

90 7 31

公告本

申請日期	88.9.2
案 號	88 115303
類 別	C73C16/8

A4
C4

499497

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	化學蒸氣沈積用的有機銅先質及使用該先質在基材上沈積銅之方法
	英 文	Organocopper Precursors for Chemical Vapor Deposition and a Method of Depositing Copper on a Substrate Using Said Precursors
二、發明 創作人	姓 名	崔 亨 壽
	國 籍	韓 國
	住、居所	美國,伊利諾州 61821,香檳城,布來登路 1712 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	崔 亨 壽
	國 籍	韓 國
	住、居所 (事務所)	美國,伊利諾州 61821,香檳城,布來登路 1712 號
	代 表 人 姓 名	

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：

韓 國 (地區) 申請專利，申請日期：1998.08.06 案號：98-32069 ， ☐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)

五、發明說明 (/)

【發明說明】

發明背景

1.發明領域

本發明關於新銅化合物的合成及利用，其當作化學蒸氣沈積的先質以便獲得高品質銅膜。

2.先前技藝之說明

化學蒸氣沈積(CVD)方法具有優於物理蒸氣沈積(PVD)方法的數優點，如保形覆蓋的能力及選擇性沈積的可能性，以沈積銅和其它金屬膜。爲了藉 CVD 方法來製造合意的材料，重要的是辨別出滿足數種要求的先質。先質應容易地汽化且在汽化的發生溫度係熱安定的，而且可在低的基材溫度沈積合意的薄膜。

對於高性能互連材料的需求係隨著裝置形體大小的縮小及裝置密度的增加而增加。預料銅能當作 CVD-鋁或 CVD-鎢之替代物，以用於超大型積體(ULSI)裝置之金屬化，因爲其有低的電阻率(銅爲 $1.6\mu\Omega\text{cm}$ ，鋁爲 $2.65\mu\Omega\text{cm}$ ，而鎢爲 $5.7\mu\Omega\text{cm}$)、高的電遷移抗性及高的熔點(銅爲 1083°C ，鋁爲 660°C ，而鎢爲 3410°C)。低互連電阻容許較快速的裝置。

銅的先質分爲兩群，即 Cu(I)和 Cu(II)複合物。前者族群的先質係相當揮發性的且表現低的沈積溫度，但是對熱和氧係高度敏感的。後者先質係頗安定的，但是分離成爲具有高熔點的固體而因此需要高沈積溫度。在熱 CVD 處理期間，當使用某些有機金屬先質時，併入雜質如碳或氧並

五、發明說明 (2)

非不尋常的。例如，經由熱分解反應， $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cu}(\text{PMe}_3)$ 及 $(\text{tert-BuO})\text{Cu}(\text{PMe}_3)$ 產生銅膜，導致雜質的併入。爲了避免該問題，必需調整有機銅先質以沈積銅而不會分解配位體。

$(\text{hfac})\text{CuL}$ ，其中 $\text{hfac}=1,1,1,5,5,5$ -六氟-2,4-戊二酸酯且 L =路以士鹼，已經爲目前受最多研究的銅先質，因爲它們可經由熱不均化(disproportionation)反應來沈積銅。特別地， $(\text{hfac})\text{Cu}(\text{tmvs})$ ，其中 tmvs =三甲基乙烯矽烷，已經吸引很多的注意，因爲其係一種液體，具有合理的高蒸氣壓。其它銅化合物如 $(\text{hfac})\text{CuL}$ ，其中 $\text{L}=1,5$ -環辛二烯(COD)、炔或三烷基膦，係爲固體或液體，具有低的蒸氣壓。雖然 $(\text{hfac})\text{Cu}(\text{tmvs})$ 已經爲最多利用的銅先質，其之安定性就具有再現性的銅先質之選擇性成長係非令人滿意的(L. H. Dubois 等人,電化學學會雜誌, 1992, 139, 3295)。此外，一研究(V. M. Donnelly 等人, 真空科學技術 A, 1993, 11, 66)顯示 $(\text{hfac})\text{Cu}(\text{tmvs})$ 在高真空條件下的化學蒸氣沈積反應會在所沈積的薄膜上產生碳和氟的污染。此暗示在沈積過程中於某些條件下可能有污染。氟化的銅化合物 $((\text{half})\text{CuL})$ 以外的 β -二酮鹽，如 $(\text{fod})\text{CuL}$ ，其中 $\text{fod}=2,2$ -二甲基-6,6,7,7,8,8-七氟-3,5-辛二酸酯(fod)，或 $(\text{tfac})\text{CuL}$ ，其中 $\text{tfac}=1,1,1$ -三氟-2,4-戊二酸酯，經報導係未能表現足夠的熱安定性以用爲 CVD 先質(K.M. Chi 等人, 有機金屬化學雜誌, 1993, 449, 181)。因此，一具有高揮發性及安定性的先質(其不含有氟化的配位體)係最適合於藉 CVD 作銅的沈

