



(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 I596102 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：105113842

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 04 日

(51)Int. Cl. : C07F17/02 (2006.01)

C23C16/18 (2006.01)

(30)優先權：2015/05/12 日本

2015-096981

(71)申請人：田中貴金屬工業股份有限公司(日本) TANAKA KIKINZOKU KOGYO K. K. (JP)
日本(72)發明人：原田了輔 HARADA, RYOSUKE (JP)；重冨利幸 SHIGETOMI, TOSHIYUKI (JP)；
鍋谷俊一 NABEYA, SHUNICHI (JP)；鈴木和治 SUZUKI, KAZUHARU (JP)；熊
倉亜希子 KUMAKURA, AKIKO (JP)；青山達貴 AOYAMA, TATSUTAKA (JP)；
曾根孝之 SONE, TAKAYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 5171610

Shyu et al, Chem. Commun. 1996, p2239-2240

Liu et al, Materials Letters, 1991, Vo. 10, p318-322

審查人員：蔡榮哲

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：3 共 23 頁

(54)名稱

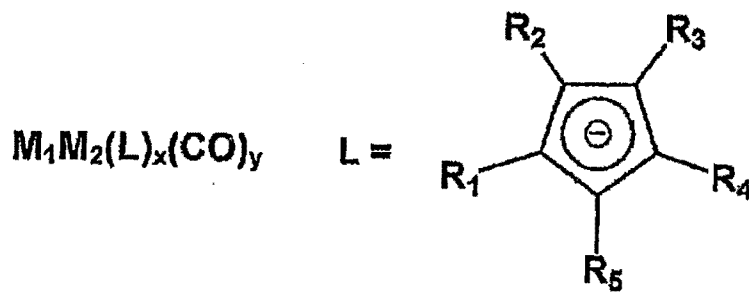
由異種複核錯合物所成之化學蒸鍍用原料及使用該化學蒸鍍用原料之化學蒸鍍法

RAW MATERIAL FOR CHEMICAL VAPOR DEPOSITION COMPRISING HETERO DINUCLEAR
COMPLEX, AND CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD USING THE RAW MATERIAL FOR
CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

(57)摘要

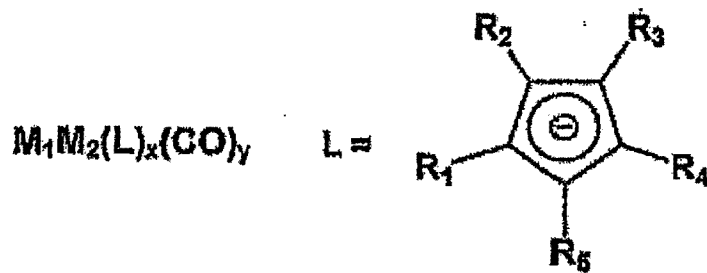
本發明係關於由於中心金屬之第 1 過渡金屬及第 2 過渡金屬，配位環戊二烯基及羰基的異種複核錯合物所成的下述所示的化學蒸鍍用原料。對於下述，第 1 過渡金屬(M₁)與第 2 過渡金屬(M₂)為彼此相異。環戊二烯基(L)為 1 個以上 2 個以下，作為取代基 R₁~R₅ 各配位氫原子、碳數 1 以上 5 以下的烷基中任 1 種。有關本發明之化學蒸鍍用原料可藉由單一原料形成含有複數種金屬之複合金屬薄膜或複合金屬化合物薄膜。

【化 1】



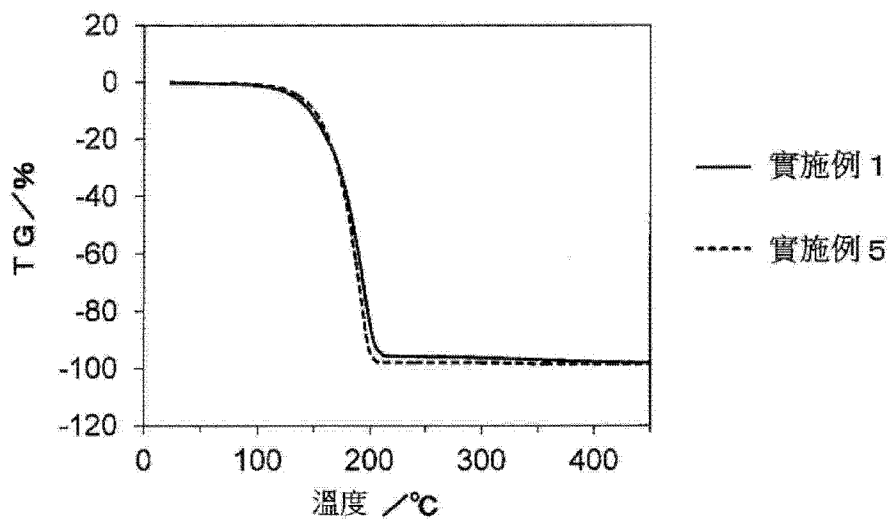
A raw material for chemical vapor deposition capable of forming various kinds of metal thin films through a simplified process. The raw material allows formation of a homogeneous thin film and an easy quality control of the raw material itself. More particularly, the present invention relates to a raw material for chemical vapor deposition as shown below, which is composed of a hetero dinuclear complex wherein cyclopentadienyl and carbonyl are coordinated to such central metals as a first transition metal and a second transition metal. In the below formula, the first transition metal (M_1) and the second transition metal (M_2) are different from each other. The number of cyclopentadienyl (L) is 1 or more but 2 or less, and the cyclopentadienyl has substituents R_1 to R_5 each of which being either hydrogen atom or alkyl group with a carbon number of 1 or more but 5 or less and being coordinated. The present raw material allows the single raw material to form a multi-metal-contained composite metal thin film or composite metal compound thin film.

