

公告本

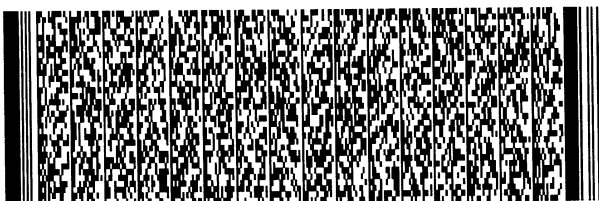
申請日期： <u>88.12.7</u>	案號： <u>88121391</u>
類別： <u>1730 16/44</u>	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

476806

一、發明名稱	中文	金屬CVD前驅物的再生方法
	英文	Regeneration of Metal CVD Precursors
二、發明人	姓名 (中文)	1. 約翰·安東尼·湯馬士·諾門 2. 約翰·卡麥隆·戈登 3. 千崎 佳秀
	姓名 (英文)	1. John Anthony Thomas Norman 2. John Cameron Gordon 3. Yoshihide SENZAKI
	國籍	1. 英國 2. 英國 3. 日本
	住、居所	1. 美國加州英西尼它·維亞維聯那242號 2. 美國新墨西哥州拉斯阿拉摩斯·木園路2857號 3. 美國加州卡斯巴·烏魯普街6808號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 氣體產品及化學品股份公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. Air Products and Chemicals, Inc.
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道7201號
	代表人姓名 (中文)	1. 威廉·F·馬許
	代表人姓名 (英文)	1. William F. Marsh



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

美國 US

1998/12/7 09/206427

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

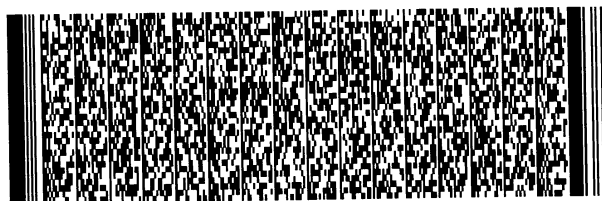
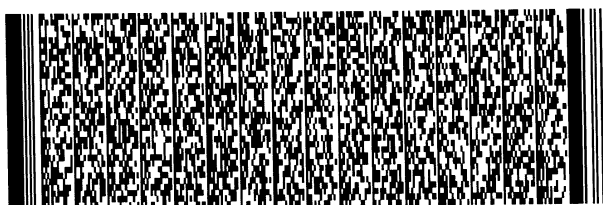
發明背景

許多用於半導體製造之製程包含使用含金屬化學物或其溶液，其目的在於沈積薄金屬層至晶圓表面。其例子包括於化學氣相沈積(CVD)製程中使用六氟化鎢用於鎢金屬化，於化學氣相沈積(CVD)製程中使用無水雙甲基鋁用於鋁沈積，於化學氣相沈積製程中使用銅(hfac)(tmvs)類前驅物(其中(tmvs)是三甲烯基乙烯基矽烷，而(hfac)是1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-二戊醯酮)用於薄銅膜成長，另外使用水溶性含銅水溶液用於銅薄膜的電鍍或無電鍍沈積。

銅及鎳化學氣相沈積(CVD)製程的例子在美國專利第5,085,731；5,098,516；5,144,049；5,187,300；5,322,712；及3,594,216號中可發現。

在CVD製程中始終有一部份的化學前驅物於通過製程反應腔室無改變。典型地，這未反應物質，與其它已反應前驅物流出物，必須在自反應腔室下游的減廢系統內被化學中性化或被分解。產生之物質然後被當作是毒性化學廢棄物丟棄。通常減廢技術有無菌地毀滅性"燃燒盒"系統，化學反應除毒裝置以及化學吸附器，處置這些廢棄物是既昂貴以及對於環境有害的，特別是對於銅的情形，因為已知它為一含重金屬物質。處置含銅廢棄物亦發生在使用於電鍍及無電鍍銅技術之水溶性銅溶液時。

在文獻中已有人建議補捉銅CVD副產物，"Removal of Byproducts from CVD Copper Effluent Streams" No.41242, Research Disclosure (Aug 1998)，第

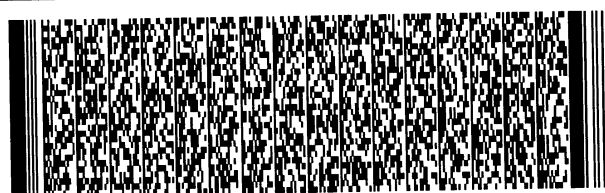
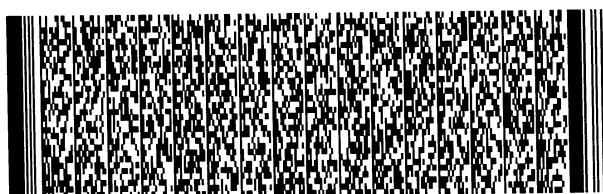


五、發明說明 (2)