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

積。

乙醯醋酸酯衍生物的銅化合物(其不含有氟化的配位體)經報導為 CVD 先質。它們經報導為揮發性的且在低基材溫度沈積銅膜(H. Choi 等人, 美國專利第 5,441,766 號)。在此報告中發現 Cu(II)乙醯醋酸酯衍生物具有吸引力的, 因為它們具揮發性的且不需要採用氟化的配位體, 而在低於 200°C 的溫度沈積銅膜。然而, 它們為具有高熔點的固體, 且不能選擇性地沈積銅。另一方面, Cu(I)乙醯醋酸酯衍生物在比較低的溫度經由不均化反應沈積銅膜。然而, 很少實際使用為 CVD 先質, 因為它們為具有低蒸氣壓的固體或液體, 或它們具有極低的熱安定性(即, 它們之分解溫度係在它們的汽化溫度之幾度內)。一定限的申請專利範圍請求 Cu(I)乙醯醋酸酯先質的烷基亞磷酸酯家族, 顯示在低溫沈積銅(H. Choi. 韓國專利申請號 1998-32069)。此係為該些申請專利範圍的擴充, 包括 Choi 等人所提出的最近研究工作(H. Choi 等人, 化學材料, 1998, 2326)。

發明概述

本發明之目的在於提供一種新 Cu(I) CVD 先質, 其不含有氟化的配位體且能在低沈積溫度沈積高品質的銅。

依本發明的先質包括: $(R^3COOCR^2COR^1)(Cu^{+1})\{L\}_x$, 其中 x 係 1、2 或 3, 而 L 係中性配位體, 其係膦、亞磷酸酯或不飽和烴, 且 R^1 及 R^2 為各自獨立 C_1-C_9 烷基或芳基且 R^2 可為 H, F 或 C_1-C_9 烷基或芳基, 其中 R^3 亦可為烷基矽烷, $\{-Si(R^4)(R^5)(R^6)\}$, 其中 R^4 , R^5 及 R^6 可為各自獨立

五、發明說明 (4)

地鍵結於矽原子上的 C_1-C_9 烷基或芳基或烷氧基(-OR 其中 R 為 C_1-C_9 烷基或芳基)。本發明中的先質係低熔點的固體或可蒸餾的液體，具有高揮發性和熱安定性，可被汽化而不分解，且用於沈積高品質的銅膜。本發明中銅化合物之改良的安定性使得它們能在金屬或導電性表面上再現地製造選擇性銅膜。

在研讀說明書的其餘部分將明瞭本發明的其它目的和優點，

發明之詳細說明

依本發明，有機銅先質的通式為 $(R^3COOCR^2COR^1)Cu^{+1}\{L\}_x$ ，其中 x 為 1，2 或 3； R^1 及 R^2 為各自獨立 C_1-C_9 烷基或芳基且 R^2 可為 H，F 或 C_1-C_9 烷基或芳基，其中 R^3 亦可為烷基矽烷， $\{-Si(R^4)(R^5)(R^6)\}$ ，其中 R^4 ， R^5 及 R^6 可為各自獨立地接於矽上的 C_1-C_9 烷基或芳基或烷氧基(-OR 其中 R 為 C_1-C_9 烷基或芳基)；且 L 係中性配位體，其可為膦或亞磷酸酯配位體， $\{P(R^7)(R^8)(R^9)\}$ ，其中 R^7 ， R^8 及 R^9 為各自獨立羥基或 C_1-C_9 烷基或芳基或烷氧基(-OR 其中 R 為 C_1-C_9 烷基或芳基)，其中若至少一 R^7 ， R^8 或 R^9 為烷氧基，在亞磷酸酯配位體中之氧授予電子的能力增強 Cu 和亞磷酸酯間的鍵結，進而增進化合物的穩定性。