[Formula 1]



指定代表圖：

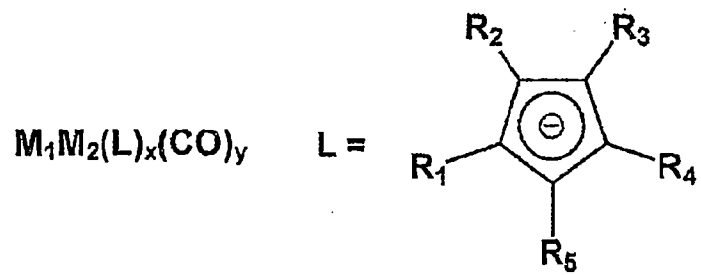
圖 1

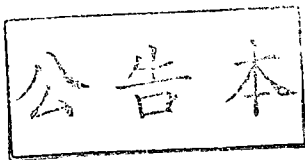


特徵化學式：

化 1

【化 1】





發明摘要

※申請案號：105113842

※申請日：105 年 05 月 04 日

※IPC 分類：C07F17/02(2006.01)
C23C16/18(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

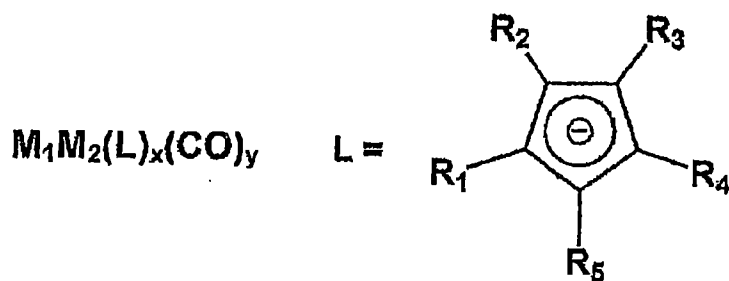
由異種複核錯合物所成之化學蒸鍍用原料及使用該化學蒸鍍用原料之化學蒸鍍法

Raw material for chemical vapor deposition comprising hetero dinuclear complex, and chemical vapor deposition method using the raw material for chemical vapor deposition

【中文】

本發明係關於由於中心金屬之第 1 過渡金屬及第 2 過渡金屬，配位環戊二烯基及羰基的異種複核錯合物所成的下述所示的化學蒸鍍用原料。對於下述，第 1 過渡金屬 (M_1) 與第 2 過渡金屬 (M_2) 為彼此相異。環戊二烯基 (L) 為 1 個以上 2 個以下，作為取代基 $R_1 \sim R_5$ 各配位氫原子、碳數 1 以上 5 以下的烷基中任 1 種。有關本發明之化學蒸鍍用原料可藉由單一原料形成含有複數種金屬之複合金屬薄膜或複合金屬化合物薄膜。

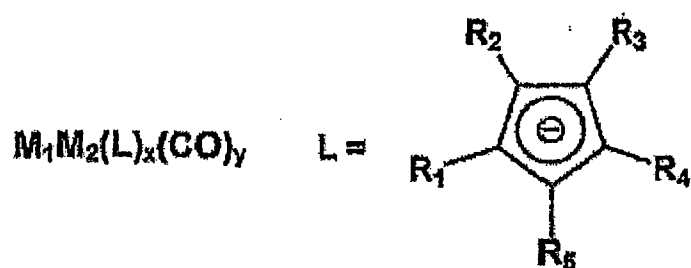
【化 1】



【英文】

A raw material for chemical vapor deposition capable of forming various kinds of metal thin films through a simplified process. The raw material allows formation of a homogeneous thin film and an easy quality control of the raw material itself. More particularly, the present invention relates to a raw material for chemical vapor deposition as shown below, which is composed of a hetero dinuclear complex wherein cyclopentadienyl and carbonyl are coordinated to such central metals as a first transition metal and a second transition metal. In the below formula, the first transition metal (M₁) and the second transition metal (M₂) are different from each other. The number of cyclopentadienyl (L) is 1 or more but 2 or less, and the cyclopentadienyl has substituents R₁ to R₅ each of which being either hydrogen atom or alkyl group with a carbon number of 1 or more but 5 or less and being coordinated. The present raw material allows the single raw material to form a multi-metal-contained composite metal thin film or composite metal compound thin film.

[Formula 1]



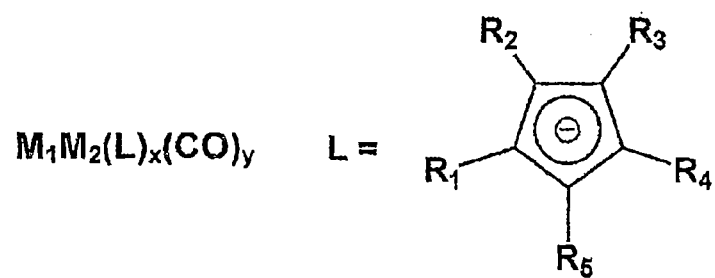
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：
化 1

【化 1】





發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

由異種複核錯合物所成之化學蒸鍍用原料及使用該化學蒸鍍用原料之化學蒸鍍法

Raw material for chemical vapor deposition comprising hetero dinuclear complex, and chemical vapor deposition method using the raw material for chemical vapor deposition

【技術領域】

[0001] 本發明係關於使用於藉由稱為 CVD 法或 ALD 法之化學蒸鍍法，製造出由種類相異的金屬所成的複合金屬薄膜或複合金屬化合物薄膜之由異種複核錯合物所成的化學蒸鍍用原料。詳細為有關在一度成膜可形成由複合金屬所成的薄膜，不僅具有適度熱安定性，在低溫（200℃ 程度）亦可成膜之化學蒸鍍用原料。

