



(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 I712077 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：108111689

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 02 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/288 (2006.01)****C23C18/00 (2006.01)**

(30)優先權：2018/04/06 美國

62/653753

2019/03/26 美國

16/365109

(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. (RU) ; 李宏波 LI, HONGBO (CN) ; 皮爾斯坦 羅納多馬丁 PEARLSTEIN, RONALD MARTIN (US) ; 雷 新建 LEI, XINJIAN (US)

(74)代理人：陳展俊

(56)參考文獻：

KR 10-2007-0035704A

US 2005/0064706A1

US 2015/0050431A1

審查人員：林弘恩

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：2 共 37 頁

(54)名稱

旋塗金屬化

(57)摘要

於本文中描述出在一包括表面形貌的表面上沈積一導電金屬膜。該沈積使用一包含中性(未帶電荷)金屬化合物的金屬前驅物，其中該金屬原子係呈零價狀態及藉由一安定如為未帶電荷的揮發性物種之配位基安定化。

Described herein are the depositions of conductive metallic films on a surface which contains topography. The deposition uses a metallic precursor comprises a neutral (uncharged) metal compound in which the metal atom is in the zerovalent state and stabilized by ligands which are stable as uncharged, volatile species.

指定代表圖：

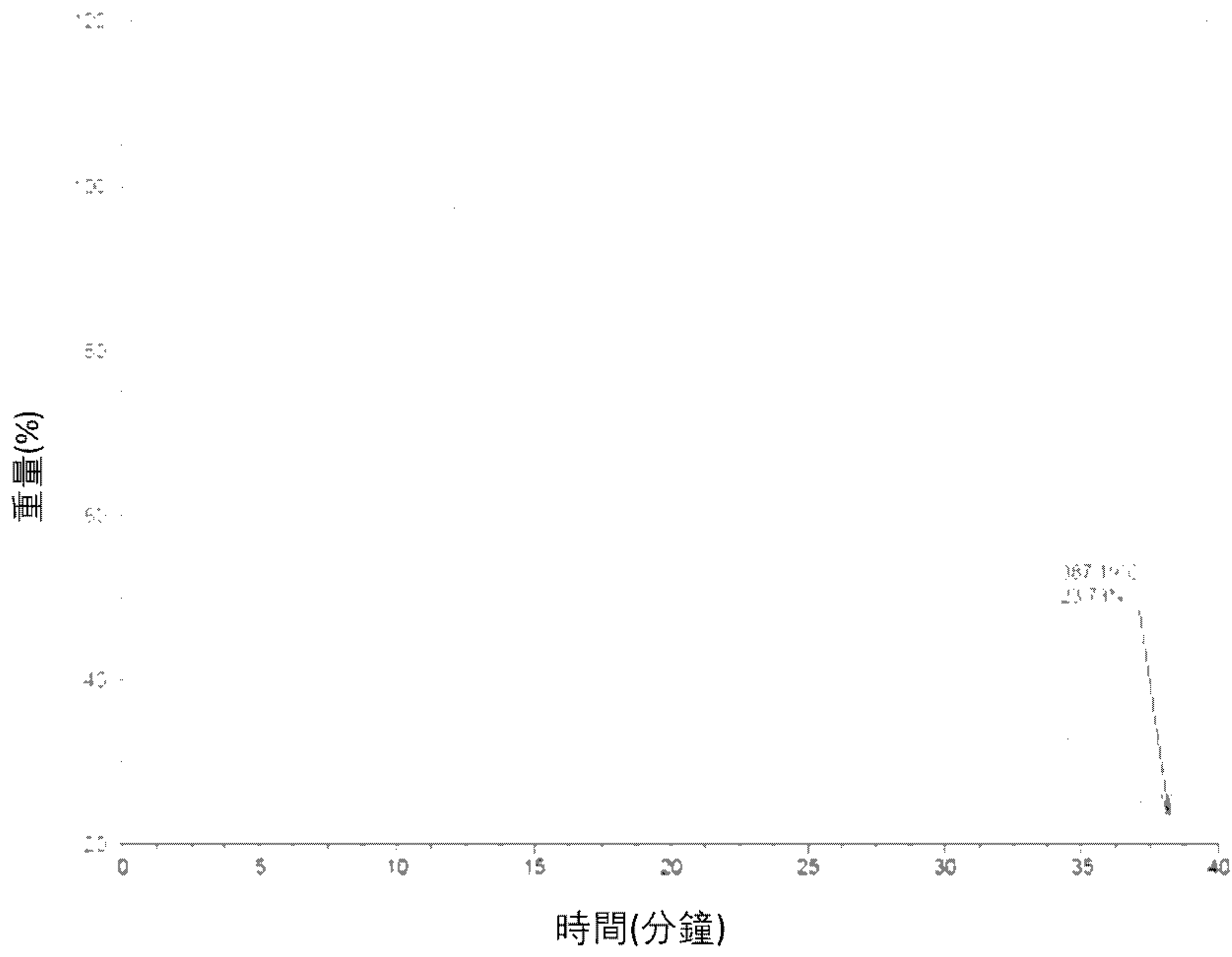


圖 1



I712077

【發明摘要】

【中文發明名稱】

旋塗金屬化

【英文發明名稱】

SPIN-ON METALLIZATION

【中文】

於本文中描述出在一包括表面形貌的表面上沈積一導電金屬膜。該沈積使用一包含中性(未帶電荷)金屬化合物的金屬前驅物，其中該金屬原子係呈零價狀態及藉由一安定如為未帶電荷的揮發性物種之配位基安定化。

【英文】

Described herein are the depositions of conductive metallic films on a surface which contains topography. The deposition uses a metallic precursor comprises a neutral (uncharged) metal compound in which the metal atom is in the zerovalent state and stabilized by ligands which are stable as uncharged, volatile species.

【指定代表圖】 圖1

【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】

旋塗金屬化

【英文發明名稱】

SPIN-ON METALLIZATION

【技術領域】

【0001】 相關申請案之相互參照

本申請案主張2018年4月6日提出的美國臨時專利申請案62/653,753之優先權，其整體內容於此以參考之方式併入本文用於全部可允許的目的。

【0002】 發明領域

本發明係關於一種半導體裝置及相關裝置的製造加工技術。特別是，本發明係關於一種使用含金屬元素化合物並以液體或以在合適溶劑中的溶液來進行膜沈積之技術。

【先前技術】

【0003】 在半導體裝置中，有一些習知方法係使用來鋪設導線或通道。該等方法之一係進行物理氣相沈積法，包括物理方法，諸如透過施加熱、離子束或其它能量來源自金屬標靶將金屬或合金蒸鍍或濺鍍到半導體晶圓表面上。化學氣相沈積法，其中在蒸氣相中的金屬或金屬鹵化物前驅物會選擇性在表面上分解或化學還原。化學氣相沈積法的支組為原子層沈積法，其讓金屬前驅物與還原劑相繼曝露至表面並以逐層方式生長金屬膜。通常使用的其它技術包括電鍍，其中對該晶圓塗佈電解質並連接至DC電路，且該基材係提供作為陰極。當電流通過時，溶解在電解質中之金屬離子會於陰極表面上化學還原。在技藝中已知的其它技術包括無電沈積(自催化沈積)，其中讓溶解於溶劑中的金屬離子與

化學還原劑之混合物與該基材接觸。由該表面所催化的化學反應導致該還原劑與金屬離子反應而形成經還原的金屬塗層。

【0004】 先述技藝之互連金屬化的實施例：US 6048445、US 5151168、US 5674787。

【0005】 先述技藝面臨許多挑戰。特別是，這些技術有許多及特別是物理氣相沈積法在完全裝填高縱橫比率構形(即，比其開口寬度更深的構形)上具有明顯挑戰。氣相方法典型亦無法完全裝填凹角構形(即，具有窄開口但是在表面下橫向擴展開的構形)。不完全裝填可導致高電阻率點、造成電流波動及亦導致局部化加熱或加重電遷移。

【0006】 原則上，原子層沈積法(ALD)可裝填複雜的高縱橫比率構形，但是實務上，其經常留下縫線，該沈積物於此自每個側壁向內生長併合。同樣地，此縫線可在互連電路之電性能上導致不想要的瑕疵。

【0007】 電鍍需要沈積一種子層，及當技術發展時，當構形尺寸變得較小時，此變得漸漸困難。

【0008】 先述技藝的另一個挑戰係達成可接受的互連電路導電性。

【0009】 US 8232647描述出一種處理在習知金屬化中所謂的鑰孔缺陷形成或縫線之方法。

【0010】 Tokyo Electron的JP 2012012647 A2(WO 201163235)揭示出在惰性環境下使用旋轉軌跡法(spin track)，將一溶劑型金屬錯合物沈積在一表面上。此專利聚焦在含鋁前驅物，但是其亦揭示出銀、黃金或銅。此申請案並無說明較佳的合適錯合物，也無說明使用零價金屬錯合物、其預團聚物、偏愛使用液體或低熔點錯合物。所參照的鋁化合物係氫化Al(III)類及其胺加成物。此等化合物藉由還原消去法分解，即，該等配位基其本身作用為還原劑。

【0011】 在上述中，亦參照Applied Materials的US 6852626 B1，其揭示出金屬錯合物特別是Cu(I)hfac(tmvs)在表面上分解而沈積出金屬銅膜。該銅金屬係藉由歧化成Cu(II)及Cu(0)而形成。

【0012】 JSR的US 9653306 B2詳述出一起使用零價Co前驅物與矽前驅物(矽烷或鹵矽烷)來形成自對準矽化鈷薄膜。

【0013】 Maria Careri等人在Journal of Chromatography，634(1993) 143-148中研究乙炔根-羰基三核鈦化合物之高性能液相層析法。

【0014】 因此，需要發展出前驅物及需要具有經控制能最大裝填該電路路徑的晶界之高純度膜。

【發明內容】

【0015】 於本文中描述出在一包括表面形貌的表面上沈積一導電金屬膜。本發明使用一種中性(未帶電荷)金屬化合物作為前驅物，其中該金屬原子係呈零價狀態及藉由配位基安定化，其中該配位基係一種安定如為未帶電荷的揮發性物種。

【0016】 為了在半導體基材之已經以凹陷來圖形化的表面上產生導電路徑，將一包括金屬化合物如為液體或如為在合適溶劑中的溶液之液體金屬前驅物施加至該表面。可在惰性條件下使用已知方式將該液體池鋪展於表面上，以便此液體藉由毛細作用裝填該凹陷區域，選擇性有過量的液體藉由該液體之表面張力保留在該表面的頂端上。然後，讓該基材接受加熱以導致該選擇性溶劑及某些安定化配位基蒸發，此將導致該前驅物部分分解而形成團聚的金屬簇或奈米粒子，其在進一步加熱時會聚結於該凹陷中，同時它們將釋放出整體的安定化配位基而留下導電的金屬固體。在本發明的較佳具體實例中，該金屬固體將部分或實質上裝填該初始存在於基材表面上呈高縱橫比率之間隙或凹陷或凹角構形，因此能夠裝填間隙。