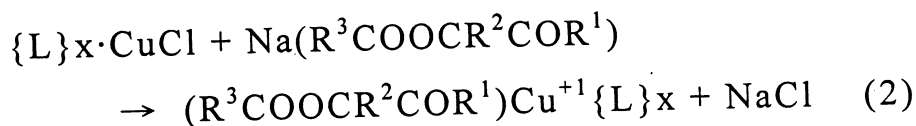
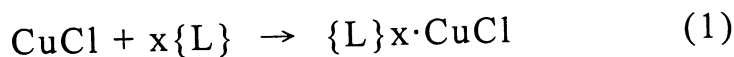
中性配位體，L，亦可為不飽和烴，如為含至少一碳-碳雙鍵的 $(R^{10})(R^{11})-C=C-(R^{12})(R^{13})$ ，其中 R^{10} ， R^{11} ， R^{12} 及 R^{13} 為各自獨立 H，F， C_1-C_9 烷基或芳基或烷基矽烷， $\{-$

五、發明說明 (5)

$\text{Si}(\text{R}^{14})(\text{R}^{15})(\text{R}^{16})\}$ ，其中 R^{14} ， R^{15} 及 R^{16} 可為各自獨立地接於矽上的 $\text{C}_1\text{-C}_9$ 烷基或芳基或烷氧基(-OR 其中 R 為 $\text{C}_1\text{-C}_9$ 烷基或芳基)，且 R^{10} ， R^{11} ， R^{12} 或 R^{13} 之任何組合亦可結合在一起以形成至少一 $\text{C}_4\text{-C}_{16}$ 環脂族環，其含至少一碳-碳雙鍵。

中性配位體，L，亦可為不飽和烴，如為含至少一碳-碳叁鍵的 $(\text{R}^{17})\text{-C}=\text{C}\text{-(R}^{18})$ ，其中 R^{17} ， R^{18} 為各自獨立 H，F， $\text{C}_1\text{-C}_9$ 烷基或芳基或烷基矽烷， $\{-\text{Si}(\text{R}^{14})(\text{R}^{15})(\text{R}^{16})\}$ ，其中 R^{14} ， R^{15} 及 R^{16} 可為各自獨立地接於矽上的 $\text{C}_1\text{-C}_9$ 烷基或芳基或烷氧基(-OR 其中 R 為 $\text{C}_1\text{-C}_9$ 烷基或芳基)，且 R^{17} ， R^{18} 亦可結合在一起以形成至少一 $\text{C}_4\text{-C}_{16}$ 環脂族環，其含至少一碳-碳叁鍵。帶電的配位體， $(\text{R}^3\text{COOCR}^2\text{COR}^1)$ ，係一種乙醯醋酸酯衍生物，且最佳為 ${}^t\text{BuCOOCHCOCH}_3$ 或第三丁基乙醯醋酸酯。可由以下方法來合成先質：

使乙醯醋酸鈉衍生物與氯化亞銅的中性配位體加成物反應。



所獲得的 Cu(I) 化合物，(乙醯醋酸酯衍生物) Cu^{+1} (中性配位體)，依上述方式來合成者，係為可蒸餾的液體或低熔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

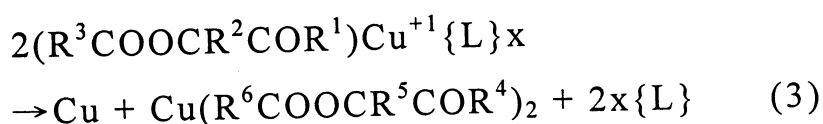
線

五、發明說明(6)

點固體，具有高揮發性及表現改良的熱安定性和沈積特性。重要的是明智地選擇適合的配位體當作路以士鹼以使先質具有較高的安定性。本發明中銅化合物之改良的安定性使得它們能在寬廣的溫度範圍製造選擇性銅膜。用本發明所形成的銅膜係沒有含碳-、氧-或氟的雜質，因為先質中沒有氟原子，且經由不均化反應而非熱分解反應來沈積薄膜。