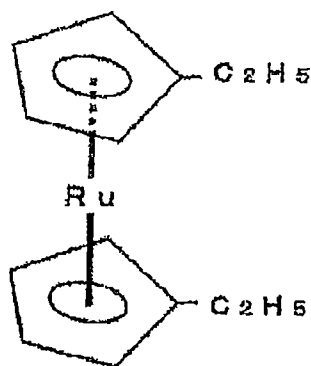
【先前技術】

[0002] 對於半導體等各種裝置，欲滿足裝置之要求特性，使用各種金屬薄膜。作為這些金屬薄膜的形成方法，已有利用成膜速度快速，亦可追隨裝置的立體形狀等，可形成均勻且均質的膜之 CVD 法等化學蒸鍍法。

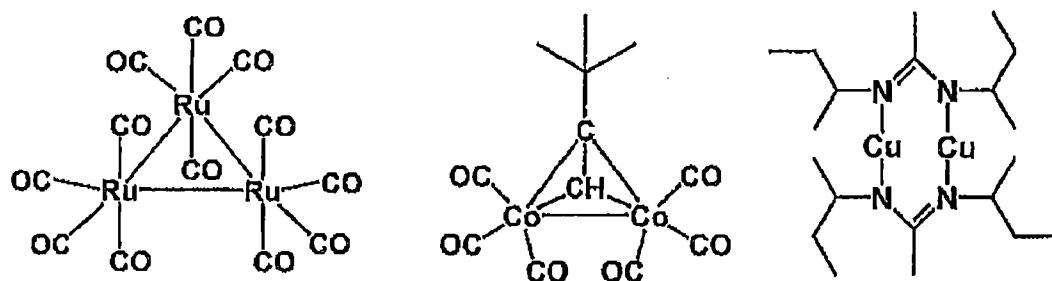
[0003] 作為在上述化學蒸鍍法所形成的金屬薄膜時的原料之金屬錯合物，已知如下述化 1 所示，將 1 個金屬

作為中心金屬（核），具備複數個環戊二烯基等配位子而成的錯合物（以下稱為單核錯合物）。又，如下述化 2 所示，作為中心金屬亦已知有育有複數個同一種類金屬而成的錯合物（以下稱為同種複核錯合物）。

【化 1】



【化 2】



[0004] 將這些單核錯合物或同種複核錯合物作為化學蒸鍍用原料，形成半導體等裝置用途的金屬薄膜時，大多可適用由複數種類金屬所成的薄膜。在半導體等小型化、輕量化的裝置中，欲具備各種要求特性，適用複數金屬薄膜，藉由層合這些可達到具備要求特性且緻密化・高集成化者。例如作為半導體的配線材料使用銅時，作為防止銅的擴散之障礙層，可使用與 MnO 或 MnSiO 等薄膜之同時，將導入障礙層的基底之釘等薄膜共同層合之結構

體。

[0005] 作為形成由這些複數金屬所成的薄膜之例子，可舉出專利文獻 1 或專利文獻 2 等。專利文獻 1 為使用複數種單核錯合物等，依序層合藉由各錯合物之金屬薄膜，形成複數層的由單一金屬之金屬層者。專利文獻 2 為預先混合複數種單核錯合物，作為經溶解或乳化的惰性液，形成含有複數種金屬之複合金屬薄膜者。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[0006]

[專利文獻 1] 特開 2011-1568 號公報

[專利文獻 2] 特開 2002-60944 號公報

【發明內容】

[發明所解決的問題]

[0007] 然而，如專利文獻 1，使用複數種錯合物，依序形成複數薄膜時，成膜所需異的步驟數為多，條件設定為繁雜或原料的品質管理所需程序為多，使用複數種原料之成本亦高。又，如專利文獻 2，預先混合複數種金屬錯合物時，因錯合物彼此的氣化特性為相異，故薄膜中之金屬比率容易變動，難以形成均質膜。又，有時於成膜前原料彼此進行反應產生變質。

[0008] 本發明係依據如上述之背景所成者，藉由簡

易製程可形成複數種類的金屬薄膜之化學蒸鍍用原料，可提供形成均質薄膜之同時，亦提供原料的品質管理亦容易者。

[解決課題之手段]

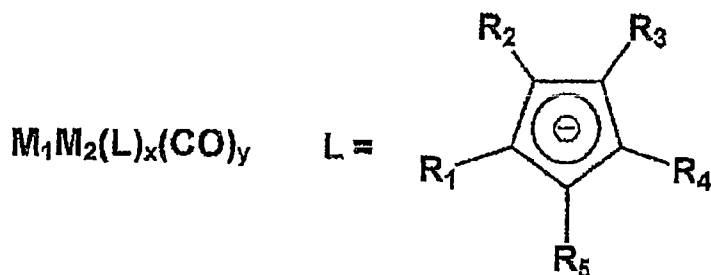
[0009] 作為解決上述課題之方策，本發明者等取代如過去金屬種相異的複數種錯合物的使用，合成於 1 個錯合物中作為中心金屬具備複數種類金屬的錯合物（以下稱為異種複核錯合物），作為化學蒸鍍用原料使用，進行如以下的檢討。

[0010] 將異種複核錯合物作為化學蒸鍍用原料使用時，作為該要求特性，首先藉由化學蒸鍍法形成金屬薄膜時，作為中心金屬的複數種類金屬可析出雙方。複數金屬的析出比率亦以幾乎一定者為佳。又，在化學蒸鍍法形成薄膜時，不僅具有在低溫可成膜之分解特性，在氯化段階亦不會熱分解，具有充分的熱安定性的具有化學蒸鍍用原料之一般要求特性者為必要。對於兼備以上特性之錯合物進行詳細檢討後，本發明者等發現由具備下述構成之異種複核錯合物所成的本發明之化學蒸鍍用原料。

[0011] 即，本發明為對於使用於藉由化學蒸鍍法製造複合金屬薄膜或複合金屬化合物薄膜時的化學蒸鍍用原料，由於下式所示之中心金屬的第 1 過渡金屬（ M_1 ）及第 2 過渡金屬（ M_2 ）配位環戊二烯基（L）及羰基的異種複核錯合物所成的化學蒸鍍用原料。

[0012]