【0017】 最好適合於此方法的金屬前驅物包含一中性(未帶電荷)金屬化合物，其具有呈零價狀態的金屬及至少一個可以中性分子釋放出之中性安定化配位基。

【0018】 該中性(未帶電荷)金屬化合物可係一在周溫(其定義為150°C至250°C)下可溶於選自於由飽和線性、分枝及環狀烴所組成之群的溶劑之液體或固體；或可係一在低於其分解溫度之溫度下熔化的固體。

【0019】 該金屬前驅物包含該中性(未帶電荷)金屬化合物，或該中性(未帶電荷)金屬化合物與該溶劑。

【0020】 該液體金屬前驅物在周溫下具有黏度於0.5 cP至20 cP間，較佳為在1 cP至10 cP間及更佳為在2 cP至5 cP間。

【0021】 合適的金屬實施例包括但不限於鈷、鈦、鋁、鎳、鐵、錳、鎳、鉑、鈀、銅、銀、黃金及其組合。

【0022】 合適的中性安定化配位基包括但不限於一氧化碳(CO)、氧化氮(NO)、氮(N₂)、乙炔(C₂H₂)、乙烯(C₂H₄)、C₄-C₁₈二烯或C₄-C₁₈環狀二烯、C₆-C₁₈三烯、C₈-C₁₈四烯；有機異腈RNC，其中R=C₁至C₁₂線性分枝的烴基或鹵碳基(halocarbyl)；有機腈RCN，其中R=C₁至C₁₂烴基或鹵碳基；有機膦PR'₃，其中R'=H、Cl、F、Br或C₁至C₁₂烴基或鹵碳基；胺NRaRbRc，其中Ra、Rb及Rc可各自獨立地選自於H或C₁至C₁₂烴基或鹵碳基，其中它們可彼此連接；具有通式R*OR**的有機醚，其中R*及R**可各自獨立地選自於C₁至C₁₂烴基或鹵碳基及可彼此連接；及具有通式R¹CCR²的終端或中間炔，其中R¹及R²可各自獨立地選自於H、C₁至C₁₂線性、分枝、環狀或芳香族鹵碳基或烴基、甲矽基或有機甲矽基(例如，Si(CH₃)₃、SiCl₃)、錫烷基或有機錫烷基、及其組合。

【0023】 合適的金屬化合物包括但不限於：

$R^1Co_2(CO)_6$ ，其中 R^1 係線性或分枝 C_2 至 C_{10} 炔、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷氧基炔、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 有機胺基炔，諸如(三級丁基乙炔)六羰基二鈷 $[Co_2(CO)_6HC\equiv CC(CH_3)_3]$ ；

$R^1CoFe(CO)_7$ ，其中 R^1 係線性或分枝 C_2 至 C_{10} 炔、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷氧基炔、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 有機胺基炔；

$R^2CCo_3(CO)_9$ ，其中 R^2 係選自於由下列所組成之群：氫、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷基、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷氧基、Cl、Br、COOH、COOMe、COOEt；

$R^2CCo_2Mn(CO)_{10}$ ，其中 R^2 係選自於由下列所組成之群：氫、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷基、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷氧基、Cl、Br、COOH、COOMe、COOEt；

$R^3Co_4(CO)_{12}$ ，其中 R^3 係選自於線性或分枝 C_1 至 C_{10} 亞烯基；及

$R^4Ru_3(CO)_{11}$ ，其中 R^4 係選自於二取代的炔($R\#CCR\#\#$)，其中 $R\#$ 及 $R\#\#$ 可各自獨立地選自於 C_1 至 C_{12} 線性、分枝、環狀或芳香族鹵碳基或烴基、甲矽基或有機甲矽基(例如， $Si(CH_3)_3$ 、 $SiCl_3$)、錫烷基或有機錫烷基、及其組合。

【0024】 合適的金屬前驅物實施例包括但不限於六羰基三級丁基乙炔二鈷 $[Co_2(CO)_6HC\equiv CC(CH_3)_3]$ 、(1-癸炔)十二羰基四鈷($Co_4(CO)_{12}(C_8H_{17}C\equiv CH)$)、(1,6-庚二炔)十二羰基四鈷、(2,2,6-三甲基-3-庚炔)六羰基二鈷、(2,2-二甲基-3-辛炔)六羰基二鈷(CCTNBA)、(2,2-二甲基-3-癸炔)六羰基二鈷、(2,2-二甲基-3-庚炔)六羰基二鈷、(三級丁基甲基乙炔)六羰基二鈷(CCTMA)、十二羰基三鈦、(乙基苯)(1,3-丁二烯)鈦、(異丙基-4-甲基-苯)(1,3-丁二烯)鈦、1,3,5-環庚三烯二羰基鈦、1,3-環己二烯三羰基鈦、2,3-二甲基-1,3-丁二烯三羰基鈦、2,4-己二烯三羰基鈦、1,3-戊二烯三羰基鈦、(苯)(1,3-丁二烯)鈦、(苯)(2,3-二甲基-1,3-丁二烯)鈦、 $Co_2Ru(CO)_{11}$ 、 $HCoRu_3(CO)_{13}$ 、 $Ru_3(CO)_9(PPh_2(CH_2)_3Si(OEt)_3)_3$ 、雙(苯)鉻、雙(環辛二烯)鎳、雙(三三級丁基膦)鉑、雙(三三級丁基膦)鈾、及其組合。

【0025】 在另一個態樣中，於本文中描述出一種將一導電金屬膜沈積到一基材上之方法，其包含：

- a.提供一具有含表面形貌的表面之基材；
- b.提供一如上述揭示的金屬前驅物；
- c.及
- d.將該金屬前驅物施加至該表面以將該導電金屬膜沈積到該基材上。

【0026】 該沈積方法係選自於由下列所組成之群：噴灑塗佈法、輥塗法、刮刀壓延(doctor blade drawdown)(刮漿板)法、旋轉塗佈法、在表面上池化(pooling on the surface)法、過飽合蒸氣凝結法、噴墨印刷法、簾幕塗佈法、浸沾塗佈法及其組合。

【0027】 當該金屬前驅物係液體時，以在該金屬前驅物與表面間之接觸角係 $\leq 90^\circ$ ，較佳為 $\leq 45^\circ$ 或更佳為 $\leq 30^\circ$ 將其施加至該表面。

【0028】 該方法可進一步包含對該金屬前驅物施加一能量以解離出至少一個中性安定化配位基，及該能量係選自於由下列所組成之群：可見光、紅外光或紫外光；經加熱的氣體流；來自經電阻或流體加熱的承熱器、經誘導加熱的承熱器之傳導；電子束、離子束、遠程氬電漿；直接氬、氦或氫電漿；真空、超音波及其組合。

【0029】 該方法可額外包含施加一沈積後退火處理。

【0030】 在另一個態樣中，於本文中描述出一種將一導電金屬膜沈積到一基材上之系統，其包含：

- a.該具有含表面形貌的表面之基材；
- b.如上述揭示的金屬前驅物；及

c.一選自於由下列所組成之群的沈積工具：噴灑塗佈法、輥塗法、刮刀壓延(刮漿板)法、旋轉塗佈法、在表面上池化法、過飽合蒸氣凝結法、噴墨印刷法、簾幕塗佈法、浸沾塗佈法及其組合。

【0031】 在更另一個態樣中，於本文中描述出一種包括如上述揭示的金屬前驅物之容器。該容器可具有一浸沾管，其在該液體金屬前驅物之表面下延伸以促進將該前驅物輸送至沈積位址。

【0032】 在更另一個態樣中，於本文中描述出一種使用上述揭示出的液體金屬前驅物及方法沈積在一含表面形貌的表面上之導電金屬膜。該導電金屬膜在周溫下具有導電度小於或等於 1×10^{-4} 歐姆公分。

【圖式簡單說明】

【0033】 於此之後，本發明將與附加的圖形相關連進行說明，其中類似數字指示為類似元件：

【0034】 圖1顯示出(1-癸炔)十二羰基四鈷在流動氮下測量之熱解重量分析(TGA)資料。

【0035】 圖2顯示出在本申請案中沈積於晶圓試樣上的典型導電含鈷膜。

【實施方式】

【0036】 接下來的詳細說明僅提供較佳範例性具體實例及不意欲限制本發明之範圍、可行性或組態。而是，接下來的較佳範例性具體實例之詳細說明將提供熟習該項技術者一執行本發明的較佳範例性具體實例之可能的說明。可在元件的功能及安排上製得多種改變而沒有離開本發明如在所附加的申請專利範圍中所提出之精神及範圍。

【0037】 在申請專利範圍中，可使用字母來鑑別所主張的方法步驟(例如，a、b及c)。使用這些字母來輔助指出該方法步驟且不意欲指示出進行所主張的步驟之順序，除非在申請專利範圍中有特別敘述出此順序及僅有至此程度。

【0038】 本發明使用一中性(未帶電荷)金屬化合物作為前驅物來在一包括表面形貌的表面上沈積一導電金屬膜，其中該金屬原子係呈零價狀態及由配位基安定化，其中該配位基係一安定如為未帶電荷的揮發性物種。

【0039】 為了於介電材料中在已經由凹陷來圖形化之表面上產生導電路徑，將一包括金屬化合物如為液體或如為在合適溶劑中的溶液之液體金屬前驅物施加至該表面。可在惰性條件下使用已知方式將該液體鋪展於表面上，以便此液體藉由毛細作用裝填該凹陷區域，選擇性過量的液體藉由該液體之表面張力保留在該表面的頂端上。然後，讓該基材接受加熱以導致該選擇性溶劑及某些安定化配位基蒸發，此導致該前驅物有部分分解而形成團聚的金屬簇或奈米粒子，其在進一步加熱時將聚結在該凹陷中，同時它們會釋放出整體的安定化配位基而留下一導電金屬固體。

【0040】 當該表面形貌或構形具有高縱橫比率時，此方法特別優良。該表面構形若存在時，其縱橫比率(深度對寬度比率)係4：1或較大，或8：1或較大，或10：1或較大，或20：1或較大，或40：1或較大。