上述方式所獲得的先質係用一包含先質容器、加熱過的 Pyrex 反應器及真空系統的化學蒸氣沈積裝置來製造銅薄膜。將汽化的先質注入反應器內，有或無氫氣，同時保持先質容器在 15-100°C 的溫度範圍內。當先質抵達基材時，熱誘導的不均化反應將銅沈積在基材上。矽(Si)或經塗覆的矽(SiO₂/Si 或 TiN/Si)晶圓係用為基材，但是可用任何適合於 CVD 方法的基材。在 100-300°C 的溫度範圍進行沈積。於沈積反應時，保持反應器於 0.1 至 10mmHg，而沈積速率係取決於所用的反應條件。

本發明的化合物係適合於製造高品質的銅膜，因為先質中沒有氟原子且銅的沈積係經由不均化反應，如方程式 3 中所示。由不均化反應所放出的揮發性 Cu(II)乙醯醋酸酯衍生物和中性配位體係通過完整的沈積區。



本發明另一優點在於能在寬的溫度窗(window)於金屬或導電性表面上作選擇性沈積。銅膜在與 120°C 同樣低的

(請先閱讀背面之注意事項再
● 訂本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（ 7 ）

溫度沈積在 Si 或 TiN/Si 晶圓上，但是在 200°C 於 SiO₂/Si 上則沒看到沈積。可由金屬或導電性表面的催化效果促進 Cu(I) 化合物的不均化反應來解釋銅較愛沈積於 Si 或 TiN/Si 表面上。因此，預料先質的熱安定性會改良選擇性。本發明中先質之改良的熱安定性對於具有再現性的銅之選擇性沈積而言係非常重要的。

採用材料如三甲基亞磷酸酯(TMP)、1,5-二甲基-1,5-環辛二烯(1,5-DMCOD)或雙三甲基甲矽烷基乙炔(BTMSA)當作新配位體會明顯地改良本發明中 Cu(I)乙醯醋酸酯衍生物的熱安定性，因此所獲得的加成物可用為實際的 CVD 先質。

本發明所沈積的銅膜之掃描式電子顯微鏡(SEM)影像係顯示良好的表面形態學及在 ULSI 基材之通孔上的階梯覆蓋性。沈積膜之 X 射線光電子光譜(XPS)沒有偵測到雜質如碳或氧。原沈積膜之電阻率範圍係 1.8 至 2.5 μΩcm。

本發明的較佳實施例

藉由以下實例將更詳細說明本發明。這些實例僅用於說明目的而應不構成本發明的限制，其適當地敘述於申請專利範圍中。

於惰性氣體（例如氬氣，氬氣或氮氣）下使用 Schlenk 型玻璃器具和手套箱技術，執行與有機金屬試劑有關的所有反應和後續操作。所有的試劑係由 Aldrich 化學公司購得 (Milwaukee, WI)。所有的溶劑係由 Baxter Healthcare 公司購得 (Muskegon, MI) 及由鈉在氮氣下新鮮蒸

（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)

餾出。於氮氣下新鮮蒸餾出三甲基亞磷酸酯、1,5-二甲基-1,5-環辛二烯、雙三甲基甲矽烷基乙炔及第三丁基乙醯醋酸酯(Hbtac)。在 BioRad FTS60A FT-IR 光譜儀或 Perkin Elmer 1600 系列 FT-IR 光譜儀上記錄紅外光譜。

實例 1

(第三丁基乙醯醋酸酯)銅(三甲基亞磷酸酯)的合成

於室溫將 $P(OMe)_3$ (1.04 克, 8.4 毫莫耳) 加到 $CuCl$ (0.79 克, 8.0 毫莫耳) 的乙醚溶液內以形成 $\{TMP\} \cdot CuCl$ 。所獲得的溶液經攪拌 15 分鐘及冷卻至 $-78^\circ C$ 。恒定攪拌下, 使用注射器將 $Na(btac)$ (1.56 克, 8.6 毫莫耳) 的溶液徐徐加到反應混合物內。將反應混合物徐徐溫熱至室溫, 歷 4 小時。於真空中移除溶劑, 及用 25 毫升戊烷替換。攪拌 30 分鐘後, 所獲得的反應混合物過濾經過一中等孔隙的燒結玻璃以移除固體。用戊烷 (2×5 毫升) 洗反應燒瓶及收集濾液。於真空中移除溶劑而留下液體產品。真空蒸餾粗產品。沸點在 0.1 托為 $33^\circ C$, 而材料在 $120^\circ C$ 分解。