【化 3】



(M_1 及 M_2 為彼此相異的過渡金屬。 x 為 1 以上 2 以下， y 為 1 以上 9 以下， x 、 y 皆為整數。 $R_1 \sim R_5$ 各為氫原子、碳數 1 以上 5 以下的烷基中任 1 種)。

[0013] 如上述，本發明中之錯合物為，作為錯合物的中心金屬，具備如第 1 過渡金屬 (M_1) 及第 2 過渡金屬 (M_2) 之複數種類的過渡金屬之異種複核錯合物，於這些中心金屬，作為配位子配位環戊二烯基 (L) 及羰基 ($-CO$) 所成者。該錯合物藉由化學蒸鍍法形成薄膜時，中心金屬之複數金屬之雙方亦被析出。

[0014] 又，本發明之錯合物中，配位子之環戊二烯基為與過渡金屬的結合力比較強，配位子之羰基為，與過渡金屬之結合力比較弱，故成為具有適度熱安定性之錯合物。且，藉由取代基 $R_1 \sim R_5$ 的烷基之碳數任意設計，可調整蒸氣壓與熔點。

[0015] 以下、詳細說明構成有關之本發明化學蒸鍍用原料的異種複核錯合物。

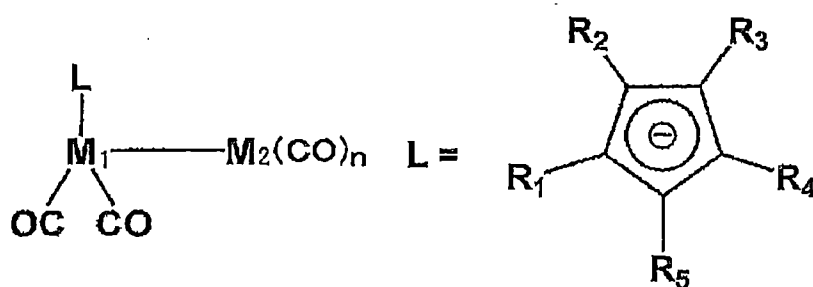
[0016] 首先對於本發明之原料，說明表示環戊二烯基 (L) 及羰基 ($-CO$) 的數之 x 、 y 。 x 為 1 以上 2 以

下， y 為 1 以上 9 以下， x 、 y 皆為整數。較佳為 x 為 1 以上 2 以下， y 為 2 以上 7 以下。

[0017] 作為以上的 x 、 y 所得之整數，藉由配合過渡金屬之種類（價數）或 x 的數等相關關係而存在較佳範圍。例如對於 x 及 y ，在 $x=1$ 時 $y=5\sim 7$ ，在 $x=2$ 時 $y=2\sim 4$ 者為佳。又，在 M_1 或 M_2 的至少任一者為 Mn、Re 時，以 $y=3\sim 7$ 為佳，在 M_1 或 M_2 的至少任一者為 Co、Rh、Ir 時，以 $y=2\sim 6$ 為佳。

[0018] 作為 x 、 y ，特佳的組合為 $x=1$ 、 $y=n+2$ ，由下式所示異種複核錯合物所成的化學蒸鍍用原料。

【化 4】



（ M_1 為 Ru、Mn、Fe 中任 1 種， M_2 為 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 中任 1 種， M_1 與 M_2 相異。 n 為 3 以上 5 以下。 $R_1 \sim R_5$ 各為氫原子、碳數 1 以上 5 以下的烷基中任 1 種）。

[0019] M_1 及 M_2 為彼此相異的過渡金屬。作為過渡金屬，例如可舉出鈦（Ti）、釩（V）、鉻（Cr）、錳（Mn）、鐵（Fe）、鈷（Co）、鎳（Ni）、銅（Cu）、鈮（Nb）、鉬（Mo）、鈳（Ru）、銠（Rh）、鈀（Pd）、銀（Ag）、鉭（Ta）、鎢（W）、鎳（Re）、銱（Os）、銱（Ir）、鉑（Pt）、金（Au）。過渡金屬以

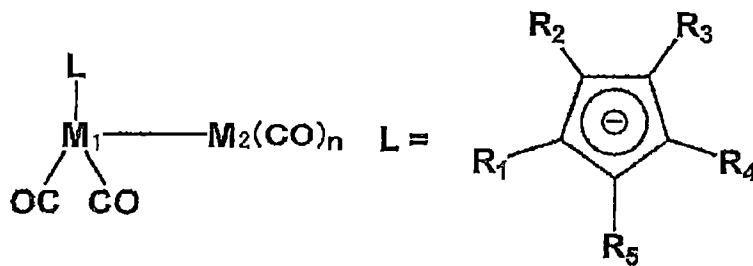
Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Ir、Pt 為佳，以 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ru、W、Pt 為特佳。作為 M_1 特佳之過渡金屬為 Ru、Mn、Fe，作為 M_2 特佳的過渡金屬為 Mn、Fe、Co、Ni。

[0020] 其次，對於配位於中心金屬的各配位子做說明。本發明之原料為由於 2 種過渡金屬所成的中心金屬配位環戊二烯基（L）及羰基而成者。本發明者等發現該原料為，對於中心金屬與配位此的配位子的各構成，依據以下理由所得者。

[0021] 配位子之「環戊二烯基（L）」在與羰基同時配位於過渡金屬時，分子量為小，作為化學蒸鍍用原料時，成為容易氣化的化合物之同時，在成膜前之氣化段階不容易熱分解而成為容易實現安定性氣化者。

[0022] 其中，比較各配位子與中心金屬之分離容易度時，羰基（-CO）比環戊二烯基（L）有著容易與中心金屬分離之傾向。因此，對於在化學蒸鍍法形成複合金屬薄膜時，於薄膜中所析出的各過渡金屬之析出量容易受到配位於各過渡金屬之配位子種類的左右。即，於 2 個過渡金屬之中，作為配位子，羰基為多，環戊二烯基為少的過渡金屬有著容易多數析出於所形成的複合金屬薄膜中之傾向。例如作為本發明的較佳例子所舉出的下述化合物之中，比配位環戊二烯基的第 1 過渡金屬 M_1 ，僅配位羰基的第 2 過渡金屬 M_2 更容易多數析出於複合金屬薄膜中。