1059-1061頁，其中銅六氟醋酸丙酮三甲烯基乙基矽烷 ("Cu(hfac)tmvs") 是銅CVD前驅物，其造成銅金屬沈積以及一未反應之Cu(hfac)(tmvs)，Cu(hfac)₂與tmvs混合之副產物。未反應之Cu(hfac)(tmvs)在溫度大約200°C被轉換成Cu(hfac)₂，而形成一包含Cu(hfac)₂及tmvs的流出物。於溫度低於50°C的冷陷阱中從此混合物中捕捉固態Cu²⁺(hfac)₂做為回收。

美國專利第3,356,527號使用氫氣做為載氣及還原劑自Cu(hfac)₂沈積銅。所產生之Hfac螯合自由配位子被冷捕捉及再生。相同的揭露在: Temple等人, "自二價銅六氟醋酸丙酮化學氣相沈積銅", J. Electrochem. Soc. Vol. 136, No. 11. Nov. 1989, pp. 3525-3529; Kaloyems等人, "用於微電子應用之裝置一元件品質銅膜之低溫有機金屬化學氣相沈積(LTMOCVD)", J. Electr. Mat., Vol. 19, No. 3, 1990, pp. 271-276; Van Hemert等人, "使用金屬螯合物之氫還原法進行氣相沈積金屬", J. Electrochem. Soc., Vol., 112, No. 11, Nov. 1965, pp. 1123-1126; 以及Oehr等人, "使用銅-六氟-醋酸丙酮進行電漿CVD的薄銅膜", Appl. Phys., A 45(1988), pp. 151-154。

本發明克服銅CVD製程減廢以及化學成份無效率利用之缺點，其中經由提供一獨特的製程改進方法以回收配位子再利用以及再生銅CVD前驅物其細節將詳述如下。



五、發明說明 (3)

發明的簡短總結

本發明是一自一金屬-配位子錯合物副產物或此配位子之金屬-配位子錯合物混合物回收配位子或配位子混合物以及/或一金屬鹽或一金屬鹽混合物之製程。這金屬-配位子錯合物或金屬-配位子錯合物混合物可以是化學氣相沈積(CVD)製程的流出物或副產物，其中沈積出金屬或含金屬材料。典型地這流出物是化學反應產物與未反應CVD前驅物之混合物。回收製程包含：

回收一銅-配位子錯合物副產物或此配位子之金屬-配位子錯合物混合物，其產生是因為自一金屬-配位子錯合物前驅物或金屬-配位子錯合物前驅物混合物沈積該金屬或含金屬材料。

使用一質子化試劑接觸此銅-配位子錯合物副產物或此配位子之金屬-配位子錯合物副產物混合物；以及

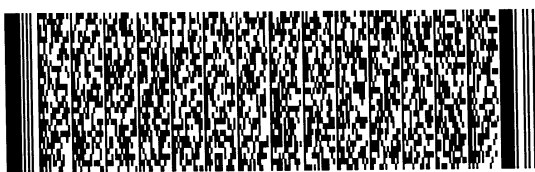
進一步地回收不含金屬的一配位子或諸配位子及/或不含該配位子之金屬鹽。

因此而回收之配位子為存在於該金屬-配位子錯合物副產物之陰離子(L¹)⁻的共軛酸(L¹H)形式的被回收。

較佳地，以存在於該金屬-配位子錯合物副產物之陰離子(L¹)⁻的共軛酸(L¹H)形式被回收之配位子是選自以下族群包含：

(a) β-雙酮，其化學式：

$R^1C(O)CHR^2C(O)R^3$ ，其中R¹和R³是烷基或芳香基碳氫化合物、或氟化烷基或氟化芳香基碳氫化合物、或甲矽烷基



五、發明說明 (4)

取代烷基或甲矽烷基取代芳香基碳氫化合物、或烷羰基或芳羰基族群， R^2 是烷基或芳香基碳氫化合物、或氟化烷基或氟化芳香基碳氫化合物、或烷羰基或芳羰基、或鹵素或氫；

(b) β -酮亞胺，其化學式：

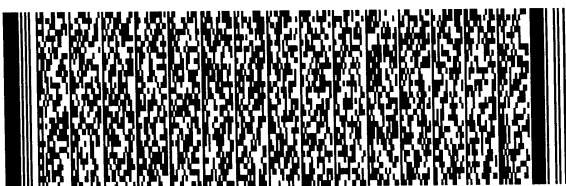
$R^1C(O)CHR^2C(NR^3)R^4$ ，其中 R^1 和 R^4 是烷基或芳香基碳氫化合物、或氟化烷基或氟化芳香基碳氫化合物、或甲矽烷基取代烷基或甲矽烷基取代芳香基碳氫化合物、或烷羰基或芳羰基， R^2 是烷基或芳香基碳氫化合物、或氟化烷基或氟化芳香基碳氫化合物、或鹵素或氫、或烷羰基或芳羰基， R^3 是烷基或芳基碳氫化合物、或氟化烷基或氟化芳香基碳氫化合物、或甲矽烷基取代烷基或甲矽烷基取代芳香基碳氫化合物、或氫；