實例 2

(第三丁基乙醯醋酸酯)銅(1,5-二甲基-1,5-環辛二烯)的合成

於室溫將 1,5-二甲基-1,5-環辛二烯 (1.14 克, 8.4 毫莫耳) 加到 $CuCl$ (0.79 克, 8.0 毫莫耳) 的四氫呋喃溶液 (25 毫升) 內以形成 $\{1.5-DMCOD\} \cdot CuCl$ 。所獲得的溶液經攪拌 30

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

分鐘及冷卻至 -40°C 。恒定攪拌下，使用注射器將 $\text{Na}(\text{btac})$ (1.56 克，8.6 毫莫耳) 的溶液徐徐加到反應混合物內。將反應混合物徐徐溫熱至室溫，歷 3 小時。於真空中移除溶劑，及用 25 毫升戊烷替換。攪拌 30 分鐘後，所獲得的反應混合物過濾經過一中等孔隙的燒結玻璃以移除固體。用戊烷 (2×5 毫升) 洗反應燒瓶及收集濾液。於真空中移除溶劑而留下固體產品。於真空中移除溶劑而留下液體產品。產品在 60°C 分解。

實例 3

(第三丁基乙醯醋酸酯)銅(雙三甲基甲矽烷基乙炔)的合成

於室溫將雙三甲基矽烷基乙炔 (1.43 克，8.4 毫莫耳) 加到 CuCl (0.79 克，8.0 毫莫耳) 的四氫呋喃溶液 (25 毫升) 內以形成 $\{\text{BTMSA}\} \cdot \text{CuCl}$ 。所獲得的溶液經攪拌 30 分鐘及冷卻至 -40°C 。恒定攪拌下，使用注射器將 $\text{Na}(\text{btac})$ (1.56 克，8.6 毫莫耳) 的溶液徐徐加到反應混合物內。將反應混合物徐徐溫熱至室溫，歷 4 至 5 小時。於真空中移除溶劑，及用 25 毫升戊烷替換。攪拌 30 分鐘後，所獲得的反應混合物過濾經過一中等孔隙的燒結玻璃以移除固體。用戊烷 (2×5 毫升) 洗反應燒瓶及收集濾液。於真空中移除溶劑而留下固體產品。當於減壓下 (≈ 0.05 托) 下加熱時，產品在 58°C 熔化和蒸餾出及在 95°C 分解。

實例 4

銅膜的化學蒸氣沈積

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

使用矽、TiN-塗覆的矽或 Si 晶圓上熱成長的 SiO_2 當作基材。於玻璃反應器內，送入(第三丁基乙醯醋酸酯)銅(中性配位體)，有或無氬氣當作載體氣體，而進行沈積。將晶圓加熱至一介於 100°C 和 300°C 之間的溫度。當沒有使用載體氣體時，系統的總壓力維持在 0.1 托。當使用氬氣當作載體氣體時，系統維持在 3-10 托。先質容器的溫度維持在 $20-60^\circ\text{C}$ 。銅膜在與 120°C 同樣低的溫度沈積在 Si 或 TiN 基材上，但是在 200°C 於 SiO_2 基材上則沒看到沈積。此證明本發明的先質在寬廣的溫度範圍將銅選擇性地沈積之能力。XPS 光譜顯示沈積膜中沒有碳或氧雜質。SEM 照片顯示在高縱橫比的 ULSI 基材上所沈積的銅膜有良好的階梯覆蓋性及表面形態學。

依本發明，將乙醯醋酸酯衍生物和適當的中性配位體配位至銅(I)則可提供一種熱安定和揮發性有機銅(I)化合物，其在 CVD 條件下產生高品質的銅。雖然這些先質係相當安定的且所沈積的銅膜不含有碳、氧和氟，但是可添加數不同之成分以增加先質的安定性、銅的黏附性或沈積速率。這些添加劑可直接摻合先質或在導入反應器的期間加到先質的蒸氣中。添加過量的中性配位體 L 可在儲存期間和蒸發期間增加材料的安定性(即較長的儲存壽命)。再者，直接將過量的乙醯醋酸酯衍生物(即 $\text{R}^3\text{COOCHR}^2\text{COR}^1$)及/或水蒸氣加到銅先質或分開地供應至反應器可增加銅的沈積速率。最後，於沈積期間或當退火時使用氬氣可降低碳或氧含量。