【化 5】



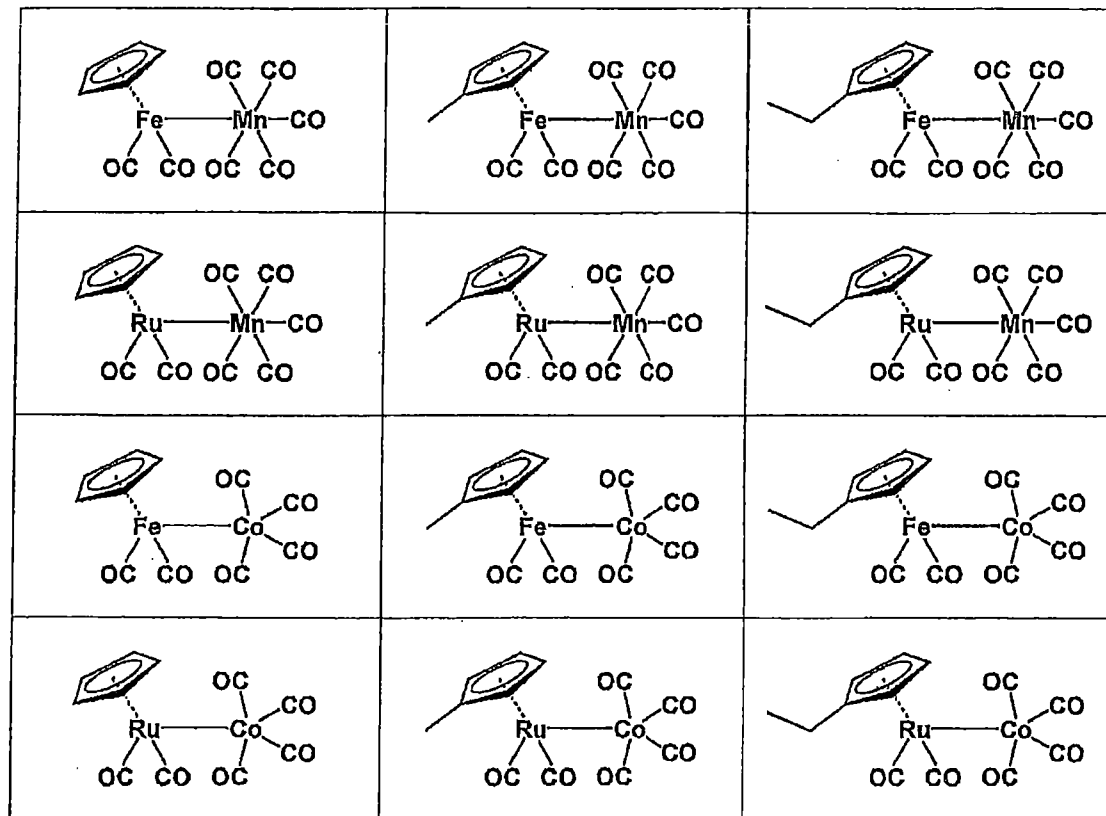
(M_1 為 Ru 、 Mn 、 Fe 中任 1 種， M_2 為 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 中任 1 種， M_1 與 M_2 相異。 n 為 3 以上 5 以下。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ 為氫原子或碳數 1 以上 5 以下的烷基)。

[0023] 環戊二烯基的取代基 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ 各為氫原子、碳數 1 以上 5 以下的烷基中任 1 種。氫原子、甲基、乙基、丙基或丁基中任 1 種為佳。碳鏈若過長時，錯合物的蒸氣壓有降低之傾向，若為超過碳數 5 之長鏈烷基時，錯合物的氯化變得困難。又， $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ 的所有取代基之總碳數以 1 以上 4 以下者為佳。除 1 個取代基之碳數的限制以外，對於所有取代基總和做限制時，錯合物的熱安定性容易被維持。且，作為取代基 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ ，亦適用直鏈或支鏈中任一種烷基。例如使用丙基或丁基時，可適用 n -丙基、 iso -丙基、 n -丁基、 iso -丁基、 sec -丁基或 $tert$ -丁基等。

[0024] 對於本發明之錯合物，羰基 (CO) 的總數為 1 以上 9 以下，作為第 1 過渡金屬 (M_1) 的配位子，以具有 2 或 3 的羰基者為佳。另外，作為第 2 過渡金屬 (M_2) 的配位子之羰基的配位數 (n) 以 3 以上 5 以下者為佳，以 4 或 5 者為特佳。 M_2 為 Mn 、 Re 時， $n=5$ 為特佳， M_2 為 Co 、 Rh 、 Ir 時， $n=4$ 為特佳。

[0025] 對於本發明之化學蒸鍍用原料，具體較佳異種複核錯合物之種類可例舉出以下者。

【化 6】



[0026] 以上說明的本發明之化學蒸鍍用原料為，將以第 1 過渡金屬 (M_1) 作為中心金屬的環戊二烯基衍生物作為起始原料，可藉由與將第 2 過渡金屬 (M_2) 作為中心金屬的配位複數個羰基之錯合物進行反應後製造。

[0027] 有關本發明之化學蒸鍍用原料對於藉由 CVD 法之複合金屬薄膜的形成為有用。該薄膜形成方法為，將由異種複核錯合物所成的原料經氣化後作為反應氣體，將前述反應氣體導入於基板表面，分解前述錯合物析出複數種金屬者，作為原料使用有關本發明之異種複核錯合物者。