(c) β -雙亞胺其化學式：

$R^1C(NR^3)CHR^2C(NR^5)R^4$ ，中其 R^1 和 R^4 是烷基或芳香基碳氫化合物、或氟化烷基或氟化芳香基碳氫化合物、或甲矽烷基取代烷基或甲矽烷基取代芳香基碳氫化合物、或烷羰基或芳羰基， R^2 是烷基或芳香基碳氫化合物、或氟化烷基或氟化芳香基碳氫化合物、或鹵素或烷羰基或芳羰基或氫， R^3 是烷基或芳香基碳氫化合物、或含氟烷基或含氟芳香基碳氫化合物或氫， R^5 是烷基或芳基碳氫化合物、或氟化烷基或氟化芳香基碳氫化合物或氫；以及

(d) 配位子，其通用化學式：

$(R)(H)_n$ 其中R是一有機或無機配位子其含有(n個)酸



五、發明說明 (5)

性質子，因此R於一完全去質子化的狀況，對於 $n=1$ ， $n=2$ ， $n=3$ ，分別可以是單陰離子，雙陰離子，三陰離子。於金屬錯合物 $[M^{+x}][R^{-n}]_y$ ，其中 $ny=x$ ，R以該酸 $(R)(H)_n$ 之共軛鹼的形式存在。對於 $n=1$ 的R例子包括，但不限制於，環五雙烯陰離子、碳酸根陰離子以及醯胺陰離子。對於 $n=2$ 的R例子包括，但不限制於，2,4-戊二醯酮二陰離子， β -酮亞胺二陰離子，二羧酸二陰離子。

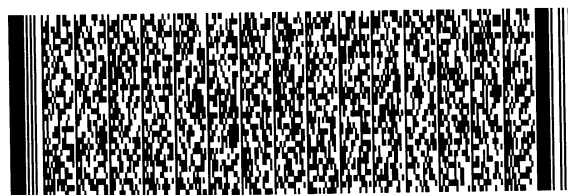
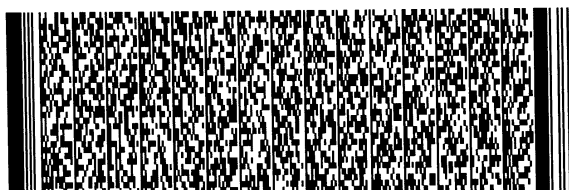
更特定地，用於該化學氣相沈積(CVD)製程之金屬-配位子錯合物前驅物(從其中產生該CVD流出物並被接續處理)的種類由一型式為 (L^1H) 的第一配位子其配位於作為其共軛鹼的一金屬離子，及一第二中性穩定化配位子 (L^2) 所組成，該第二中性穩定化配位子 (L^2) 選自以下族群，其包含：

(a) 烯烴及甲矽烷基烯烴；

$(R^6)(R^7)(C)(C)(R^8)(R^9)$ ，其中 R^6 ， R^7 ， R^8 ，及 R^9 ，各別地可以是烷基或芳香基碳氫化合物、或一 $Si(R^{10})_3$ 具取代矽基，其中 R^{10} 基各別地可以是烷基，芳香基或 $(O)(R^{11})$ 醚基，其中 R^{11} 選自烷基或芳香基碳氫化合物； R^6 或 R^7 可以以一 $-(CH_2)_n$ 架橋伸甲基連接至 R^8 或 R^9 ，其中 n 是1至4；在後者例子中，如果任一連接基 R^6 ， R^7 ， R^8 或 R^9 是具取代矽基，則它們的化學式變成 $Si(R^{10})_2(CH_2)$ ，其中 (CH_2) 單位是連接 $(CH_2)_n$ 連接鏈的一部分；

(b) 炔及甲矽烷基炔：

$(R^{12})(C)(C)(R^{13})$ 其中 R^{12} 及 R^{13} 是烷基或芳香基碳氫化合



五、發明說明 (6)

物、或 $\text{Si}(\text{R}^{14})_3$ 型態之具取代矽基，其中 R^{14} 基各別地可以是烷基碳氫化合物，芳香基碳氫化合物，或 $(\text{O})(\text{R}^{15})$ 醚基，其中 R^{15} 是選自烷基或芳香基碳氫化合物；

(c) 磷及亞磷酸鹽：

$\text{P}(\text{R}^{16})_3$ 其中 R^{16} 可以是獨自地或混合地烷基，芳香基，氟烷基，氟芳香基，烷羥基，芳香羥基，氟烷羥基或氟芳香羥基；及

