戊烯酸酯})$ (或者 $\text{Cu}(\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{Me}))$ 前体的结构。图5显示了这些前体的结构,指出了其中甲基通过取代后者同一位置上的氢原子而连接至后者分子上。相信是甲基替代氢原子的简单取代导致了在某些沉积条件下的两种前体之间显著的和完全预料不到的热稳定性增加。

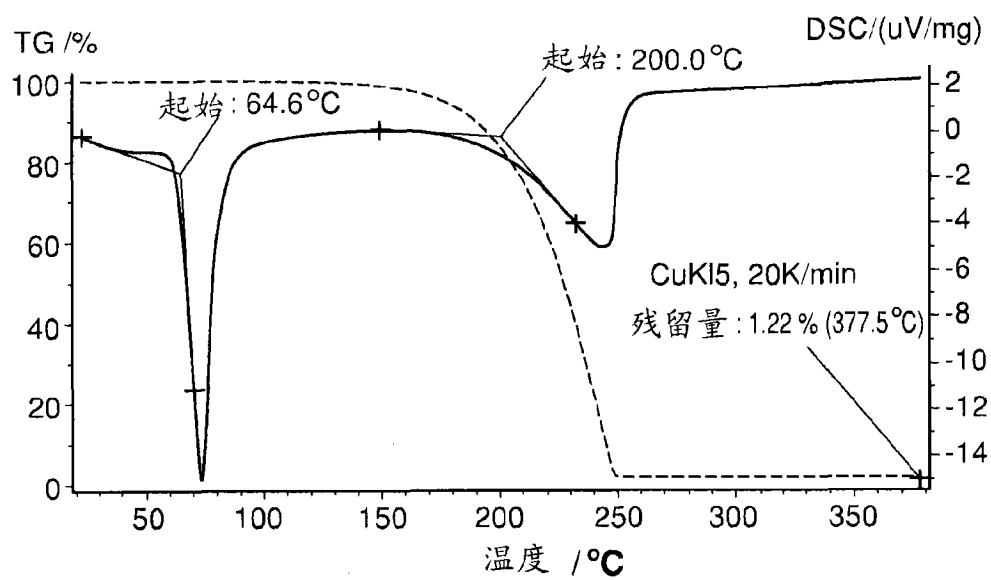


图 1

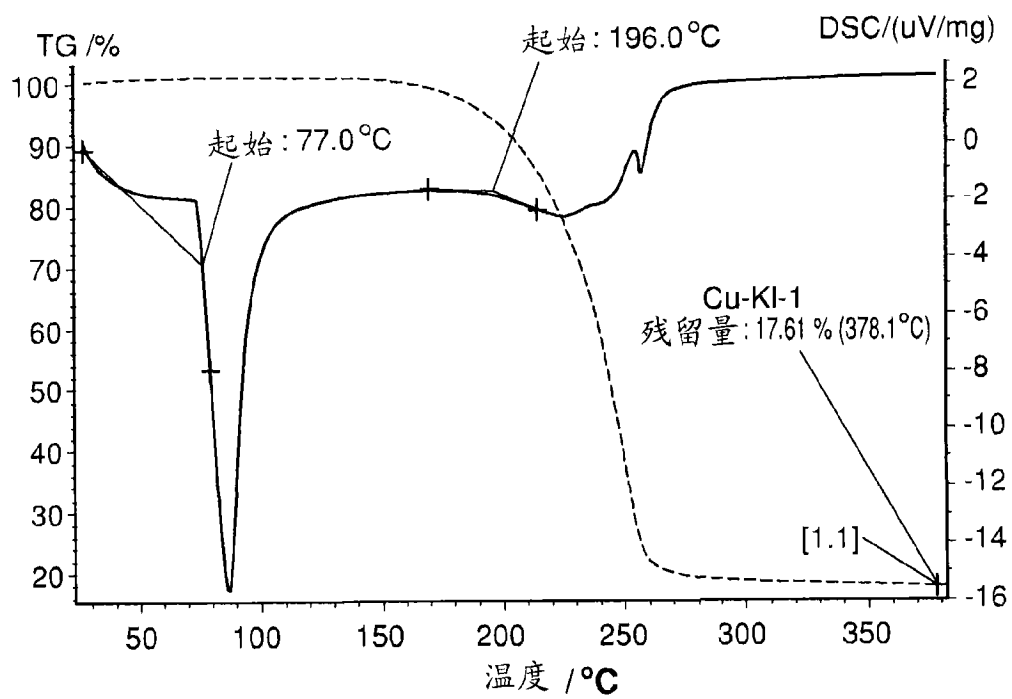


图 2