【0041】 最有利的是，該中性(未帶電荷)金屬化合物可係液體、或係在低於其分解溫度之溫度下熔化或在合適的溶劑中具有高溶解度之固體。

【0042】 該金屬前驅物包含該中性(未帶電荷)金屬化合物，或該中性(未帶電荷)金屬化合物與該溶劑。

【0043】 為了促進將該金屬前驅物運送進該在表面上的表面形貌中，其應該呈低黏度液體或溶液形式。

【0044】 若該中性(未帶電荷)金屬化合物在周溫下係固體或黏液體時，其可合宜地以在合適溶劑中的溶液供應。此液體在周溫下的黏度應該在0.5 cP至20 cP間，較佳為在1 cP至10 cP間及最佳為在2 cP至5 cP間。

【0045】 合適於該中性(未帶電荷)金屬前驅物的金屬包括過渡金屬系列之全部元素，特別是Fe、Co、Ni、Ru、Ir、Rh、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Os及其組合。

【0046】 合適的配位基包括但不限於：一氧化碳(CO)、氧化氮(NO)、氮(N₂)、乙炔(C₂H₂)、乙烯(C₂H₄)、二烯、三烯、四烯、環狀二烯；有機異腈RNC，其中R=C₁至C₁₂線性分枝的烴基或鹵碳基；有機腈RCN，其中R=C₁至C₁₂烴基或鹵碳基；有機膦PR'₃，其中R'=H、Cl、F、Br、或C₁至C₁₂烴基或鹵碳基；胺NRaRbRc，其中Ra、Rb及Rc可各自獨立地選自於H、或C₁至C₁₂烴基或鹵碳基，其中它們可彼此連接；具有通式R*OR**的有機醚，其中R*及R**可各自獨立地選自於C₁至C₁₂烴基或鹵碳基及可彼此連接；及具有通式R¹CCR²的終端或中間炔，其中R¹及R²可各自獨立地選自於H、C₁至C₁₂線性、分枝、環狀或芳香族鹵碳基或烴基、甲矽基或有機甲矽基(例如，Si(CH₃)₃、SiCl₃)、錫烷基或有機錫烷基。

【0047】 該終端或中間炔的實施例包括但不限於丙炔、1-丁炔、3-甲基-1-丁炔、3,3-二甲基-1-丁炔、1-戊炔、1-己炔、1-癸炔、環己基乙炔、苯乙炔、2-丁炔、3-己炔、4,4-二甲基-2-戊炔、5,5-二甲基-3-己炔、2,2,5,5-四甲基-3-己炔、三甲基甲矽基乙炔、苯基乙炔、二苯基乙炔、三氯甲矽基乙炔、三氟甲基乙炔、環己基乙炔、三甲基錫烷基乙炔。

【0048】 該有機膦的實施例包括但不限於膦(PH₃)、三氯化磷(PCl₃)、三氟化磷(PF₃)、三甲膦(P(CH₃)₃)、三乙膦(P(C₂H₅)₃)、三丁膦(P(C₄H₉)₃)、三苯膦(P(C₆H₅)₃)、三(甲苯基)膦(P(C₇H₇)₃)、二甲基膦基乙烷((CH₃)₂PCH₂CH₂P(CH₃)₂)、二苯基膦基乙烷((C₆H₅)₂PCH₂CH₂P(C₆H₅)₂)。

【0049】 該有機異腈的實施例包括但不限於甲基異腈(CH_3NC)、乙基異腈($\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}$)、三級丁基異腈($(\text{CH}_3)_3\text{CNC}$)、苯基異腈($\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$)、甲苯基異腈($\text{C}_7\text{H}_7\text{NC}$)、三氟甲基異腈(F_3CNC)。

【0050】 該胺的實施例包括但不限於氨(NH_3)、三甲胺($(\text{CH}_3)_3\text{N}$)、吡啶、乙二胺、吡啶。

【0051】 該醚的實施例包括但不限於二甲基醚(CH_3OCH_3)、二乙基醚($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)、甲基三級丁基醚($\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$)、四氫呋喃、呋喃、乙二醇二甲基醚($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)、二甘醇二甲基醚($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)。

【0052】 該有機腈的實施例包括但不限於乙腈(CH_3CN)、丙腈($\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$)、苯甲腈($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$)及丙烯腈($\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$)。

該中性(未帶電荷)金屬前驅物的實施例包括但不限於 $\text{R}^1\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ，其中 R^1 係線性或分枝 C_2 至 C_{10} 炔、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷氧基炔、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 有機胺基炔，諸如(三級丁基乙炔)六羰基二鈷 $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3]$ ； $\text{R}^1\text{CoFe}(\text{CO})_7$ ，其中 R^1 係線性或分枝 C_2 至 C_{10} 炔、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷氧基炔、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 有機胺基炔； $\text{R}^2\text{CCo}_3(\text{CO})_9$ ，其中 R^2 係選自於由下列所組成之群：氫、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷基、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷氧基、 Cl 、 Br 、 COOH 、 COOMe 、 COOEt ； $\text{R}^2\text{CCo}_2\text{Mn}(\text{CO})_{10}$ ，其中 R^2 係選自於由下列所組成之群：氫、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷基、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷氧基、 Cl 、 Br 、 COOH 、 COOMe 、 COOEt ； $\text{R}^3\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ，其中 R^3 係選自於線性或分枝 C_1 至 C_{10} 亞烯基； $\text{R}^4\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}$ ，其中 R^4 係選自於二取代的炔($\text{R}\#\text{CCR}\#\#$)，其中 $\text{R}\#$ 及 $\text{R}\#\#$ 可各自獨立地選自於 C_1 至 C_{12} 線性、分枝、環狀或芳香族鹵碳基或烴基、甲矽基或有機甲矽基(例如， $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 SiCl_3)、錫烷基或有機錫烷基、及其組合。

【0053】 更特別的是，該中性(未帶電荷)金屬前驅物的實施例包括但不限於六羰基三級丁基乙炔二鈷 $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3]$ 、(1-癸炔)十二羰基四鈷

($\text{Co}_4(\text{CO})_{12}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}\equiv\text{CH})$)、(1,6-庚二炔)十二羰基四鈷、(2,2,6-三甲基-3-庚炔)六羰基二鈷、(2,2-二甲基-3-辛炔)六羰基二鈷(CCTNBA)、(2,2-二甲基-3-癸炔)六羰基二鈷、(2,2-二甲基-3-庚炔)六羰基二鈷、(三級丁基甲基乙炔)六羰基二鈷(CCTMA)、十二羰基三鈦、(乙基苯)(1,3-丁二烯)鈦、(異丙基-4-甲基-苯)(1,3-丁二烯)鈦、1,3,5-環庚三烯二羰基鈦、1,3-環己二烯三羰基鈦、2,3-二甲基-1,3-丁二烯三羰基鈦、2,4-己二烯三羰基鈦、1,3-戊二烯三羰基鈦、(苯)(1,3-丁二烯)鈦、(苯)(2,3-二甲基-1,3-丁二烯)鈦、 $\text{Co}_2\text{Ru}(\text{CO})_{11}$ 、 $\text{HCoRu}_3(\text{CO})_{13}$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3)_3$ 、雙(苯)鉻、雙(環辛二烯)鎳、雙(三三級丁基膦)鉑及雙(三三級丁基膦)鈾。

【0054】 如上所述之某些前驅物可溶解在合適的溶劑中，以便讓其以低黏度液體提供。

【0055】 合適的溶劑包括但不限於飽和線性、分枝及環狀烴。

【0056】 合適的溶劑包括但不限於正己烷、正戊烷、己烷異構物、辛烷、異辛烷、癸烷、十二烷、庚烷、環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷、萘烷；芳香族溶劑，諸如苯、甲苯、二甲苯(單一異構物或異構物的混合物)、均三甲苯、鄰-二氯苯、硝基苯；腈類，諸如乙腈、丙腈或苯甲腈；醚類，諸如四氫呋喃、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、四氫吡喃、甲基四氫呋喃、丁基四氫呋喃、對-二氧六環；胺類，諸如三乙胺、吡啶、吡咯、吡咯烷、嗎福啉；醯胺類，諸如N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮、N-環己基吡咯烷酮；具有下式的胺基醚： $\text{R}^4\text{R}^5\text{NR}^6\text{OR}^7\text{NR}^8\text{R}^9$ 、 $\text{R}^4\text{OR}^6\text{NR}^8\text{R}^9$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}^4$ 、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{NR}^6\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ 、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{NR}^6\text{OR}^7\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}^4\text{OR}^6\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ，其中 R^{4-9} 各自獨立地選自於由線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷基及其混合物所組成之群。

【0057】 該純淨前驅物液體或該前驅物於溶劑中之溶液可藉由在技藝中已知的方法施加至一具有表面形貌的構形之基材，其中該方法包括噴灑塗佈法、輥塗法、刮刀壓延(刮漿板)法、旋轉塗佈法、在表面上池化法、過飽合蒸氣凝結法、噴墨印刷法、簾幕塗佈法、浸沾塗佈法或其類似方法。

【0058】 為了達成高品質膜，可在經控制與週圍空氣比較具有減少的氧或濕氣含量之環境下將該液體施加至該基材。為了使此方法可能，可將本發明之含金屬元素液體裝盛在密封器皿或容器中，諸如在US 2002108670 A1中所揭示者般，其內容係以參考之方式併入本文。

【0059】 該容器可使用有閥的閉合構造及可密封的排放口連接來連接至在技藝中已知的沈積設備。為了方便，可將該排放口連接連接至該在液體表面下延伸的浸沾管，以便可使用壓力差將該液體輸送至該基材。

【0060】 最佳的是，該容器可由高純度材料建構，包括不銹鋼、玻璃、熔融石英、聚四氟乙烯、PFA®、FEP®、Tefzel®及其類似材料。該容器可由一或多個閥密封。該容器之頂端空間較佳為裝填合適的氣體，諸如氮、氬、氦或一氧化碳。可將一或多個閥連接至該在液體表面下延伸的浸沾管，及該一或多個閥可與頂端空間氣體呈流體連通。

【0061】 施加至該表面的液體由於毛細作用被拉進在表面上之細微表面形貌中。因此，為了裝填該細微表面形貌構形，在此液體與被塗佈的表面間之接觸角需要係 $\leq 90^\circ$ ，及較佳為 $\leq 45^\circ$ 及最佳為 $\leq 30^\circ$ 。

【0062】 接觸角係測量一表面或材料之可濕性的常見方法之一。潤溼指為沈積在基材上的液體如何鋪開或液體與基材形成邊界面的能力之研究。該潤溼係藉由測量該液體與該基材接觸時所形成之接觸角決定。潤溼趨勢愈大，接觸角或表面張力愈小。潤溼液體係一種與固體形成小於 90° 的接觸角之液體，然而，非潤溼液體與固體產生在 90 至 180° 間之接觸角。