[0028] 作為薄膜形成時之反應環境，以還原性環境為佳，因此將氫或氨作為反應氣體導入者為佳。又，成膜時之加熱溫度以 $150^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 為佳。在未達 150°C 時，成膜反應難以進行而難以得到必要的膜厚。又，若超過 350°C 時，難以形成均勻薄膜。

[發明之效果]

[0029] 如以上說明，依據有關本發明的化學蒸鍍用原料，藉由單一原料可形成含有複數種金屬之複合金屬薄膜或複合金屬化合物薄膜。又，本發明之原料為蒸氣壓高，在低溫可製造薄膜之同時，亦兼具適度熱安定性，藉由化學蒸鍍法成膜為佳。

【圖式簡單說明】

[0030]

[圖 1] 表示在實施形態所製造之金屬錯合物的 TG 曲線。

[圖 2] 表示在實施形態進行成膜的金屬薄膜之截面照片。

[圖 3] 表示在實施形態進行成膜的金屬薄膜中之 Ru/Mn 比率。

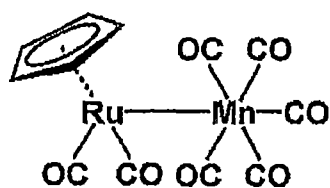
【實施方式】

[實施發明的形態]

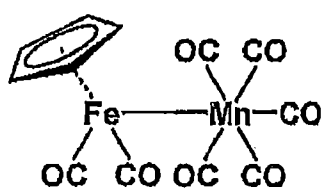
[0031] 以下對於本發明中之最佳實施形態做說明。

[0032] 在本實施形態中，合成下述 5 種類錯合物。
對於合成之錯合物評估其物性，進行作為化學蒸鍍用原料的成膜試驗。

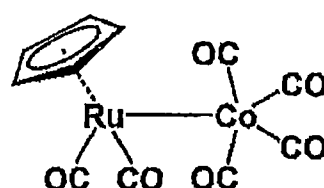
【化 7】



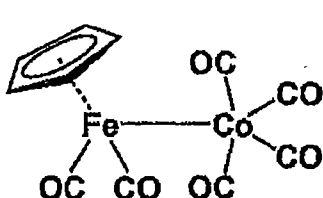
實施例 1



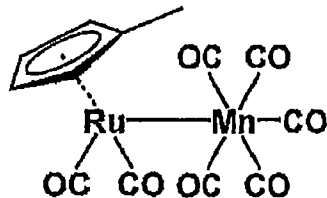
實施例 2



實施例 3



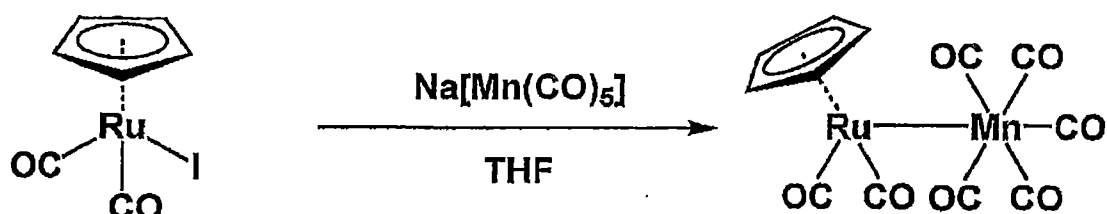
實施例 4



實施例 5

[0033] 實施例 1：製造第 1 過渡金屬為鈦，第 2 過渡金屬為錳之異種複核錯合物（五羰基〔二羰基（ η^5 -環戊二烯基）鈦〕錳（Mn-Ru））。合成反應式如下所示。以下對於製造步驟進行詳細說明。

【化 8】

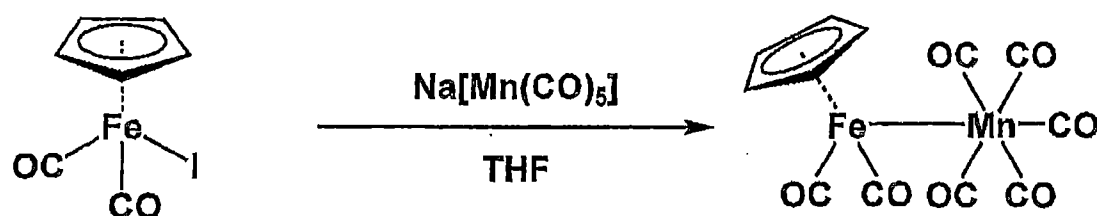


[0034] 於放有四氫呋喃 250ml 的燒瓶中，加入十羰基二錳 1.95g (5mmol) 與金屬鈉 0.23g (10mmol)。將該溶液在室溫進行 24 小時攪拌後，加入溶解於四氫呋喃

250ml 之二羰基 (η^5 -環戊二烯基) 碘釕 3.49g (10mmol) , 在 55°C 加熱並進行 18 小時攪拌。反應終了後冷卻至室溫, 得到經濃縮的泥狀反應混合物。以己烷進行萃取, 以將矽膠作為載體, 將己烷: 二氯甲烷的混合溶劑作為溶離液之管柱層析法進行純化。進一步進行昇華純化後得到目的物之五羰基 [二羰基 (η^5 -環戊二烯基) 釕] 錳 (Mn-Ru) 2.94g (7.0mmol) (產率 70%) 。

[0035] 實施例 2: 製造第 1 過渡金屬為鐵, 第 2 過渡金屬為錳之異種複核錯合物 (五羰基 [二羰基 (η^5 -環戊二烯基) 鐵] 錳 (Fe-Mn)) 。合成反應式如下所示。以下對於製造步驟進行詳細說明。