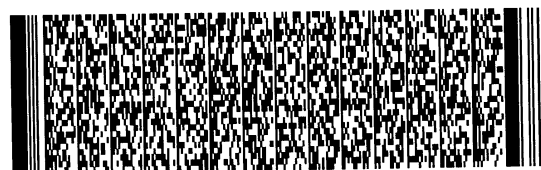
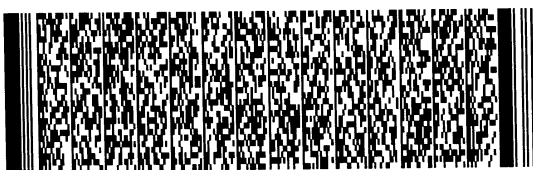
(d) 氮：

$\text{N}(\text{R}^{17})_3$ 其中每一個 R^{17} 可以是獨自地或混合地烷基，芳香基，氟烷基，氟芳香基或氫。

較佳地，該金屬係選自元素週期表第I族至第十六族的元素，包含鑰系及銅系。更合適地，該金屬是選自過渡金屬及其混合物所組成之族群。最佳地，該金屬是選自包含銅、銀、金、鎳、鈮、鉑、鈷、銻、鈦及銻及其混合物之族群。

在一特別具體例中，本發明是一自一銅-配位子錯合物副產物或此配位子之銅-配位子錯合物混合物回收一型態 (L^1H) 及 (L^2) 之配位子或配位子混合物以及/或銅鹽之方法，該銅-配位子錯合物副產物或此配位子之銅-配位子錯合物混合物是由於自一銅-配位子錯合物前驅物沈積銅而產生，該方法包含：

回收一銅-配位子錯合物副產物或此配位子之銅-配位子錯合物混合物，該銅-配位子錯合物副產物或此配位子之銅-配位子錯合物混合物是由於自一銅-配位子錯合物前



五、發明說明 (7)

驅物沈積銅而產生；

使用一質子化試劑接觸該銅-配位子錯合物副產物或此配位子之銅-配位子錯合物副產物之混合物；以及

進一步地回收不含銅鹽之配位子，及/或回收不含配位子之銅鹽。

在一更特定具體例中，本發明是一自一二價銅-配位子錯合物副產物， $\text{Cu}^{2+}(1,1,1,5,5,5\text{-六氟-2,4-戊二醯酮}^{-1})_2$ 回收-1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二醯酮配位子之製程，包含：

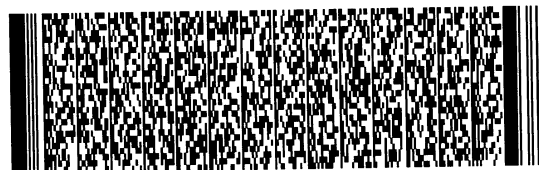
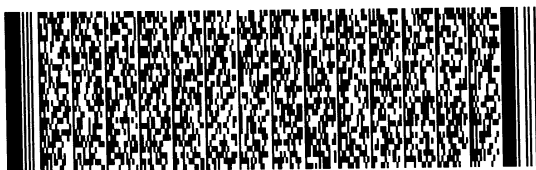
提供一於一製程流中的包含 $\text{Cu}^{2+}(1,1,1,5,5,5\text{-六氟-2,4-戊二醯酮}^{-1})_2$ 之銅-配位子錯合物副產物；

自該製程流中移出包含 $\text{Cu}^{2+}(1,1,1,5,5,5\text{-六氟-2,4-戊二醯酮}^{-1})_2$ 之銅-配位子錯合物副產物；

使用一質子化試劑接觸該包含 $\text{Cu}^{2+}(1,1,1,5,5,5\text{-六氟-2,4-戊二醯酮}^{-1})_2$ 之銅-配位子錯合物副產物，該質子化試劑選自以下族群包含，但不限制於：硫酸，鹽酸，碘酸，硼酸，氟酸，三氟醋酸，三氟甲烷磺酸，醋酸，氯醋酸，三氯醋酸，硝酸，亞硫酸，五氟酚，五氯酚，二羧酸，氟化二羧酸，氟化羥基羧酸，過氯酸，亞硝酸，羧酸，過氯羧酸，羥羧酸，磷酸，固態酸離子交換樹脂，硫化氫，水，以及其混合物；以及

回收1,1,1,5,5,5,-六氟-2,4-戊二醯酮。

較佳地，於本發明之此特定具體例中，回收之1,1,1,5,5,5,-六氟-2,4-戊二醯酮更進一步與銅化合物接觸以生



五、發明說明 (8)

成銅⁺¹(1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)。

較佳地，所使用銅化合物是選自包含銅鹵化物、銅氧化物、銅碳酸鹽、及其混合物的族群。

較佳地，銅於一自Cu⁺¹(1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)中產生銅金屬的化學氣相沈積中被沈積，且前述Cu²⁺(1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)₂以及未反應Cu⁺¹種類被產生於前述製程流中。

較佳地，Cu⁺¹(1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)是Cu⁺¹(1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)(三甲基乙烯基矽烷)。