【0063】 為了讓此裝填以合理的速率發生，該液體於周溫下之黏度應該在0.5 cP至20 cP間，較佳為在1 cP至10 cP間及最佳為在2 cP至5 cP間。

【0064】 在下一個步驟中，對該液體前驅物施加一能量以造成安定化該金屬的中性配位基解離。當這些配位基解離時，金屬離子將開始聚結而形成小團聚物或簇。當該選擇性溶劑蒸發及更多配位基解離時，這些團聚物繼續生長及集結。當這些金屬簇生長時，它們變成奈米等級粒子(奈米粒子)。當該溶劑及未反應的零價金屬-有機液體蒸發時，該等奈米粒子將集結在該表面形貌之凹陷中。然後，形成一導電膜。

【0065】 該導電膜應該在周溫下具有導電度小於或等於($\leq$)約 1×10^{-4} 歐姆公分。對100埃厚膜來說，此與小於約100歐姆/平方之經測量的薄片電阻相應。

【0066】 該導電沈積物之電阻率可藉由對該沈積的材料施加能量而改良。該能量最合宜地藉由下列方式施加：使用可見光、或紅外光、或紫外光或這些輻射來源之組合；透過使用經加熱的氣體流之對流；或藉由上面放置有該基材而來自經電阻或流體加熱的承熱器或來自經誘導加熱的承熱器之傳導來進行外部加熱。

【0067】 其它能量來源亦可對此方法有用，包括電子束、離子束、遠程氬電漿；直接氬、氦或氫電漿；真空及超音波。

【0068】 該導電膜可進一步接受沈積後退火處理。

【0069】 該沈積後退火處理可如下進行：在還原大氣氛中，包括但不限於氫、氨、乙硼烷、矽烷；於溫度係或大於($\geq$)300°C下，例如，300°C至700°C；退火時間($\geq$)5分鐘或更久，例如，5至60分鐘。

【0070】 該還原大氣氛可係純還原氣體，或還原氣體與惰性氣體諸如氬或氫之混合物。該還原大氣氛的壓力可係或大於($\geq$)10托耳，例如，在10托耳至760

托耳之範圍；及該還原氣體的流速可係或大於($\geq$)100 sccm，例如，在100-1000 sccm之範圍。

【0071】 在另一個態樣中，本發明亦關於一種使用該金屬前驅物的器皿或容器，其中該金屬前驅物包含至少一種中性(未帶電荷)金屬前驅物，或至少一種中性(未帶電荷)金屬前驅物與一溶劑。

【0072】 可使用於本文中所描述出的方法在一基材之至少一部分上沈積一導電膜。合適的半導體基材實施例包括但不限於：矽、 SiO_2 、 Si_3N_4 、OSG、FSG、碳化矽、氫化的氧碳化矽、氫化的氧氮化矽、碳氧氮化矽、氫化的碳氧氮化矽、抗反射塗層、光阻、鍍、含鍍、含硼、Ga/As、可撓基材、有機聚合物、多孔有機及無機材料；金屬，諸如銅及鋁；金屬矽化物，諸如矽化鈦、矽化鎢、矽化鉬、矽化鎳、矽化鈷；及擴散障壁層，諸如但不限於，鈷、TiN、Ti(C)N、TaN、Ta(C)N、Ta、W或WN。

實施例

實施例1

【0073】 該矽晶圓具有一摻雜碳的氧化矽表面層，在其中已經蝕刻出20奈米寬及200奈米深之溝渠。

【0074】 在惰性條件下，於乾燥無氧的氮環境中，將該矽晶圓置於密封艙的平台上。

【0075】 將作為前驅物的六羰基三級丁基乙炔二鈷($\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$)液體放置在該矽晶圓上。

【0076】 首先，降低艙壓，以便可移除任何被捕捉在溝渠中的 N_2 及液體可藉由毛細作用流入該溝渠中。

【0077】 然後，藉由加入氮氣來增加壓力，然後逐漸增加平台溫度。

【0078】 當該液體開始分解出三級丁基乙炔蒸氣時，CO氣體將被釋放出，該前驅物分子將開始寡聚化。該液體的體積縮小及存在於該溝渠的頂端上之液體被拉入溝渠中。當凝結繼續時，可形成固體奈米粒子且緊緊堆積在該溝渠中。

【0079】 當該溫度達到400°C時，大部分CO及三級丁基乙炔配位基將被釋放進蒸氣相中而在溝渠內留下大部分的導電Co金屬沈積物。

【0080】 進一步選擇性與H₂氣體或可在此點使用電漿或電子束來退火該沈積的材料，以增加該金屬的導電度。

【0081】 然後，可進行習知的加工來移除過負載(在上表面上的過量Co)，諸如藉由化學機械平坦化(CMP)。

【0082】 若該溝渠未被完全裝填，可重覆該沈積方法一或多次直到該溝渠完全由導電鈷金屬裝填。

實施例2

【0083】 該矽晶圓具有一摻雜碳的氧化矽表面層，在其中已經蝕刻有20奈米寬及200奈米深的溝渠。

【0084】 在惰性條件下，於乾燥無氧的氮環境中，將該矽晶圓置於密封艙的平台上。

【0085】 將作為前驅物且與約10重量百分比的乾正辛烷結合之六羰基三級丁基乙炔二鈷(Co₂(CO)₆HC≡CC(CH₃)₃)液體放置在該矽晶圓上。

【0086】 首先，降低艙壓，以便可移除被捕捉在該溝渠中的任何N₂及液體可藉由毛細作用流入該溝渠中。

【0087】 然後，藉由加入氮氣來增加壓力，然後逐漸增加平台溫度。

【0088】 當該液體開始分解出三級丁基乙炔蒸氣時，CO氣體將被釋放出，該前驅物分子將開始寡聚化。該液體的體積縮小及存在於該溝渠的頂端上之液體被拉入溝渠中。當凝結繼續時，可形成固體奈米粒子且緊緊堆積在該溝渠中。

【0089】 當該溫度達到400°C時，大部分CO及三級丁基乙炔配位基將被釋放進蒸氣相中而在該溝渠內留下大部分的導電Co金屬沈積物。

【0090】 進一步選擇性與H₂氣體或可在此點使用電漿或電子束來退火該沈積的材料，以增加該金屬的導電度。

【0091】 然後，可進行習知的加工來移除過負載(在上表面上的過量Co)，諸如藉由化學機械平坦化(CMP)。

【0092】 若該溝渠未完全被裝填時，可重覆該沈積方法一或多次直到該溝渠完全被該導電鈷金屬裝填。

實施例3

(1-癸炔)十二羰基四鈷(Co₄(CO)₁₂(C₈H₁₇C≡CH))之合成

【0093】 於氮氣箱中，將十二羰基四鈷(500毫克，0.87毫莫耳)放在25立方公分的Schlenk燒瓶中。將10毫升四氫呋喃加入該燒瓶。

【0094】 在攪拌後，十二羰基四鈷溶解而產生暗色溶液。將1-癸炔(550毫克，4.0毫莫耳)加入至該溶液。

【0095】 在室溫下攪拌該溶液2天。在此期間，該溶液的顏色變成暗紅色。

【0096】 在真空下移除揮發物，以產生一高黏性黑色液體。

實施例4

(1-癸炔)十二羰基四鈷之熱分解

【0097】 在氮氣箱中，將(1-癸炔)十二羰基四鈷樣品放置在平底鍋上及轉移至熱解重量分析器(TGA)。

【0098】 使用TGA，以10°C/分鐘，讓樣品溫度跳躍至400°C，同時監視樣品重量。總共遺失初始重量的76%，留下24%殘餘物(圖1)。在該(1-癸炔)十二羰基四鈷化合物中，鈷構成該質量的約33 %及配位基構成約67%。因此，初始存在於該混合物中的鈷多數被保留在平底鍋表面上。

實施例5

作為前驅物的 $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3)_3$ 之合成

【0099】 在氮氣箱中，將來自Colonial metals Inc.的 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (0.5克，0.78毫莫耳)及來自Strem Chemicals的 $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ (1克，2.56毫莫耳)充入250毫升燒瓶中。然後，將該燒瓶移出氮氣箱及接附至Schlenk線(在 N_2 下)。

【0100】 在 N_2 吹掃及攪拌下，以注射器將來自Sigma-Aldrich的無水己烷(100毫升)加入該燒瓶。在迴流下，於68-70°C下加熱該燒瓶二小時。在二小時後，將該反應冷卻至周溫。在真空中，於周溫下抽掉全部溶劑。藉由3x10毫升的冷己烷清洗該產物。在真空下乾燥最後產物。然後，獲得0.55克的淡紅色油，產率85%。

實施例6

【0101】 將十二羰基三鈳與20%乾正辛烷之混合物放置在一具有摻雜碳的氧化矽表面層之矽晶圓上，其中已經於該表面層上蝕刻出20奈米寬及200奈米深的溝渠。在惰性條件下，於乾燥無氧的氮環境中，將該晶圓密封在艙中。降低艙壓，以便可移除被捕捉在該溝渠中之任何 N_2 及液體可藉由毛細作用流入該溝渠中，同時溶劑開始蒸發。然後，藉由加入氮氣來增加壓力，然後逐漸增加

放置該晶圓的平台溫度。當該液體開始分解時，癸炔蒸氣及CO氣體將被釋放出及該前驅物分子將開始寡聚化。該液體的體積縮小及存在於該溝渠的頂端上之液體被拉入該溝渠中。當凝結繼續時，可形成固體奈米粒子且緊緊堆積在該溝渠中。當該溫度達到400°C時，大部分CO配位基將被釋放進蒸氣相中而在該溝渠內留下大部分的導電鈦金屬沈積物。進一步選擇性與H₂或O₂氣體熱退火該沈積的材料或可在此點使用電漿或電子束，以增加該金屬的導電度。然後，可進行習知的加工來移除過負載(在上表面上的過量Ru)，諸如藉由化學機械平坦化(CMP)。若該溝渠未被完全裝填時，可重覆此方法一或多次直到該溝渠完全裝填導電鈦或不同金屬。

實施例7

【0102】 將與約10重量百分比乾正辛烷結合的(1,6-庚二炔)十二羰基四鈷放置在一具有摻雜碳的氧化矽表面層之矽晶圓上，其中已經於該表面層上蝕刻出20奈米寬及200奈米深的溝渠。在該腔中，於惰性條件下，在乾燥無氧的氮環境中密封該晶圓。降低腔壓，以便可移除被捕捉在該溝渠中之任何N₂及液體可藉由毛細作用流入該溝渠中，同時該溶劑開始蒸發。然後，藉由加入氮氣來增加壓力，然後逐漸增加放置該晶圓的平台溫度。當該液體開始分解時，將釋放出1,6-庚二炔蒸氣及CO氣體及該前驅物分子將開始寡聚化。該液體的體積縮小及存在於該溝渠的頂端上之液體被拉進該溝渠中。當凝結繼續時，可形成固體奈米粒子及緊緊堆積在該溝渠中。當該溫度達到400°C時，大部分CO及1,6-庚二炔配位基將被釋放進蒸氣相中而在該溝渠內留下大部分的導電Co金屬沈積物。進一步選擇性與H₂氣體或可在此點使用電漿或電子束來退火該沈積的材料，以增加該金屬的導電度。然後，可進行習知的加工來移除過負載(在上表面上的過