【化 9】

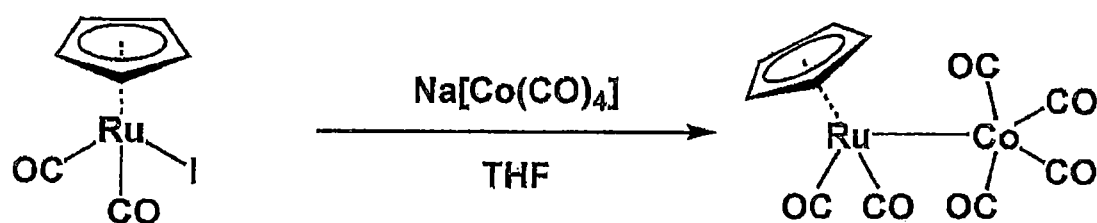


[0036] 於放有四氫呋喃 250ml 之燒瓶中, 加入十羰基二錳 1.95g (5mmol) 與金屬鈉 0.23g (10mmol) 。將該溶液於室溫進行 24 小時攪拌後, 加入溶解於四氫呋喃 250ml 的二羰基 (η^5 -環戊二烯基) 碘鐵 3.04g (10mmol) , 在室溫進行 2 天攪拌。反應終了後冷卻至室溫, 得到經濃縮的泥狀反應混合物。以己烷進行萃取, 以將矽膠作為載體, 將己烷作為溶離液的管柱層析法進行純化。進一步進行昇華純化後得到目的物之五羰基 [二羰基

基 (η^5 -環戊二烯基) 鐵] 錳 (Fe-Mn) 1.86g (5.0mmol)
(產率 50%)。

[0037] 實施例 3：製造第 1 過渡金屬為鈦，第 2 過渡金屬為鈷的異種複核錯合物（二羰基 (η^5 -環戊二烯基)（四羰基鈷）鈦 (Co-Ru)）。合成反應式如下所示。以下對於製造步驟進行詳細說明。

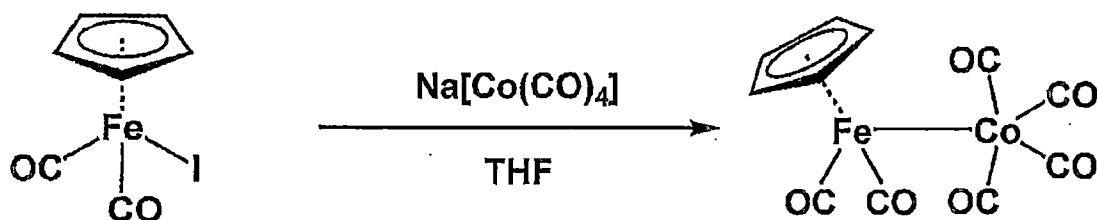
【化 10】



[0038] 於放有四氫呋喃 250ml 之燒瓶中，加入八羰基二鈷 1.71g (5mmol) 與金屬鈉 0.23g (10mmol)。將該溶液在室溫進行 24 小時攪拌後，加入溶解於四氫呋喃 250ml 的二羰基 (η^5 -環戊二烯基) 碘鈦 3.49g (10mmol)，在室溫進行 18 小時攪拌。反應終了後冷卻至室溫經濃縮後得到泥狀反應混合物。以己烷進行萃取，以將氧化鋁作為載體，將己烷：二氯甲烷的混合溶劑作為溶離液的管柱層析法進行純化。進一步進行昇華純化後得到目的物之五羰基二羰基 (η^5 -環戊二烯基)（四羰基鈷）鈦 (Co-Ru) 2.56g (6.5mmol) (產率 65%)。

[0039] 實施例 4：製造第 1 過渡金屬為鐵，第 2 過渡金屬為鈷之異種複核錯合物（二羰基 (η^5 -環戊二烯基)（四羰基鈷）鐵 (Co-Fe)）。合成反應式如下所示。以下對於製造步驟進行詳細說明。

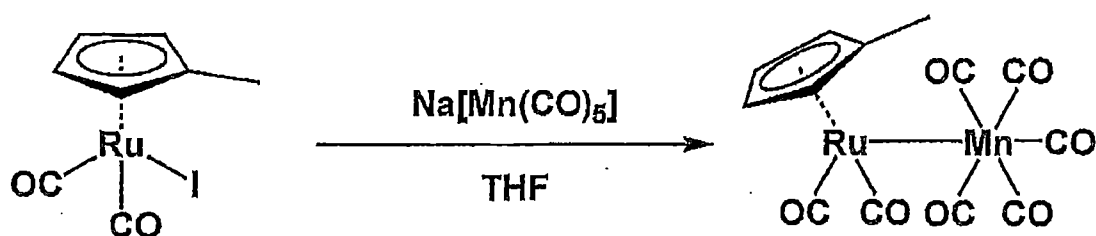
【化 1 1】



[0040] 於放有四氫呋喃 250ml 的燒瓶中，加入八羰基二鈷 1.71g (5mmol) 與金屬鈉 0.23g (10mmol)。將該溶液在室溫進行 24 小時攪拌後，加入溶解於四氫呋喃 250ml 之二羰基 (η^5 -環戊二烯基) 碘鐵 3.04g (10mmol)，在室溫進行 2 天攪拌。反應終了後冷卻至室溫得到經濃縮的泥狀反應混合物。以己烷進行萃取，以將矽膠作為載體，將己烷作為溶離液的管柱層析法進行純化。進一步進行昇華純化後得到目的物之二羰基 (η^5 -環戊二烯基) (四羰基鈷) 鐵 (Co-Fe) 2.44g (7.0mmol) (產率 70%)。

[0041] 實施例 5：製造出配位作為取代基具有 1 個甲基之環戊二烯基衍生物的異種複核錯合物 (五羰基 [二羰基 (η^5 -甲基環戊二烯基) 鈦] 錳 (Mn-Ru))。合成反應式如下所示。以下對於製造步驟進行詳細說明。