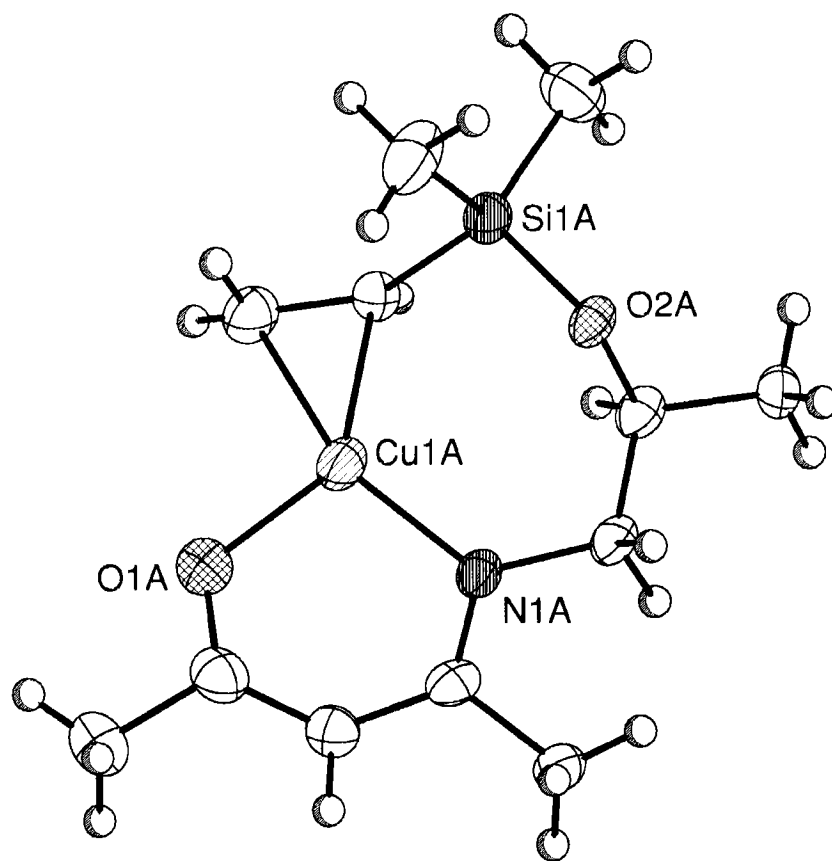


图 3

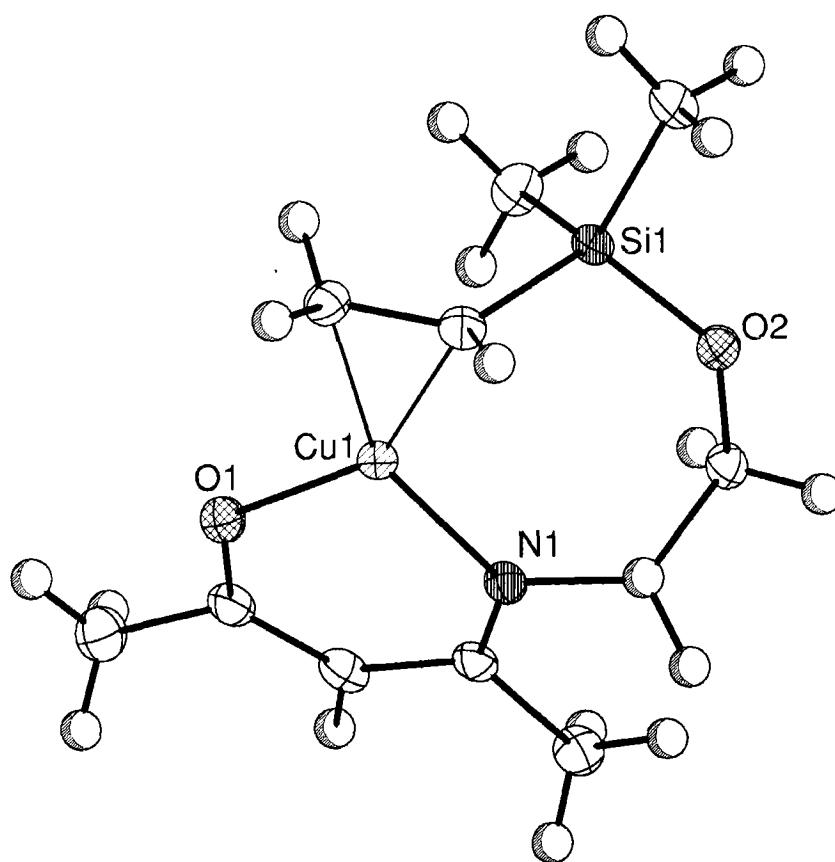


图 4

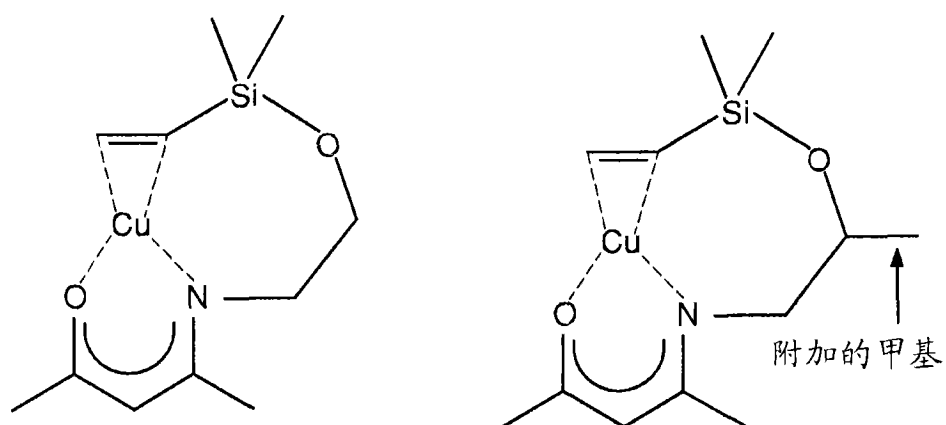


图 5