量Co)，諸如藉由化學機械平坦化(CMP)。若該溝渠未完全被裝填時，可重覆此方法一或多次直到該溝渠完全由導電鈷金屬裝填。

實施例8

2,2-二甲基-3-辛炔(三級丁基正丁基乙炔)之合成

【0103】 在氮氣箱中，藉由將三級丁基乙炔(32.8克，0.4莫耳)與500毫升無水THF放置於1000毫升圓底燒瓶中來製備三級丁基乙炔(3,3-二甲基-1-丁炔)溶液。對500毫升添加漏斗加入150毫升在己烷類中的2.5 M正丁基鋰(0.375莫耳)。自氮氣箱中移出該燒瓶及添加漏斗，並在抽風櫃中組合。將三級丁基乙炔溶液冷卻至0°C。伴隨著攪拌，在30分鐘內將正丁基鋰溶液逐滴加入至該三級丁基乙炔溶液。在完成加入後，允許該無色溶液於二小時內伴隨著攪拌加熱至周溫。對500毫升添加漏斗加入1-碘丁烷(64.4克，0.35莫耳)及100毫升無水THF。伴隨著攪拌，在30分鐘內將此溶液逐滴加入至該三級丁基炔化鋰溶液。在周溫下攪拌該溶液3天。小樣品的GC-MS分析顯示出完全轉換成產物。以100毫升去離子水萃取該溶液二次。以200毫升己烷來萃取該水洗滌物及結合此萃取物與THF/己烷溶液。讓該有機溶液在硫酸鎂上乾燥30分鐘。在此期間，該無色溶液變成淡黃色。在減壓(~10托耳)下蒸餾該結合的有機溶液，同時將再沸器保持在20°C下，凝結器在0°C下及收集燒瓶在-78°C下。在移除溶劑後，安裝另一個收集燒瓶及蒸餾殘餘揮發物，同時將再沸器保持在25°C下，凝結器在0°C下及收集燒瓶在-78°C下。在第二次蒸餾期間的壓力係~2托耳。當已經轉移出全部揮發物時，允許將收集燒瓶加熱至周溫。使用GC-MS來分析該無色液體，此證實存在有高純度產物(純度>99%，42.2克，產率87%)。

【0104】 2,2-二甲基-3-辛炔之¹H NMR分析提供下列化學位移：2.03(t，2H)；1.33(m，4H)；1.19(s，9H)；0.80(t，3H)。

實施例9

(2,2-二甲基-3-辛炔)六羰基二鈷(羰基三級丁基正丁基乙炔鈷，CCTNBA)之合成

【0105】 在換氣抽風櫃中，於30分鐘內，將2,2-二甲基-3-辛炔(21.5克，0.15莫耳)在己烷類(100毫升)中的溶液加入至 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (47.5克，0.14莫耳)在己烷類(700毫升)中之溶液。觀察在加入2,2-二甲基-3-辛炔溶液後之CO可見光演化。在周溫下攪拌四小時之進程中，所產生的暗棕色溶液轉為暗紅棕色。使用真空蒸餾來移除己烷類，同時將再沸器保持在 25°C (凝結器溫度 -5°C ；收集燒瓶溫度 -78°C)下，以產生暗紅色液體與暗色固體。使用中性活性氧化鋁來裝填8英吋色層分析管柱(直徑~3英吋)，使用純己烷類作為沖提液。將該粗產物材料放置在管柱上及使用己烷類沖提。棕色帶與己烷類在管柱中快速向下移動。暗紫色材料保留在管柱的頂端2-3”中。在Schlenk線(~700毫托耳)上收集及排出淡紅棕色帶，產生40.0克暗紅色液體。

【0106】 CCTNBA的 ^1H NMR分析顯示出高純度(NMR分析，99.6%)。化學位移(d_8 -甲苯)：2.66(t，2H)、1.60(m，2H)、1.29(m，2H)、1.17(s，9H)、0.86(t，3H)。

實施例10

使用CCTNBA形成含鈷膜

【0107】 在氮氣箱中，藉由將250毫克CCTNBA及1克己烷類/甲苯稱進二個25毫升玻璃瓶中來製備~20重量%的CCTNBA在己烷類及甲苯中之溶液。

【0108】 將尺寸大約1”x1”的熱 SiO_2 及矽晶圓試樣拿進氮氣箱中。將每種型式的二個試樣放置在玻璃蒸發碟中。

【0109】 使用在己烷類中的CCTNBA溶液或在甲苯中的CCTNBA溶液，將該等溶液逐滴加入至試樣表面，以薄膜覆蓋該等試樣。

【0110】 該等溶液的潤溼性質稍微不同。具有己烷類的溶液花約5-6滴來覆蓋整個試樣表面。具有甲苯的溶液花8-9滴來覆蓋整個試樣表面。

【0111】 對二組溶液來說，其基本上皆可覆蓋該試樣的整個表面積而沒有任何溶液溢出該試樣的邊緣。

【0112】 於氮氣箱中，讓該含有~20重量%的CCTNBA溶液之試樣保持在室溫下。於此期間，己烷類溶液蒸發全部。但是，甲苯溶液僅有部分蒸發。

【0113】 將包括試樣的玻璃碟小心放置在加熱板上。將該加熱板升溫至80℃。在數分鐘後顯示出甲苯已經蒸發及CCTNBA仍然存在於該試樣表面上。在5分鐘後，自該加熱板移出該碟。

【0114】 將該加熱板的溫度增加至370℃。當該加熱板表面係在370℃處安定時，將該包括試樣之碟放置回加熱板上。將尺寸稍微較大的第二蒸發碟放置在該包括試樣的碟之頂端上(作用為蓋子)。在約30秒後，觀察到小量棕色蒸氣自該試樣表面升起。蒸氣凝結在該包括試樣的碟之邊及該作用為蓋子的較大碟之部分上。在370℃下加熱該試樣15分鐘。在370℃下數分鐘內，該試樣表面大部分係閃亮銀色與某些隱約的灰色區域。終止該加熱板加熱，允許該玻璃碟冷卻至周溫。該含導電鈷膜係沈積在該試樣上。實施例係顯示在圖2中。

【0115】 自該碟移出該試樣用於分析。

【0116】 使用X射線螢光(XRF)來測量膜厚度。使用四點探針來測量膜薄片電阻。在膜沈積後測量該薄片電阻。結果係顯示在表1中。

【0117】 然後，將該試樣放置在含氫環境的艙中用於退火。該沈積後退火處理之條件為：氮氣流450 sccm、氫氣流50 sccm、溫度400℃、艙壓50托耳、退火時間30分鐘。

【0118】 在退火後，再次使用四點探針來測量該膜薄片 電阻。結果係顯示在表1中。

【0119】 表1顯示出退火在所沈積的鈷膜之電阻率上的效應。該退火製程會降低該含鈷膜的電阻率。

表1

晶圓 表面	溶劑	膜厚度 (埃)	在H ₂ 退火前之薄片電 阻(歐姆/平方)	在H ₂ 退火後之薄片電 阻(歐姆/平方)
SiO ₂	己烷類	196	1300	1090
SiO ₂	甲苯	515	2420	2160
SiO ₂	己烷類	236	6790	4700
SiO ₂	甲苯	260	1220	218
Si	己烷類	690	154	9
Si	甲苯	618	476	189
Si	己烷類	197	不導電	197
Si	甲苯	668	494	33

【0120】 在二氧化矽及矽二者表面上沈積膜。如所沈積的大部分膜包括鈷及具導電性，如藉由四點探針測量設備來測量。於此顯露出在鈷膜中有雜質諸如碳，其產生高薄片電阻。降低雜質程度的方法之一有在還原大氣氛諸如氫及氮之混合物下退火該鈷膜。

【0121】 在表1中的結果闡明可降低本發明之膜的電阻率。所產生的膜可使用在半導體裝置中來產生導電層或導電構形，諸如導線或通道。

【0122】 雖然上述已經與較佳具體實例連結描述出本發明的原理，要明確了解的是，此說明僅藉由實施例製得及不作為本發明的範圍之限制。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種將導電金屬膜沈積到一基材上之方法，其包含：

a.提供一具有包括表面形貌構形的表面之基材；

b.提供一包含中性(未帶電荷)金屬化合物的液體金屬前驅物，其中該化合物具有零價狀態的金屬及至少二個不同中性安定化配位基；

其中

該金屬係選自於由下列所組成之群：Fe、Co、Ni、Ru、Ir、Rh、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Os及其組合；

該至少二個不同中性安定化配位基的每一個係選自於由下列所組成之群：

一氧化碳(CO)、氧化氮(NO)、氮(N₂)、乙炔(C₂H₂)、乙烯(C₂H₄)、C₄-C₁₈二烯或C₄-C₁₈環狀二烯、C₆-C₁₈三烯、C₈-C₁₈四烯；有機物RNC，其中R係選自於由C₁至C₁₂線性或分枝的烴基或鹵碳基所組成之群；有機腈RCN，其中R係選自於由C₁至C₁₂烴基或鹵碳基所組成之群；有機膦PR'₃，其中R'係選自於由下列所組成之群：H、Cl、F、Br、及C₁至C₁₂烴基或鹵碳基；胺NRaRbRc，其中Ra、Rb及Rc可彼此連接及各者各自獨立地選自於H或C₁至C₁₂烴基或鹵碳基；有機醚R*OR**，其中R*及R**可彼此連接及各者各自獨立地選自於C₁至C₁₂烴基或鹵碳基；及具有通式R¹CCR²的終端或中間炔，其中R¹及R²可各自獨立地選自於由下列所組成之群：H、C₁至C₁₂線性、分枝、環狀或芳香族鹵碳基或烴基、甲矽基或有機甲矽基、錫烷基或有機錫烷基、及其組合；