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

化學蒸氣沈積用的有機銅先質及使用該先質在基材上沈積銅之方法

本發明提供一種有機銅(I)化合物，含有乙醯醋酸酯衍生物及一適當的中性配位體以形成 $(R^3COOCR^2COR^1)Cu^{+1}\{L\}_x$ ，其中 x 係 1、2 或 3，而 L 係中性配位體為膦、亞磷酸酯或一種不飽和烴。R¹ 和 R³ 各獨立地係 C₁-C₉ 烷基或芳基，而 R² 係 H、F、C₁-C₉ 烷基或芳基，其中 R³ 亦可為烷基矽烷。使用這些有機銅(I)化合物當作 CVD 先質的優點係高的熱安定性、揮發性及能使用 CVD 技術沈積高品質的銅膜。這些先質係分離為可蒸餾的液體或低熔點固體且被汽化而無分解，在低溫於金屬或導電性表面上選擇性地沈積銅。

英文發明摘要 (發明之名稱：Organocopper Precursors for Chemical Vapor Deposition) and a Method of Depositing Copper on a Substrate Using Said Precursors

This invention provides organocopper(I) compounds containing an acetoacetate derivative and an appropriate neutral ligand to form $(R^3COOCR^2COR^1)Cu^{+1}\{L\}_x$, where x is 1, 2 or 3 and L is a neutral ligand which is a phosphine, phosphite or an unsaturated hydrocarbon. Both R¹ and R³ are each independently C₁-C₉ alkyl or aryl groups and R² is H, F, C₁-C₉ alkyl or aryl groups, wherein R³ may also be an alkylsilane group. The advantages of using these organocopper(I) compounds as CVD precursors are high thermal stability, volatility and ability to deposit high-quality copper films using CVD techniques. These precursors were isolated as distillable liquids or low melting solids and are vaporized without decomposition to deposit copper selectively on a metallic or electrically conductive surfaces at low temperatures.

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

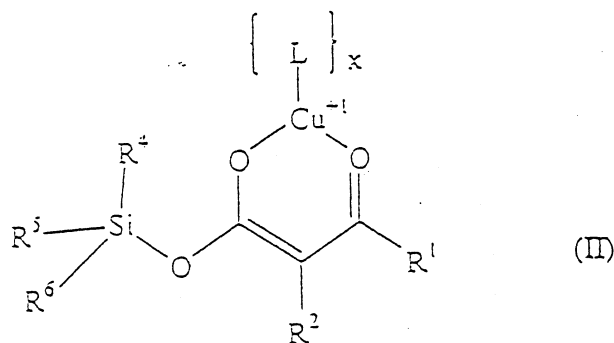
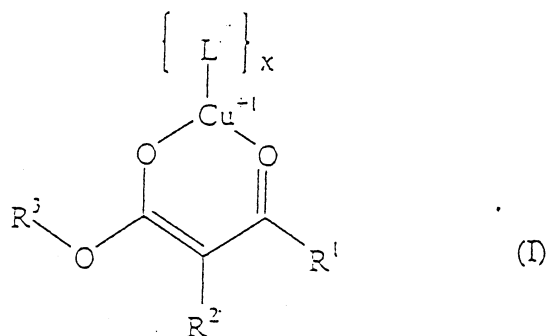
六、申請專利範圍

1. 一種下式 (I) 或 (II) 的組成 $(R^3COOCR^2COR^1)Cu^{+1}\{L\}_x$ 之揮發性固體或液體銅先質，

其中：

L 係中性配位體且 x 係 1、2 或 3，且

帶電的配位體係乙醯醋酸酯衍生物，其中 R^1 和 R^3 各獨立地係 C_1 - C_9 烷基或芳基，而 R^2 可為 H、F 或 C_1 - C_9 烷基或芳基，其中 R^3 亦可為一種烷基矽烷基， $\{-Si(R^4)(R^5)(R^6)\}$ ，其中 R^4 、 R^5 和 R^6 獨立地可為連接於矽上的 C_1 - C_9 烷基或芳基或烷氧基(-OR，其中 R 係 C_1 - C_9 烷基或芳基)。



2. 如申請專利範圍第 1 項之先質，其中該中性配位體 L 係膦或亞磷酸酯， $\{P(R^7)(R^8)(R^9)\}$ ，其中 R^7 、 R^8 和 R^9 各