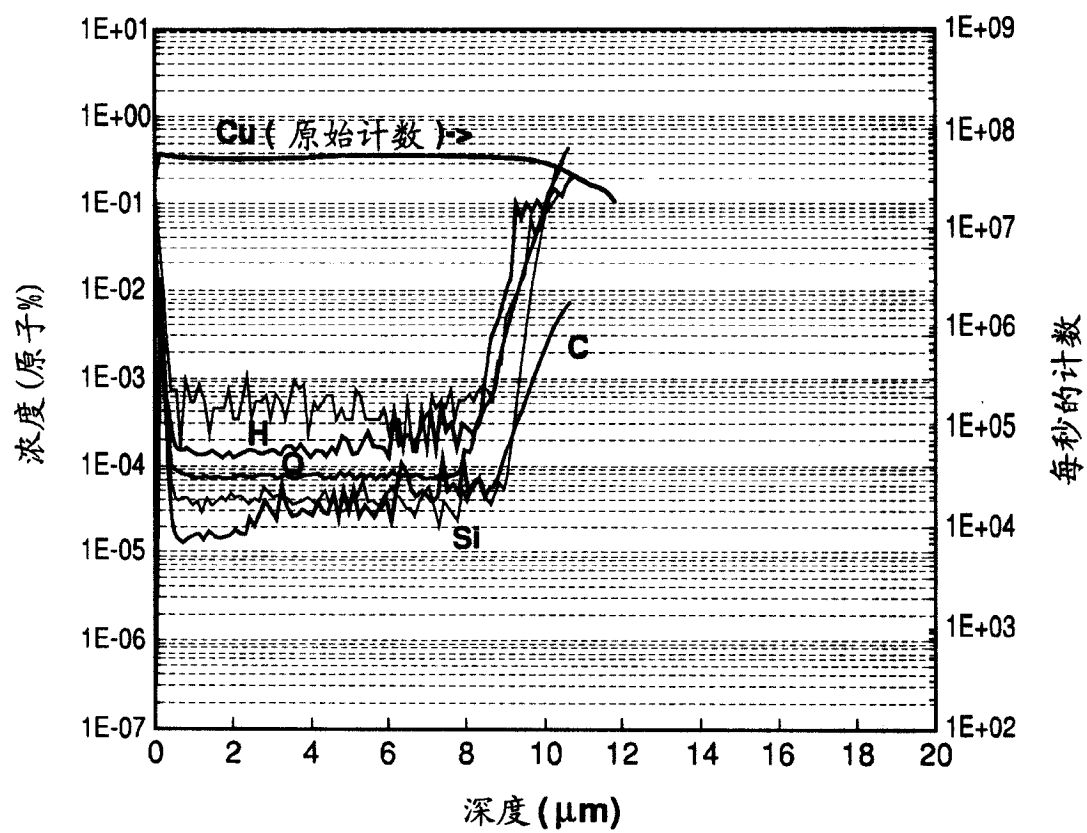


图 6

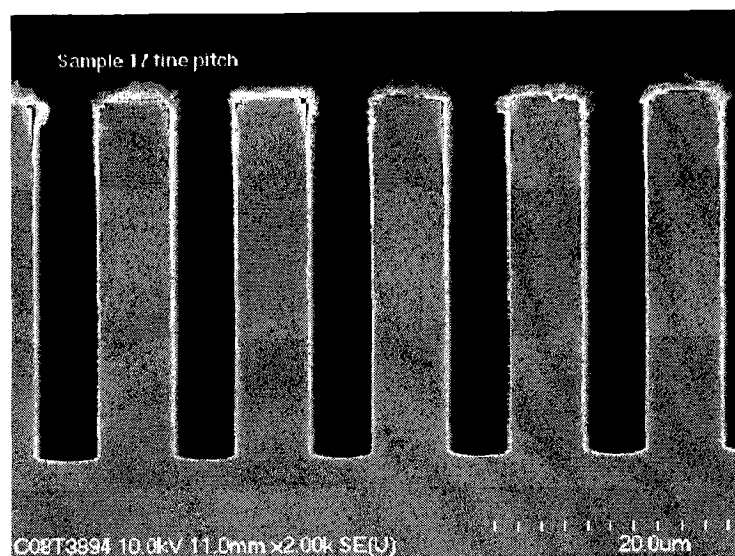


图 7

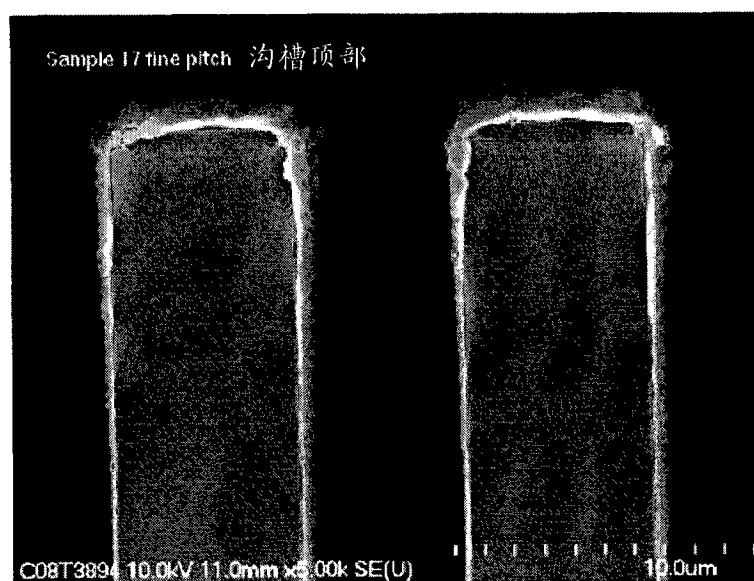


图 8