該中性(未帶電荷)金屬化合物係一在周溫下可溶於選自於由飽和線性、分枝及環狀烴所組成之群的溶劑之液體或固體；或係一在低於其分解溫度的溫度下融化之固體；及

該液體金屬前驅物在周溫下具有黏度於0.5 cP至20 cP間；及

c.將該液體金屬前驅物施加至該表面，以便將該導電金屬膜沈積到該基材上。

【第2項】 如請求項1之方法，其中該中性(未帶電荷)金屬化合物係選自於由下列所組成之群：

a. $R^1Co_2(CO)_6$ ，其中 R^1 係線性或分枝 C_2 至 C_{10} 炔、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷氧基炔、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 有機胺基炔，諸如(三級丁基乙炔)六羰基二鈷 $[Co_2(CO)_6HC\equiv CC(CH_3)_3]$ ；

b. $R^1CoFe(CO)_7$ ，其中 R^1 係線性或分枝 C_2 至 C_{10} 炔、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷氧基炔、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 有機胺基炔；

c. $R^2CCo_3(CO)_9$ ，其中 R^2 係選自於由下列所組成之群：氫、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷基、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷氧基、Cl、Br、COOH、COOMe、COOEt；

d. $R^2CCo_2Mn(CO)_{10}$ ，其中 R^2 係選自於由下列所組成之群：氫、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷基、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷氧基、Cl、Br、COOH、COOMe、COOEt；

e. $R^3Co_4(CO)_{12}$ ，其中 R^3 係選自於線性或分枝 C_1 至 C_{10} 亞烯基；及

f. $R^4Ru_3(CO)_{11}$ ，其中 R^4 係選自於由二取代的炔($R\#CCR\#\#$)所組成之群，其中 $R\#$ 及 $R\#\#$ 各自獨立地選自於由下列所組成之群： C_1 至 C_{12} 線性、分枝、環狀或芳香族鹵碳基或烴基、甲矽基或有機甲矽基、錫烷基或有機錫烷基、及其組合。

【第3項】 如請求項1之方法，其中該中性(未帶電荷)金屬化合物係選自於由下列所組成之群：六羰基三級丁基乙炔二鈷 $[Co_2(CO)_6HC\equiv CC(CH_3)_3]$ 、(1-癸炔)十二羰基四鈷($Co_4(CO)_{12}(C_8H_{17}C\equiv CH)$)、(1,6-庚二炔)十二羰基四鈷、(2,2,6-三甲基-3-庚炔)六羰基二鈷、(2,2-二甲基-3-辛炔)六羰基二鈷、(2,2-二甲基-3-癸炔)六羰基二鈷(CCTNBA)、(2,2-二甲基-3-庚炔)六羰基二鈷、(三級丁基甲基乙炔)六羰基二鈷(CCTMA)、十二羰基三鈳、(乙基苯)(1,3-丁二烯)鈳、(異丙基-4-甲基-苯)(1,3-丁二烯)鈳、1,3,5-環庚三烯二羰基鈳、1,3-環己二烯三羰基鈳、2,3-二甲

基-1,3-丁二烯三羰基釕、2,4-己二烯三羰基釕、1,3-戊二烯三羰基釕、(苯)(1,3-丁二烯)釕、(苯)(2,3-二甲基-1,3-丁二烯)釕、 $\text{Co}_2\text{Ru}(\text{CO})_{11}$ 、 $\text{HCoRu}_3(\text{CO})_{13}$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3)_3$ 、及其組合。

【第4項】 如請求項1之方法，其中該溶劑係選自於由下列所組成之群：正己烷、正戊烷、己烷異構物、辛烷、異辛烷、癸烷、十二烷、庚烷、環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷、萘烷；選自於由下列所組成之群的芳香族溶劑：苯、甲苯、二甲苯(單一異構物或異構物的混合物)、均三甲苯、鄰-二氯苯、硝基苯；選自於由下列所組成之群的腈：乙腈、丙腈或苯甲腈；選自於由下列所組成之群的醚：四氫呋喃、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、四氫吡喃、甲基四氫呋喃、丁基四氫呋喃、對-二氧六環；選自於由下列所組成之群的胺：三乙胺、吡啶、吡啶、吡咯啶、嗎福啉；選自於包含下列之群的醯胺：N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮、N-環己基吡咯烷酮；具有下式的胺基醚： $\text{R}^4\text{R}^5\text{NR}^6\text{OR}^7\text{NR}^8\text{R}^9$ 、 $\text{R}^4\text{OR}^6\text{NR}^8\text{R}^9$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}^4$ 、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{NR}^6\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ 、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{NR}^6\text{OR}^7\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}^4\text{OR}^6\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ，其中 R^{4-9} 各自獨立地選自於由線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷基所組成之群；及其組合。

【第5項】 如請求項1之方法，其中

該中性(未帶電荷)金屬化合物係選自於由下列所組成之群：六羰基三級丁基乙炔二鈷 $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3]$ 、(1-癸炔)十二羰基四鈷 $(\text{Co}_4(\text{CO})_{12}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}\equiv\text{CH}))$ 、(1,6-庚二炔)十二羰基四鈷、(2,2,6-三甲基-3-庚炔)六羰基二鈷、(2,2-二甲基-3-辛炔)六羰基二鈷(CCTNBA)及 $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3)_3$ ；及

該溶劑係選自於由下列所組成之群：四氫呋喃、辛烷、己烷、甲苯。

【第6項】 如請求項1之方法，其中該液體金屬前驅物係施加至該表面而具有在該液體金屬前驅物與表面間之接觸角係 $\leq 90^\circ$ 。

【第7項】 如請求項1之方法，其中該液體金屬前驅物在周溫下具有黏度於1 cP至10 cP間及係施加至該表面而具有在該液體金屬前驅物與表面間之接觸角係 $<45^{\circ}$ 。

【第8項】 如請求項1之方法，進一步包含對該液體金屬前驅物施加一能量以解離出至少一個中性安定化配位基，其中該能量係選自於由下列所組成之群：可見光、紅外光或紫外光；經加熱的氣體流；來自經電阻或流體加熱的承熱器、經誘導加熱的承熱器之傳導；電子束、離子束、遠程氬電漿；直接氬、氦或氬電漿；真空、超音波及其組合。

【第9項】 如請求項1之方法，進一步包含在使用選自於由下列所組成之群的還原氣體之還原大氣氛下，施加沈積後退火處理一段多於5分鐘的退火時間：氬、氦、乙硼烷、矽烷及其組合；

其中該還原大氣氛選擇性進一步包含氬、氦或氬與氬之組合的惰性氣體，及該還原大氣氛係在溫度等於或大於 300°C 下，及該還原氣體係以或大於($\geq$)100 sccm流動。

【第10項】 一種用以將導電金屬膜沈積到一基材上之系統，其包含：

a.一具有包括表面形貌構形的表面之基材；

b.一包含中性(未帶電荷)金屬化合物的液體金屬前驅物，其中該化合物具有呈零價狀態的金屬及至少二個不同中性安定化配位基；

其中

該金屬係選自於由下列所組成之群：Fe、Co、Ni、Ru、Ir、Rh、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Os及其組合；

該至少二個不同中性安定化配位基的每一個係選自於由下列所組成之群：

一氧化碳(CO)、氧化氮(NO)、氮(N_2)、乙炔(C_2H_2)、乙烯(C_2H_4)、 C_4 - C_{18} 二烯或 C_4 - C_{18} 環狀二烯、 C_6 - C_{18} 三烯、 C_8 - C_{18} 四烯；有機異腈RNC，其中R係選自

於由C₁至C₁₂線性或分枝的烴基或鹵碳基所組成之群；有機腈RCN，其中R係選自於由C₁至C₁₂烴基或鹵碳基所組成之群；有機膦PR'₃，其中R'係選自於由下列所組成之群：H、Cl、F、Br、及C₁至C₁₂烴基或鹵碳基；胺NRaRbRc，其中Ra、Rb及Rc可彼此連接及各者各自獨立地選自於H或C₁至C₁₂烴基或鹵碳基；有機醚R*OR**，其中R*及R**可彼此連接及各者各自獨立地選自於C₁至C₁₂烴基或鹵碳基；及具有通式R¹CCR²的終端或中間炔，其中R¹及R²可各自獨立地選自於由下列所組成之群：H、C₁至C₁₂線性、分枝、環狀或芳香族鹵碳基或烴基、甲矽基或有機甲矽基、錫烷基或有機錫烷基、及其組合；

該中性(未帶電荷)金屬化合物係一在周溫下可溶於選自於由飽和線性、分枝及環狀烴所組成之群的溶劑之液體或固體；或係一在低於其分解溫度的溫度下融化之固體；及

該液體金屬前驅物在周溫下具有黏度於0.5 cP至20 cP間；及

c.一用以將該液體金屬前驅物施加至該表面的沈積工具。

【第11項】 如請求項10之系統，其中該中性(未帶電荷)金屬化合物係選自於由下列所組成之群：

a. R¹Co₂(CO)₆，其中R¹係線性或分枝C₂至C₁₀炔、線性或分枝C₁至C₁₀烷氧基炔、線性或分枝C₁至C₁₀有機胺基炔，諸如(三級丁基乙炔)六羰基二鈷 [Co₂(CO)₆HC≡CC(CH₃)₃]；

b. R¹CoFe(CO)₇，其中R¹係線性或分枝C₂至C₁₀炔、線性或分枝C₁至C₁₀烷氧基炔、線性或分枝C₁至C₁₀有機胺基炔；

c. R²CCo₃(CO)₉，其中R²係選自於由下列所組成之群：氫、線性或分枝C₁至C₁₀烷基、線性或分枝C₁至C₁₀烷氧基、Cl、Br、COOH、COOMe、COOEt；

d. R²CCo₂Mn(CO)₁₀，其中R²係選自於由下列所組成之群：氫、線性或分枝C₁至C₁₀烷基、線性或分枝C₁至C₁₀烷氧基、Cl、Br、COOH、COOMe、COOEt；

e. $R^3Co_4(CO)_{12}$ ，其中 R^3 係選自於線性或分枝 C_1 至 C_{10} 亞烯基；及

f. $R^4Ru_3(CO)_{11}$ ，其中 R^4 係選自於由二取代的炔($R\#CCR\#\#$)所組成之群，其中 $R\#$ 及 $R\#\#$ 可各自獨立地選自於由下列所組成之群： C_1 至 C_{12} 線性、分枝、環狀或芳香族鹵碳基或烴基、甲矽基或有機甲矽基、錫烷基或有機錫烷基、及其組合。