在另一具體例中，本發明是一自一包含Cu⁺¹(1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)及Cu²⁺(1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)₂之混合物之製程流中回收1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮配位子之製程，包含：

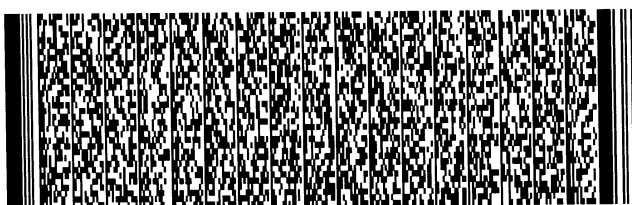
加熱於該製程流中的該混合物以將Cu⁺¹(1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)轉換形成Cu²⁺(1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)₂；

自該製程流分離出包含Cu²⁺(1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)₂之銅-配位子錯合物副產物；

以一質子化試劑接觸該包含Cu²⁺(1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)₂之銅-配位子錯合物副產物；以及

回收1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮。

較佳地，回收之1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮與含銅化合物接觸生成Cu⁺¹(1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯



五、發明說明 (9)

酮⁻¹)。

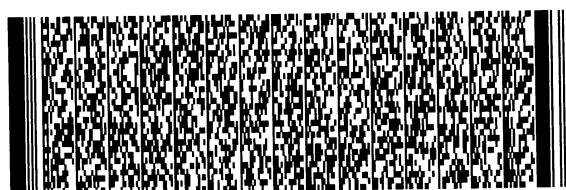
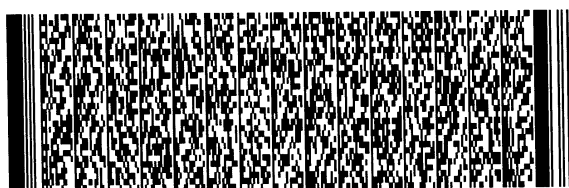
更佳地，所生成之Cu⁺¹(1, 1, 1, 5, 5, 5, -六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)進一步與三甲基乙烯基矽烷反應生成Cu⁺¹(1, 1, 1, 5, 5, 5, -六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹) (三甲基乙烯基矽烷)。

通常所需使用之質子化試劑被要求比以其釋放之配位子質子化(共軛酸)型態更加酸性(較低pKa)。

較佳地，質子化試劑是選自，但不限制於，由硫酸，鹽酸，碘酸，硼酸，氟酸，三氟醋酸，三氟甲烷磺酸，醋酸，氯醋酸，三氯醋酸，硝酸，亞硫酸，五氟酚，五氯酚，二羧酸，氟化二羧酸，氟化羥基羧酸，過氯酸，亞硝酸，羧酸，過氯羧酸，羥羧酸，磷酸，固態酸離子交換樹脂，硫化氫，水，以及其混合物所組成之族群。

發明的詳細描述

本發明提供一補捉化學氣相沈積流出物之方法，其中該CVD流出物包含CVD金屬-配位子錯合物副產物或後者與未反應CVD金屬-配位子錯合物前驅物之混合物。以及將這些組成份質子化以釋放其配位子用於再循環成新鮮金屬前驅物。此外，本方法亦可用於自金屬-配位子錯合物中以金屬或金屬鹽形態加予回收而再循環用於形成新鮮金屬前驅物或為其它目的。如同用於本發明中，所回收之金屬配位子錯合物副產物可以相同於或相異於用於沈積金屬(例如銅)或含金屬材料(例如氮化鈮)之金屬-配位子錯合物前驅物，或者它可以是該前驅物及該副產物之混合物。以較

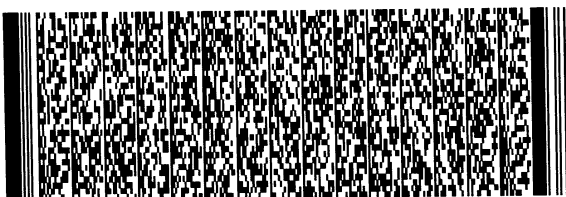


五、發明說明 (10)

佳的銅沈積系統作為例子，銅沈積之前驅物是一單價金屬-配位子錯合物前驅物，然而自該沈積過程中產生的銅-配位子錯合物副產物，意即，銅沈積之副產物主要是一雙價金屬錯合物，雖然該CVD流出物可能是一未反應之單價金屬-配位子錯合物前驅物與雙價金屬-配位子錯合物副產物之混合物。在其它系統一金屬-配位子錯合物前驅物可能並不會產生不同金屬配位子錯合物作為該CVD副產物。如同在此所用的，回收配位子被認為是包含配位子之混合物，且回收之金屬被認為是包括金屬混合物及金屬鹽之混合物，而且金屬-配位子錯合物被認為是包括金屬-配位子錯合物之混合物。在本發明中，當指Cu(hfac)及Cu⁺¹(1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-二戊醯酮⁻¹)時，應瞭解其亦包含結合一附加配位基的亞銅-配位子錯合物，因為該亞銅-配位子錯合物如無穩定化附加配位基下無法穩定。