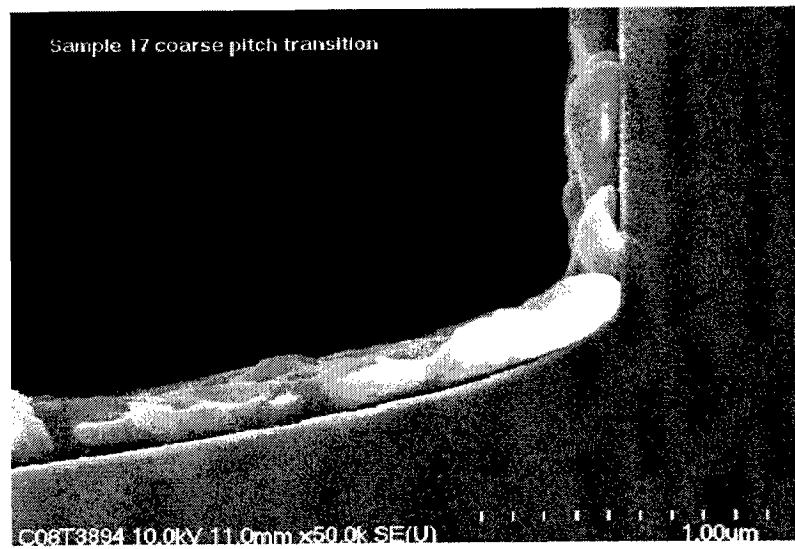


图 9

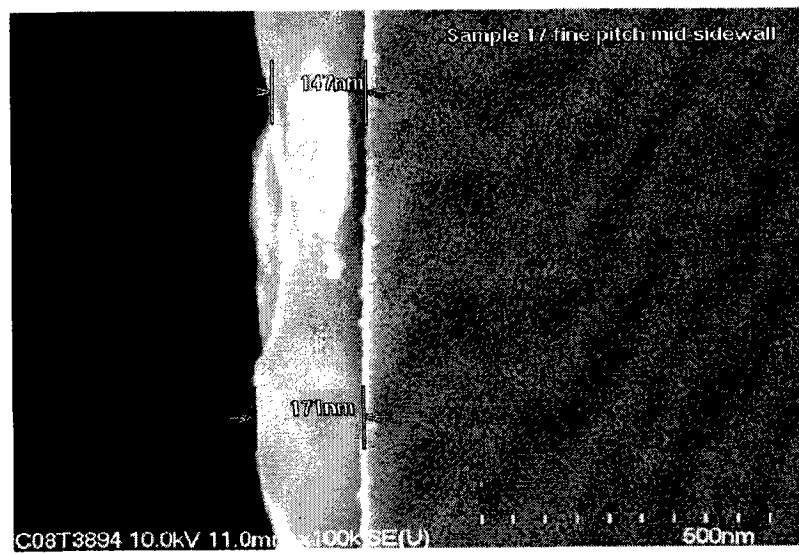


图 10

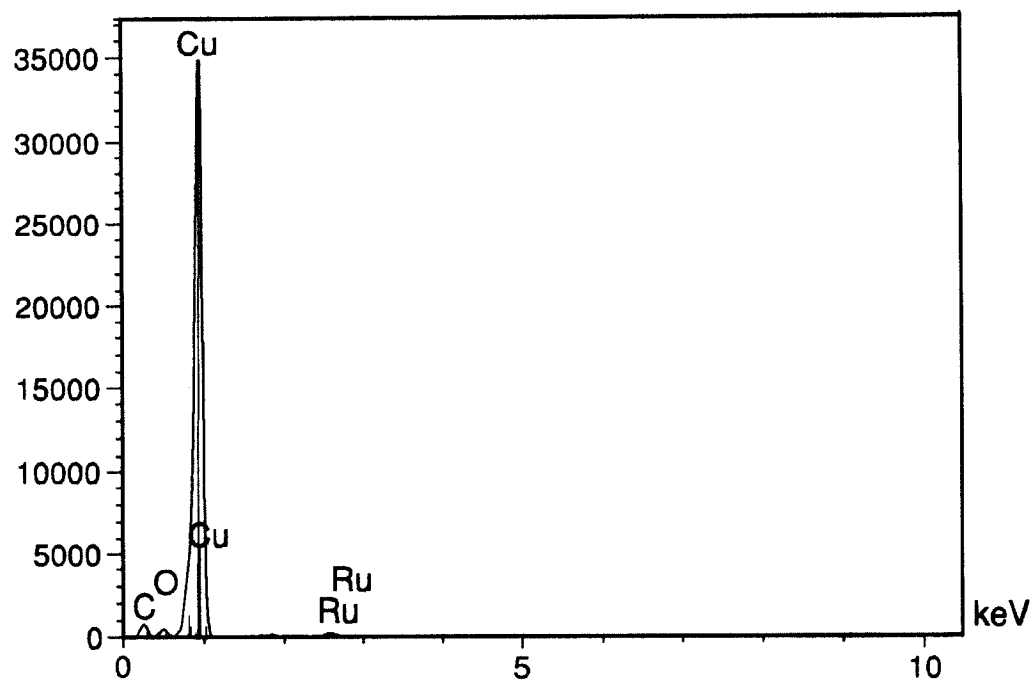


图 11