六、申請專利範圍

獨立地係羥基或 C_1 - C_9 烷基或芳基或烷氧基(-OR，其中 R 係 C_1 - C_9 烷基或芳基)。

3.如申請專利範圍第 2 項之先質，其中 R^1 係甲基， R^2 係氫，而 R^3 係丁基。

4.如申請專利範圍第 2 項之先質，其中 R^7 、 R^8 和 R^9 各係甲氧基。

5.如申請專利範圍第 4 項之先質，其中 x 係 1， R^1 係甲基， R^2 係氫，而 R^3 係第三丁基。

6.如申請專利範圍第 1 項之先質，其中中性配位體 L 係不飽和烴為 $(R^{10})(R^{11})-C=C-(R^{12})(R^{13})$ ，含有至少一個碳-碳雙鍵，其中 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 各獨立地係 H、F、 C_1 - C_9 烷基或芳基或一種烷基矽烷基， $\{-Si(R^{14})(R^{15})(R^{16})\}$ ，其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 獨立地可為連接於矽上的 C_1 - C_9 烷基或芳基或烷氧基(-OR，其中 R 係 C_1 - C_9 烷基或芳基)，及 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 或 R^{13} 中任一組合可連接一起以形成至少一個 C_4 - C_{16} 環脂族環，含有至少一個碳-碳雙鍵。

7.如申請專利範圍第 6 項之先質，其中 R^1 係甲基， R^2 係氫，而 R^3 係丁基。

8.如申請專利範圍第 6 項之先質，其中中性配位體係 1,5-二甲基-1,5-環辛二烯。

9.如申請專利範圍第 8 項之先質，其中 x 係 1， R^1 係甲基， R^2 係氫，而 R^3 係第三丁基。

10.如申請專利範圍第 1 項之先質，其中中性配位體 L 係不飽和烴為 $(R^{17})-C\equiv C-(R^{18})$ ，含有至少一個碳-碳三鍵，

六、申請專利範圍

其中 R^{17} 和 R^{18} 各獨立地係 H、F、 C_1 - C_9 烷基或芳基或一種烷基矽烷基， $\{-Si(R^{14})(R^{15})(R^{16})\}$ ，其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 獨立地可為連接於矽上的 C_1 - C_9 烷基或芳基或烷氧基(-OR，其中 R 係 C_1 - C_9 烷基或芳基)，及 R^{17} 和 R^{18} 可連接一起以形成至少一個 C_4 - C_{16} 環脂族環，含有至少一個碳-碳三鍵。

11.如申請專利範圍第 10 項之先質，其中 R^1 係甲基， R^2 係氫，而 R^3 係丁基。

12.如申請專利範圍第 10 項之先質，其中中性配位體係雙三甲基甲矽烷基乙炔。

13.如申請專利範圍第 12 項之先質，其中 x 係 1， R^1 係甲基， R^2 係氫，而 R^3 係第三丁基。

14.如申請專利範圍第 1 項之先質，其係用於在基材上沈積銅，其中銅先質在 15-100°C 的溫度間汽化及遷移至該基材。

15.如申請專利範圍第 1 項之先質，其係用於在基材上沈積銅，其中銅先質係汽化及遷移至該基材，於惰性載體氣體如氮、氦或氬的存在下，當作遷移方法。

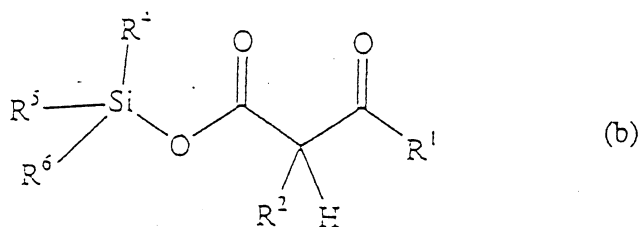
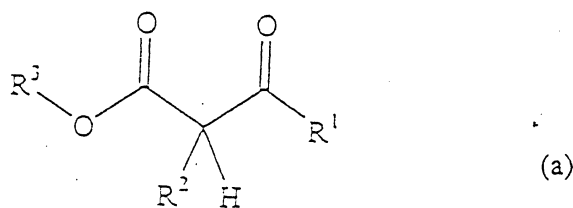
16.如申請專利範圍第 1 項之先質，其係用於在基材上沈積銅，其中銅先質係汽化及遷移至該基材，其被加熱至一介於 100-300°C 之間的溫度。