【化 1 2】



[0042] 於放有四氫呋喃 250ml 之燒瓶中，加入十羰

基二錳 1.95g (5mmol) 與金屬鈉 0.23g (10mmol)。將該溶液在室溫進行 24 小時攪拌後，加入溶解於四氫呋喃 250ml 的二羰基 (η^5 -甲基環戊二烯基) 碘鈦 3.65g (10mmol)，在 55°C 進行加熱並進行 18 小時攪拌。反應終了後冷卻至室溫得到經濃縮的泥狀反應混合物。以己烷進行萃取，以將矽膠作為載體，將己烷：二氯甲烷的混合溶劑作為溶離液的管柱層析法進行純化。進一步進行昇華純化後得到目的物之五羰基〔二羰基 (η^5 -甲基環戊二烯基) 鈦〕錳 (Mn-Ru) 2.59g (6.0mmol) (產率 60%)。

[0043] 異種複核錯合物之物性評估：對於在實施例 1 及實施例 5 所製造的異種複核錯合物進行藉由 TG 之物性評估。分析為以 BRUKER 公司製 TG- DTA2000SA，在氮環境下，將錯合物試料 (5mg) 設定在昇溫速度 5°C/min，觀察在測定溫度範圍之室溫 ~ 450°C 加熱時的試料之重量變化。結果如圖 1 所示。

[0044] 對於圖 1，由 TG 之結果得知，實施例 1 及實施例 5 的錯合物約在 150°C 程度之加熱下開始進行錯合物之氣化與分解，表示分解溫度在較低之低溫下亦可成膜。且升溫至約 200°C 附近後，重量減少成為一定，表示幾乎所有原料皆已氣化，具有良好氣化特性。

[0045] 成膜試驗：其次將在實施例 5 所製造之錯合物作為原料化合物，以 CVD 法進行複合金屬薄膜之成膜試驗。

[0046] 金屬薄膜為於矽基板上使用四乙氧基矽烷

(TEOS) 推積氧化矽膜的基板 ($15\text{mm} \times 15\text{mm}$) 上成膜。成膜裝置為使用熱壁式熱 CVD 裝置。反應氣體 (氫) 為使用質量流量控制器以一定流量流動。成膜條件如以下所示。圖 2 表示將金屬薄膜之截面以 SEM 觀察的結果。

[0047]

基板： SiO_2

成膜溫度 250°C

試料溫度： 70°C

成膜壓力：5torr

反應氣體 (氫) 流量： 10sccm

成膜時間：20 分

[0048] 由以上所形成的金屬薄膜為具有光澤之銀白色，且膜厚為 74.9nm 者。又，如圖 2 所示，形成於 SiO_2 上的金屬薄膜為表面平滑且均勻者。

[0049] M_1/M_2 比率：對於在上述所形成的金屬薄膜，藉由 X 線光電子分光 (XPS) 法，作為金屬元素之存在量分析 Ru/Mn 比率。測定裝置為使用 (股) 島津製作所製之 KRATOS Axis Nova。該測定為對於薄膜 (膜厚 74.9nm)，自表面附近至與 SiO_2 膜的界面附近前之深度方向分析。與 SiO_2 膜之界面附近為因 Si 或 O 的影響而難以正確分析 Ru/Mn 比率，故分析至該影響較少的範圍。結果如圖 3 所示。圖 3 的橫軸如上述所示，自薄膜表面至與 SiO_2 膜的界面附近之前約相當於膜厚 (74.9nm)。

[0050] 由圖 3 得知，表示於上述金屬薄膜中析出 Ru

與 Mn 雙方。Ru/Mn 比率並未依據膜的深度，其為約 0.15 ~ 0.2 之一定值，可得到金屬構成比率幾乎一定之薄膜。

[產業上可利用性]

[0051] 依據本發明，可藉由化學蒸鍍法實現由單一原料之複合金屬薄膜形成，薄膜之均質化或原料之品質管理變得容易。因此，可適用於採用半導體裝置之銅擴散層等層合複數金屬層之結構的用途。

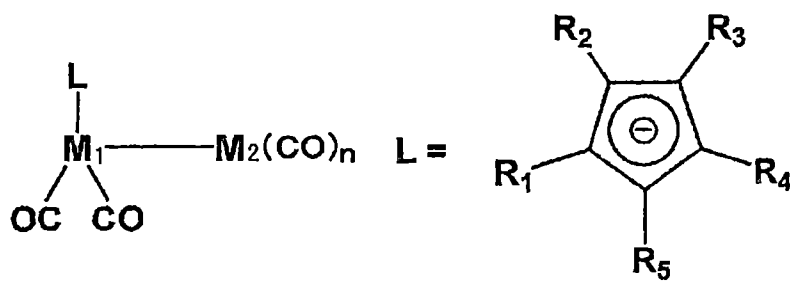
公告本

申請專利範圍

修正本

1. 一種化學蒸鍍用原料，其為使用於藉由化學蒸鍍法製造複合金屬薄膜或複合金屬化合物薄膜時的化學蒸鍍用原料，其特徵係由於化 1 所示之中心金屬的第 1 過渡金屬 (M_1) 中配位環戊二烯基 (L) 及羰基且於化 1 所示之中心金屬的第 2 過渡金屬 (M_2) 中配位羰基的異種複核錯合物所成者；

【化 1】



(M_1 為 Ru, M_2 為 Mn、Co 中任 1 種；n 為 3 以上 5 以下； $R_1 \sim R_5$ 各為氫原子、碳數 1 以上 5 以下的烷基中任 1 種)。

2. 如請求項 1 之化學蒸鍍用原料，其中 $R_1 \sim R_5$ 各為氫原子、甲基、乙基、丙基、丁基中任 1 種。

3. 如請求項 1 或 2 之化學蒸鍍用原料，其中 $R_1 \sim R_5$ 所有的取代基之總碳數為 1 以上 4 以下。

4. 一種化學蒸鍍法，其為氣化由異種複核錯合物所成的原料後作為原料氣體，一邊將前述原料氣體導入於基板表面，一邊進行加熱的複合金屬薄膜或複合金屬化合物薄膜之化學蒸鍍法，其特徵為作為前述原料使用如請求項 1～請求項 3 中任一項之化學蒸鍍用原料。

圖 3