合適的金屬選自元素週期表第I族至第十六族，包含鏷系及鈾系。更合適地，其金屬是選自包含過渡金屬及其混合物之族群。最佳地，適當地金屬為銅、銀、金、鎳、鈹、鈷、銻、鈦及鋇，本發明中特別合適的是銅。

本發明較佳地對一使用Cu(hfac)(tmvs)型態前驅物的銅CVD製程提供一捕捉及回收方法，以避免如上所敘述的昂貴花費及與環境妥協之減廢技術。該製程使用銅CVD製程的反應產物混合物之質子化以再生結合於此銅-配位子錯合物混合物中之配位子。因此陰離子配位子之共軛酸與這混合物中之中性穩定化配位子一起被釋放出來。



五、發明說明 (11)

Hhfac 是一(L^1H)配位子的例子其能直接與銅金屬例如(L^1)結合，但其它配位基("L¹H")亦視同本發明：

(L^1H)- β -雙酮其化學式：

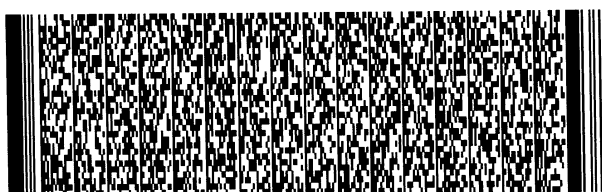
$R^1C(O)CHR^2C(O)R^3$ 其中 R^1 和 R^3 是烷基或芳香基碳氫化合物、或氟化烷基或氟化芳香基碳氫化合物、或甲矽烷基取代烷基或甲矽烷基取代芳香基碳氫化合物、或烷羰基或芳羰基族群， R_2 是烷基或芳香基碳氫化合物、或氟化烷基或氟化芳香基碳氫化合物、或烷羰基或芳羰基、或鹵素或氫。較佳的是， R^1 和 R^3 是C1至C8烷基或氟化烷基。 R^2 可以也是C1至C8烷基或氟化烷基，但較佳地是氫。

(L^1H)- β -酮亞胺其化學式：

$R^1C(O)CHR^2C(NR^3)R^4$ 其中 R^1 和 R^4 是烷基或芳香基碳氫化合物、或氟化烷基或氟化芳香基碳氫化合物、或甲矽烷基取代烷基或甲矽烷基取代芳香基碳氫化合物、或烷羰基或芳羰基， R^2 是烷基或芳香基碳氫化合物、或氟化烷基或氟化芳香基碳氫化合物、或鹵素或氫、或烷羰基或芳羰基， R^3 是烷基或芳基碳氫化合物、或氟化烷基或氟化芳香基碳氫化合物、或氫。較佳的是， R^1 ， R^2 和 R^4 是C1至C8烷基或氟化烷基。 R^3 可以也是C1至C8烷基或氟化烷基，但較佳地是氫。

(L^1H)- β -雙亞胺其化學式：

$R^1C(NR^3)CHR^2C(NR^5)R^4$ 其中 R^1 和 R^4 是烷基或芳香基碳氫化合物、或氟化烷基或氟化芳香基碳氫化合物、或甲矽烷基取代烷基或甲矽烷基取代芳香基碳氫化合物、或烷羰基



五、發明說明 (12)

或芳羥基， R^2 是烷基或芳香基碳氫化合物、或氟化烷基或氟化芳香基碳氫化合物、或鹵素或烷羥基或芳羥基或氫， R^3 和 R^5 各別地是烷基或芳香基碳氫化合物、或氟化烷基或氟化芳香基碳氫化合物或氫。較佳的是， R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 和 R^5 是 C1 至 C8 烷基或氟化烷基。 R^3 可以是 C1 至 C8 烷基或氟化烷基；並且

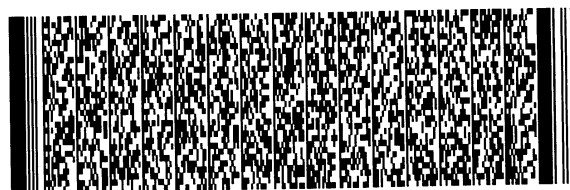
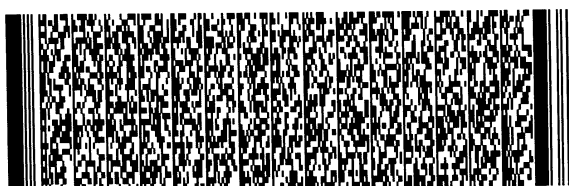
(L^1H) 配位基其通用化學式：