17.如申請專利範圍第 1 項之先質，其係用於在基材上沈積銅，其中銅先質係汽化及遷移至基材，於水的分壓之存在下，其用於增加銅的沈積速率。

18.如申請專利範圍第 1 項之先質，其係用於在基材上

六、申請專利範圍

沈積銅，其中銅先質包括一種添加劑以產生摻合物，其中添加劑係下式 (a) 或 (b) 之乙醯醋酸酯衍生物 ($R^3\text{COOCH}R^2\text{COR}^1$)，用於促進不均化反應及增加銅的沈積速率，其中 R^1 和 R^3 各獨立地係 C_1 - C_9 烷基或芳基，而 R^2 可為 H、F 或 C_1 - C_9 烷基或芳基，其中 R^3 亦可為一種烷基矽烷基， $\{-\text{Si}(R^4)(R^5)(R^6)\}$ ，其中 R^4 、 R^5 和 R^6 獨立地可為連接於矽上的 C_1 - C_9 烷基或芳基或烷氧基(-OR，其中 R 係 C_1 - C_9 烷基或芳基)。



19.如申請專利範圍第 1 項之先質，其係用於在基材上沈積銅，其係於水蒸氣的存在下。

20.如申請專利範圍第 1 項之先質，其係用於在基材上沈積銅，其中銅先質包括一種添加劑以產生摻合物，其中添加劑係磷或亞磷酸酯 $\{P(R^7)(R^8)(R^9)\}$ ，用於防止材料在遷移期間或加熱期間過早分解，其中 R^7 、 R^8 和 R^9 各獨立

六、申請專利範圍

地係經基或 C₁-C₉ 烷基或芳基或烷氧基(-OR，其中 R 係 C₁-C₉ 烷基或芳基)。

21.如申請專利範圍第 1 項之先質，其係用於在基材上沈積銅，其中銅先質包括一種添加劑以產生摻合物，其中添加劑係不飽和烴為(R¹⁰)(R¹¹)-C=C-(R¹²)(R¹³)，含有至少一個碳-碳雙鍵，其中 R¹⁰、R¹¹、R¹² 和 R¹³ 各獨立地係 H、F、C₁-C₉ 烷基或芳基或一種烷基矽烷基，{-Si(R¹⁴)(R¹⁵)(R¹⁶)}，其中 R¹⁴、R¹⁵ 和 R¹⁶ 獨立地可為連接於矽上的 C₁-C₉ 烷基或芳基或烷氧基(-OR，其中 R 係 C₁-C₉ 烷基或芳基)，而 R¹⁰、R¹¹、R¹² 或 R¹³ 中任一組合可連接一起以形成至少一個 C₄-C₁₆ 環脂族環，含有至少一個碳-碳雙鍵。

22.如申請專利範圍第 1 項之先質，其係用於在基材上沈積銅，其中銅先質包括一種添加劑以產生摻合物，其中添加劑係不飽和烴為(R¹⁷)-C≡C-(R¹⁸)，含有至少一個碳-碳三鍵，其中 R¹⁷ 和 R¹⁸ 各獨立地係 H、F、C₁-C₉ 烷基或芳基或一種烷基矽烷基，{-Si(R¹⁴)(R¹⁵)(R¹⁶)}，其中 R¹⁴、R¹⁵ 和 R¹⁶ 獨立地可為連接於矽上的 C₁-C₉ 烷基或芳基或烷氧基(-OR，其中 R 係 C₁-C₉ 烷基或芳基)，而 R¹⁷ 和 R¹⁸ 可連接一起以形成至少一個 C₄-C₁₆ 環脂族環，含有至少一個碳-碳三鍵。

23.如申請專利範圍第 1 項之先質，其係用於在基材上沈積銅，其中銅先質係汽化及遷移至基材，在沈積期間於氫氣的分壓之存在下，以減少所產生的銅膜之雜質含量。

六、申請專利範圍

24.如申請專利範圍第 1 項之先質，其係用於在基材上沈積銅，其中銅先質係汽化及遷移至基材，接著熱退火，使用氫氣分壓以減少所產生的銅膜之雜質含量。

25.如申請專利範圍第 1 項之先質，其係用於在基材上沈積銅，其中銅先質係汽化及遷移至基材，以便在金屬或導電性基材上選擇性地沈積銅。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線