【第12項】 如請求項10之系統，其中該中性(未帶電荷)金屬化合物係選自於由下列所組成之群：六羰基三級丁基乙炔二鈷 $[Co_2(CO)_6HC\equiv CC(CH_3)_3]$ 、(1-癸炔)十二羰基四鈷 $(Co_4(CO)_{12}(C_8H_{17}C\equiv CH))$ 、(1,6-庚二炔)十二羰基四鈷、(2,2,6-三甲基-3-庚炔)六羰基二鈷、(2,2-二甲基-3-辛炔)六羰基二鈷、(2,2-二甲基-3-癸炔)六羰基二鈷(CCTNBA)、(2,2-二甲基-3-庚炔)六羰基二鈷、(三級丁基甲基乙炔)六羰基二鈷(CCTMA)、十二羰基三鈦、(乙基苯)(1,3-丁二烯)鈦、(異丙基-4-甲基-苯)(1,3-丁二烯)鈦、1,3,5-環庚三烯二羰基鈦、1,3-環己二烯三羰基鈦、2,3-二甲基-1,3-丁二烯三羰基鈦、2,4-己二烯三羰基鈦、1,3-戊二烯三羰基鈦、(苯)(1,3-丁二烯)鈦、(苯)(2,3-二甲基-1,3-丁二烯)鈦、 $Co_2Ru(CO)_{11}$ 、 $HCoRu_3(CO)_{13}$ 、 $Ru_3(CO)_9(PPh_2(CH_2)_3Si(OEt)_3)_3$ 、及其組合。

【第13項】 如請求項10之系統，其中該溶劑係選自於由下列所組成之群：正己烷、正戊烷、己烷異構物、辛烷、異辛烷、癸烷、十二烷、庚烷、環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷、萘烷；選自於由下列所組成之群的芳香族溶劑：苯、甲苯、二甲苯(單一異構物或異構物的混合物)、均三甲苯、鄰-二氯苯、硝基苯；選自於由下列所組成之群的腈：乙腈、丙腈或苯甲腈；選自於由下列所組成之群的醚：四氫呋喃、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、四氫吡喃、甲基四氫呋喃、丁基四氫呋喃、對-二氧六環；選自於由下列所組成之群的胺：三乙胺、吡啶、吡啶、吡咯啶、嗎福啉；選自於由下列所組成之群的醯胺：N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮、N-環己基吡咯烷酮；具有下式的胺基醚：

$R^4R^5NR^6OR^7NR^8R^9$ 、 $R^4OR^6NR^8R^9$ 、 $O(CH_2CH_2)_2NR^4$ 、 $R^4R^5NR^6N(CH_2CH_2)_2O$ 、 $R^4R^5NR^6OR^7N(CH_2CH_2)_2O$ 、 $O(CH_2CH_2)_2NR^4OR^6N(CH_2CH_2)_2O$ ，其中 R^{4-9} 各自獨立地選自於由線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷基所組成之群；及其組合。

【第14項】 如請求項10之系統，其中該液體金屬前驅物在周溫下具有黏度於1 cP至10 cP間。

【第15項】 如請求項10之系統，其中

該中性(未帶電荷)金屬化合物係選自於由下列所組成之群：六羰基三級丁基乙炔二鈷 $[Co_2(CO)_6HC\equiv CC(CH_3)_3]$ 、(1-癸炔)十二羰基四鈷 $(Co_4(CO)_{12}(C_8H_{17}C\equiv CH))$ 、(1,6-庚二炔)十二羰基四鈷、(2,2,6-三甲基-3-庚炔)六羰基二鈷、(2,2-二甲基-3-辛炔)六羰基二鈷 (CCTNBA) 及 $Ru_3(CO)_9(PPh_2(CH_2)_3Si(OEt)_3)_3$ ；及

該溶劑係選自於由下列所組成之群：四氫呋喃、辛烷、己烷、甲苯。

【第16項】 一種包括液體金屬前驅物的容器，其中該前驅物包含一具有呈零價狀態的金屬及至少二個不同中性安定化配位基的中性(未帶電荷)金屬化合物；

其中

該金屬係選自於由下列所組成之群：Fe、Co、Ni、Ru、Ir、Rh、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Os及其組合；

該至少二個不同中性安定化配位基的每一個係選自於由下列所組成之群：

一氧化碳(CO)、氧化氮(NO)、氮(N_2)、乙炔(C_2H_2)、乙烯(C_2H_4)、 C_4 - C_{18} 二烯或 C_4 - C_{18} 環狀二烯、 C_6 - C_{18} 三烯、 C_8 - C_{18} 四烯；有機異腈RNC，其中R係選自於由 C_1 至 C_{12} 線性或分枝的烴基或鹵碳基所組成之群；有機腈RCN，其中R係選自於由 C_1 至 C_{12} 烴基或鹵碳基所組成之群；有機膦 PR'_3 ，其中R'係選自於由下列所組成之群：H、Cl、F、Br、及 C_1 至 C_{12} 烴基或鹵碳基；胺 $NRaRbRc$ ，其中Ra、

Rb及Rc可彼此連接及各者各自獨立地選自於H或C₁至C₁₂烴基或鹵碳基；有機醚R*OR**，其中R*及R**可彼此連接及各者各自獨立地選自於C₁至C₁₂烴基或鹵碳基；及具有通式R¹CCR²的終端或中間炔，其中R¹及R²可各自獨立地選自於由下列所組成之群：H、C₁至C₁₂線性、分枝、環狀或芳香族鹵碳基或烴基、甲矽基或有機甲矽基、錫烷基或有機錫烷基、及其組合；

該中性(未帶電荷)金屬化合物係一在周溫下可溶於選自於由飽和線性、分枝及環狀烴所組成之群的溶劑之液體或固體；或係一在低於其分解溫度的溫度下熔化之固體；

該液體金屬前驅物在周溫下具有黏度於0.5 cP至20 cP間；及

該容器具有一在該液體金屬前驅物之表面下延伸的浸沾管。

【第17項】 如請求項16之容器，其中

該終端或中間炔係選自於由下列所組成之群：丙炔、1-丁炔、3-甲基-1-丁炔、3,3-二甲基-1-丁炔、1-戊炔、1-己炔、1-癸炔、環己基乙炔、苯乙炔、2-丁炔、3-己炔、4,4-二甲基-2-戊炔、5,5-二甲基-3-己炔、2,2,5,5-四甲基-3-己炔、三甲基甲矽基乙炔、苯基乙炔、二苯基乙炔、三氯甲矽基乙炔、三氟甲基乙炔、環己基乙炔、三甲基錫烷基乙炔及其組合；

該有機膦係選自於由下列所組成之群：膦(PH₃)、三氯化磷(PCl₃)、三氟化磷(PF₃)、三甲膦(P(CH₃)₃)、三乙膦(P(C₂H₅)₃)、三丁膦(P(C₄H₉)₃)、三苯膦(P(C₆H₅)₃)、三(甲苯基)膦(P(C₇H₇)₃)、二甲基膦基乙烷((CH₃)₂PCH₂CH₂P(CH₃)₂)、二苯基膦基乙烷((C₆H₅)₂PCH₂CH₂P(C₆H₅)₂)、及其組合；

該有機異腈係選自於由下列所組成之群：甲基異腈(CH₃NC)、乙基異腈(C₂H₅NC)、三級丁基異腈((CH₃)₃CNC)、苯基異腈(C₆H₅NC)、甲苯基異腈(C₇H₇NC)、三氟甲基異腈(F₃CNC)及其組合；

該胺係選自於由下列所組成之群：氨(NH_3)、三甲胺($(\text{CH}_3)_3\text{N}$)、哌啶、乙二胺、吡啶及其組合；

該醚係選自於由下列實施例所組成之群：二甲基醚(CH_3OCH_3)、二乙基醚($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)、甲基三級丁基醚($\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$)、四氫呋喃、呋喃、乙二醇二甲基醚($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)、二甘醇二甲基醚($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)及其組合；及

該有機腈係選自於由下列所組成之群：乙腈(CH_3CN)、丙腈($\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$)、苯甲腈($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$)、丙烯腈($\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$)及其組合。

【第18項】 如請求項16之容器，其中該中性(未帶電荷)金屬化合物係選自於由下列所組成之群：

a. $\text{R}^1\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ，其中 R^1 係線性或分枝 C_2 至 C_{10} 炔、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷氧基炔、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 有機胺基炔，諸如(三級丁基乙炔)六羰基二鈷 $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3]$ ；

b. $\text{R}^1\text{CoFe}(\text{CO})_7$ ，其中 R^1 係線性或分枝 C_2 至 C_{10} 炔、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷氧基炔、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 有機胺基炔；

c. $\text{R}^2\text{CCo}_3(\text{CO})_9$ ，其中 R^2 係選自於由下列所組成之群：氫、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷基、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷氧基、 Cl 、 Br 、 COOH 、 COOMe 、 COOEt ；

d. $\text{R}^2\text{CCo}_2\text{Mn}(\text{CO})_{10}$ ，其中 R^2 係選自於由下列所組成之群：氫、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷基、線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷氧基、 Cl 、 Br 、 COOH 、 COOMe 、 COOEt ；

e. $\text{R}^3\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ，其中 R^3 係選自於線性或分枝 C_1 至 C_{10} 亞烯基；及

f. $\text{R}^4\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}$ ，其中 R^4 係選自於由二取代的炔($\text{R}\#\text{CCR}\#\#$)所組成之群，其中 $\text{R}\#$ 及 $\text{R}\#\#$ 可各自獨立地選自於由下列所組成之群： C_1 至 C_{12} 線性、分枝、環狀或芳香族鹵碳基或烴基、甲矽基或有機甲矽基、錫烷基或有機錫烷基、及其組合。

【第19項】 如請求項16之容器，其中該中性(未帶電荷)金屬化合物係選自於由下列所組成之群：六羰基三級丁基乙炔二鈷 $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3]$ 、(1-癸炔)十二羰基四鈷 $(\text{Co}_4(\text{CO})_{12}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}\equiv\text{CH}))$ 、(1,6-庚二炔)十二羰基四鈷、(2,2,6-三甲基-3-庚炔)六羰基二鈷、(2,2-二甲基-3-辛炔)六羰基二鈷、(2,2-二甲基-3-癸炔)六羰基二鈷(CCTNBA)、(2,2-二甲基-3-庚炔)六羰基二鈷、(三級丁基甲基乙炔)六羰基二鈷(CCTMA)、十二羰基三鈦、(乙基苯)(1,3-丁二烯)鈦、(異丙基-4-甲基-苯)(1,3-丁二烯)鈦、1,3,5-環庚三烯二羰基鈦、1,3-環己二烯三羰基鈦、2,3-二甲基-1,3-丁二烯三羰基鈦、2,4-己二烯三羰基鈦、1,3-戊二烯三羰基鈦、(苯)(1,3-丁二烯)鈦、(苯)(2,3-二甲基-1,3-丁二烯)鈦、 $\text{Co}_2\text{Ru}(\text{CO})_{11}$ 、 $\text{HCoRu}_3(\text{CO})_{13}$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3)_3$ 、及其組合。