(R)(H) $_n$ 其中 R 是一有機或無機配位子其含有 (n 個) 酸性質子，因此 R 於一完全去質子化的狀況，對於 $n=1$ ， $n=2$ ， $n=3$ ，分別可以是單陰離子，雙陰離子，三陰離子。於金屬錯合物 [M^{+x}][R^{-n}] $_y$ ，其中 $ny=x$ ， R 以該酸 (R)(H) $_n$ 之共軛鹼的形式存在。對於 $n=1$ 的 R 例子包括，但不限制於，環五雙烯陰離子、碳酸根陰離子以及醯胺陰離子。對於 $n=2$ 的 R 例子包括，但不限制於，2,4-戊二醯酮二陰離子， β -醯亞胺二陰離子。

$Tmvs$ 是一範例的中性穩定化配位基，但其它穩定化配位基 (" L^2 ") 亦視為相等；

(L^2) 烯烴及甲矽烷基烯烴：

(R^6)(R^7)(C)(C)(R^8)(R^9)，其中 R^6 ， R^7 ， R^8 ，及 R^9 ，各別地可以是烷基或芳香基碳氫化合物、或一 $Si(R^{10})_3$ 具取代矽基，其中 R^{10} 基各別地可以是烷基，芳香基或 (O)(R^{11}) 醚基，其中 R^{11} 選自烷基或芳香基碳氫化合物； R^6 或 R^7 可以以一 $-(CH_2)_n$ 架橋伸甲基連接至 R^8 或 R^9 ，其中 n 是 1 至 4；在後者例子中，如果任一連接基 R^6 ， R^7 ， R^8 或 R^9 是具取代矽基，則



五、發明說明 (13)

它們的化學式變成 $\text{Si}(\text{R}^{10})_2(\text{CH}_2)$ ，其中 (CH_2) 單位是連接 $(\text{CH}_2)_n$ 連接鏈的一部分；

(L^2) 炔及甲矽烷基炔：

$(\text{R}^{12})(\text{C})(\text{C})(\text{R}^{13})$ 其中 R^{12} 及 R^{13} 是烷基或芳香基碳氫化合物、或 $\text{Si}(\text{R}^{14})_3$ 型態之具取代矽基，其中 R^{14} 基各別地可以是烷基碳氫化合物，芳香基碳氫化合物，或 $(\text{O})(\text{R}^{15})$ 醚基，其中 R^{15} 是選自烷基或芳香基碳氫化合物；

(L^2) 磷及亞磷酸鹽：

$\text{P}(\text{R}^{16})_3$ 其中 R^{16} 可以是獨自地或混合地烷基，芳香基，氟烷基，氟芳香基，烷羥基，芳香羥基，氟烷羥基或氟芳香羥基；及

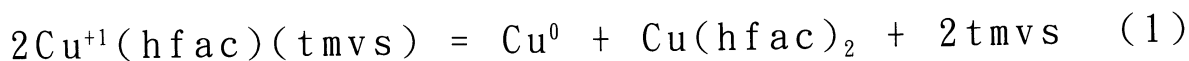
(L^2) 氮：

$\text{N}(\text{R}^{17})_3$ 其中每一個 R^{17} 可以是獨自地或混合地烷基，芳香基，氟烷基，氟芳香基或氫。

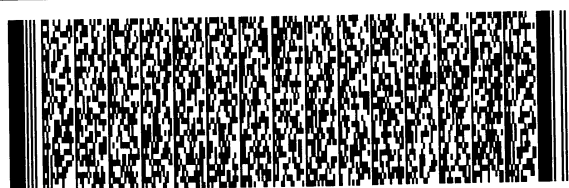
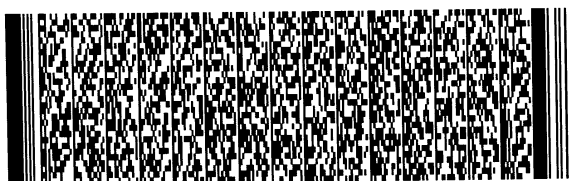
本發明提供一簡易方法其中於製程腔室排出流中所有的揮發性含銅物質可以被捕捉，且有效地被再循環成高純度的起始物質，從而製備新鮮之銅前驅物。

從美國專利第 5,144,049 號已知 $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{tmvs})$ 型態的前驅物以一簡易熱製程來化學氣相沈積銅膜，其製程根據以下式(1)顯示之化學不均化反應加予驅動。

$\text{Cu}^{2+}(\text{hfac})_2$ 及 tmvs 副產物都是易揮發的，因此以蒸氣離開化學氣相沈積反應器。



由於使用這及相關連之前驅物的銅化學氣相沈積製程



五、發明說明 (14)

的效率低100%，因此部分未反應的 $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{tmvs})$ 物質從製程腔室中流出，而與 $\text{Cu}^{+2}(\text{hfac})_2$ 及 tmvs 製程流出物相混。有一些方式可使這些流出物被捕捉，以允許它被最終再循環形成清潔的銅前驅物。