【第20項】 如請求項16之容器，其中該溶劑係選自於由下列所組成之群：正己烷、正戊烷、己烷異構物、辛烷、異辛烷、癸烷、十二烷、庚烷、環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷、蔡烷；選自於由下列所組成之群的芳香族溶劑：苯、甲苯、二甲苯(單一異構物或異構物之混合物)、均三甲苯、鄰-二氯苯、硝基苯；選自於由下列所組成之群的腈：乙腈、丙腈或苯甲腈；選自於由下列所組成之群的醚：四氫呋喃、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、四氫吡喃、甲基四氫呋喃、丁基四氫呋喃、對-二氧六環；選自於由下列所組成之群的胺：三乙胺、吡啶、吡啶、吡咯啉、嗎福啉；選自於由下列所組成之群的醯胺：N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮、N-環己基吡咯烷酮；具有下式的胺基醚： $\text{R}^4\text{R}^5\text{NR}^6\text{OR}^7\text{NR}^8\text{R}^9$ 、 $\text{R}^4\text{OR}^6\text{NR}^8\text{R}^9$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}^4$ 、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{NR}^6\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ 、 $\text{R}^4\text{R}^5\text{NR}^6\text{OR}^7\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NR}^4\text{OR}^6\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ，其中 R^{4-9} 各自獨立地選自於由線性或分枝 C_1 至 C_{10} 烷基所組成之群；及其組合。

【第21項】 如請求項16之容器，其中該液體金屬前驅物在周溫下具有黏度於1 cP至10 cP間。

【第22項】 如請求項16之容器，其中

該中性(未帶電荷)金屬化合物係選自於由下列所組成之群：六羰基三級丁基乙炔二鈷 $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3]$ 、(1-癸炔)十二羰基四鈷 $(\text{Co}_4(\text{CO})_{12}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}\equiv\text{CH}))$ 、(1,6-庚二炔)十二羰基四鈷、(2,2,6-三甲基-3-庚炔)六羰基二鈷、(2,2-二甲基-3-辛炔)六羰基二鈷 (CCTNBA) 及 $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3)_3$ ；及

該溶劑係選自於由下列所組成之群：四氫呋喃、辛烷、己烷、甲苯。

【第23項】 一種導電金屬膜，其係使用一液體金屬前驅物沈積在一包括表面形貌的表面上，其中該前驅物包含：

一選自於由下列所組成之群的中性(未帶電荷)金屬化合物：六羰基三級丁基乙炔二鈷 $[\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3]$ 、(1-癸炔)十二羰基四鈷 $(\text{Co}_4(\text{CO})_{12}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}\equiv\text{CH}))$ 、(1,6-庚二炔)十二羰基四鈷、(2,2,6-三甲基-3-庚炔)六羰基二鈷、(2,2-二甲基-3-辛炔)六羰基二鈷 (CCTNBA)、及 $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3)_3$ ；及

一選自於由下列所組成之群的溶劑：四氫呋喃、辛烷、己烷、甲苯。

【第24項】 如請求項23之導電金屬膜，其係藉由噴灑塗佈法、輥塗法、旋轉塗佈法、噴墨印刷法、浸沾塗佈法及其組合進行沈積。

【第25項】 如請求項23之導電金屬膜，其在周溫下具有導電度小於或等於 1×10^{-4} 歐姆公分。

【發明圖式】

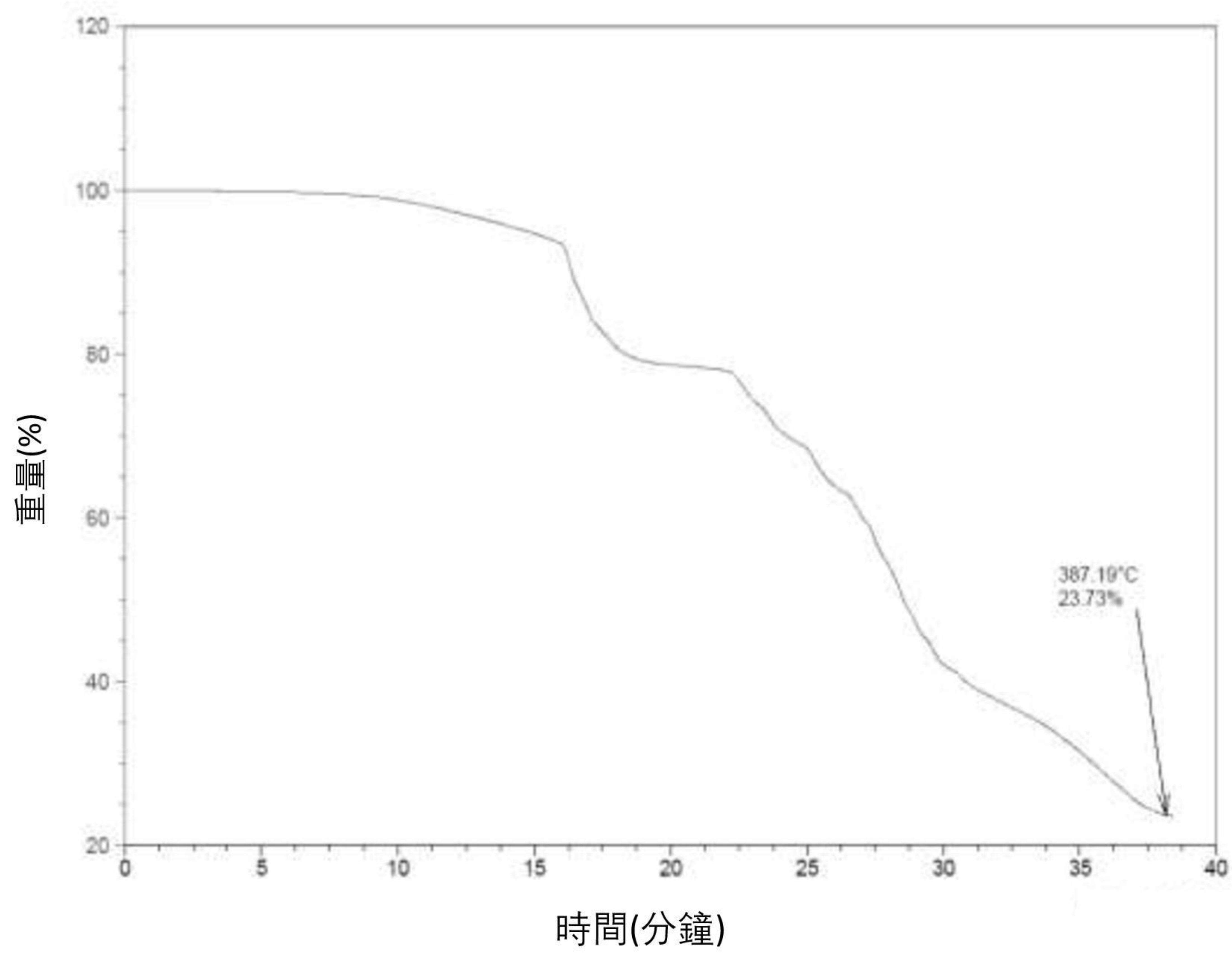


圖 1

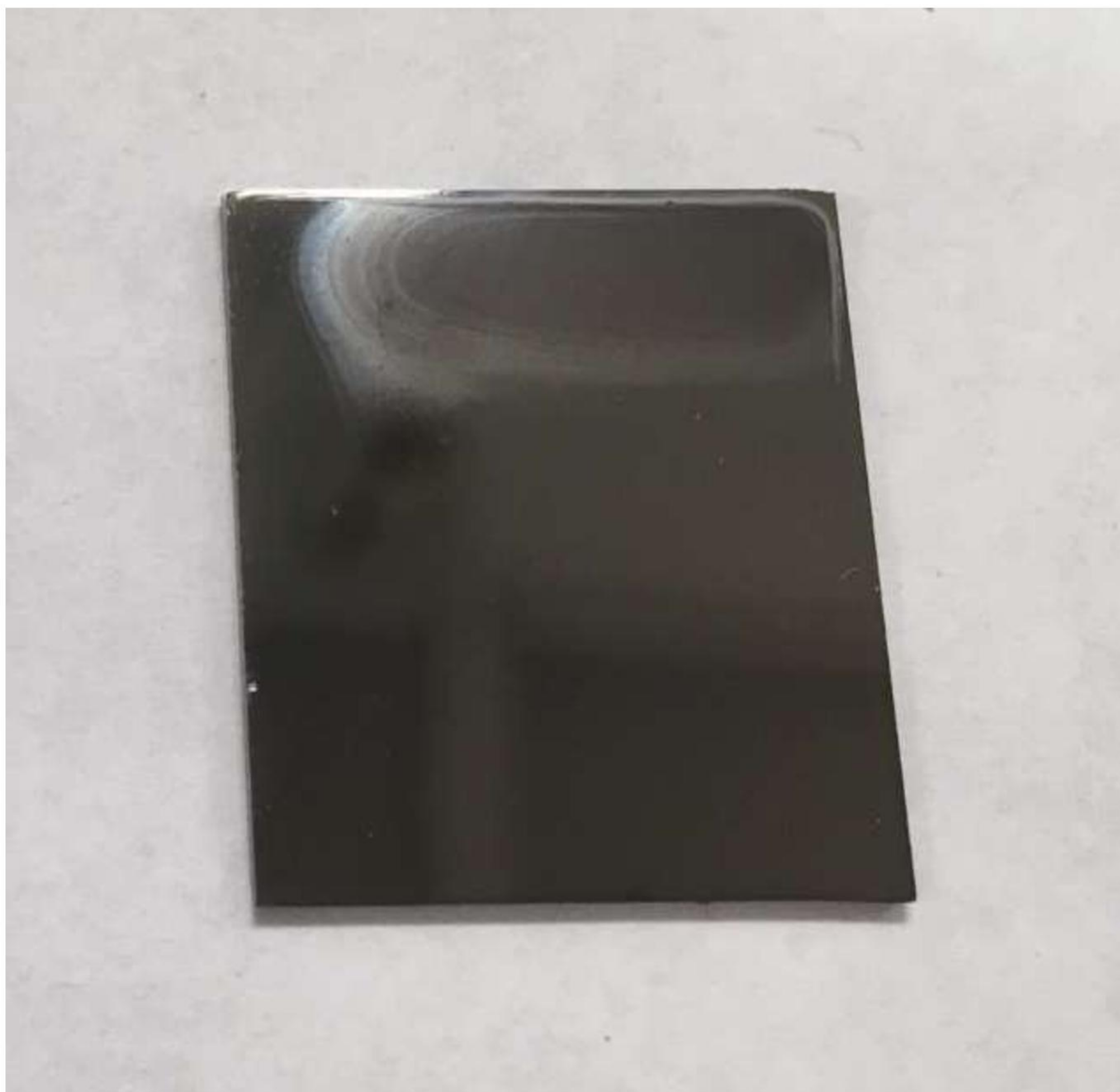


圖 2