如同以上摘錄的研究揭露文獻中所教導的，假如這部份未反應蒸氣流在它自化學氣相沈積反應腔室流出後被加熱至大約 200°C 之控制溫度，所有未反應部份(亦即， $(\text{Cu}^{+1}(\text{hfac})(\text{tmvs}))$)將如同以上方程式(1)被轉化。因此在產生流出物製程流之唯一揮發性銅包含物質將會是 $\text{Cu}^{+2}(\text{hfac})_2$ 。典型地這種腔室後熱處理是在主要腔室真空幫浦的上游處理。以此方式該化學氣相沈積腔室幫浦只處理 $\text{Cu}^{+2}(\text{hfac})_2$ 及 tmvs 蒸氣，其將不會腐蝕幫浦或沈積銅金屬於其內部，假使它的內部溫度維持在大約低於 200°C 。假如這 $\text{Cu}^{+2}(\text{hfac})_2$ 及 tmvs 蒸氣當它一離開幫浦然後被冷卻在一合適的陷阱只有 $\text{Cu}^{+2}(\text{hfac})_2$ 將沈澱出來形成一穩定結晶固體。一旦該陷阱已滿，可將其密封而從該系統中移除。因此將無含銅之蒸氣被釋放至環境中。替代地，加熱後腔室蒸氣流的完整順序及捕捉固體 $\text{Cu}^{+2}(\text{hfac})_2$ 可以在真空幫浦上游實施。

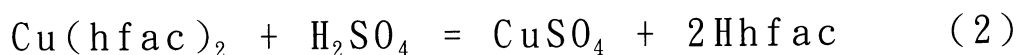
在低很多溫度下所有自化學氣相沈積製程腔室出現之揮發物可以被捕捉，意即 $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{tmvs})$ ， $\text{Cu}^{+2}(\text{hfac})_2$ 及 tmvs ，所有這些都可被注射進入循環製程。

本發明之較佳方面顯示1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮配位子(Hhfac)如何可以自固態 $\text{Cu}^{+2}(\text{hfac})_2$ 捕捉并流



五、發明說明 (15)

出物被再製造，其中Hhfac然後可以化學地處理以再製成原始的銅前驅物，較佳的，Cu(hfac)(tmvs)。使用硫酸作為質子化試劑在這Hhfac再生步驟中方程式是：



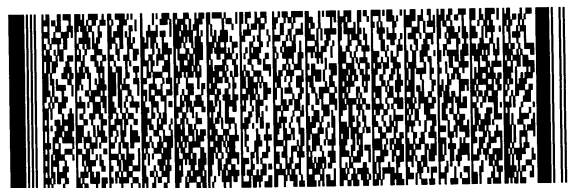
產生之Hhfac然後可以經很多不同製程再生成Cu(hfac)。

這Cu(hfac)將與一穩定化配位子反應，例如三甲基乙烯基矽烷(tmvs)於原位產生原始的銅化學氣相沈積前驅物，Cu(hfac)(tmvs)。

這製程與美國專利號碼5,085,731之製程比較，其中Cu²⁺(hfac)₂可以經由與銅金屬及tmvs接觸直接再循環成起始之銅前驅物，而導致銅金屬之蝕刻。

因此本發明顯示使用Cu(L¹)(L²)的銅化學氣相沈積製程，較佳地Cu(hfac)(tmvs)，其餘參照此處稱為金屬-配位子錯合物前驅物，產生一流出蒸氣流包括Cu²⁺(hfac)₂，tmvs以及Cu(hfac)(tmvs)，其餘參照此處稱金屬-配位子錯合物副產物，其可從流出物中被捕捉再循環成純(L¹H)，較佳為1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二醯酮(意即Hhfac)以及(L²)較佳為tmvs，其可以後續被用於合成新鮮的銅-配位子錯合物前驅物。

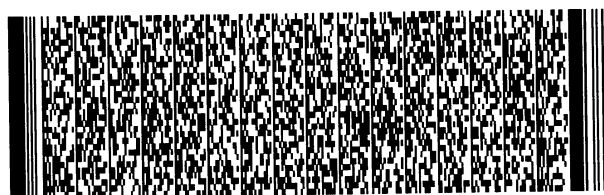
在以下例子，純Cu²⁺(hfac)₂以及替代地Cu²⁺(hfac)₂混合以Cu(hfac)(tmvs)被用以再生Hhfac，後者混合物被當作一低溫捕捉裝置之模型，其中未反應之Cu(hfac)(tmvs)以及Cu²⁺(hfac)₂被捕捉在一起作為混合物。雖然在底下例



五、發明說明 (16)

子中硫酸被用作為質子化試劑從 $\text{Cu}^{2+}(\text{hfac})_2$ 及 $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{tmvs})$ 作為質子來源以再生 (L^1H) 或 Hhfac 配位子，其餘質子化試劑，特別地如同前所述酸也可以被使用。本發明之質子化試劑其定義為：化合物其具有足夠之酸性自由氫質子而能質子化金屬錯合物之 $(\text{L}^1)^-$ 陰離子配位子，使其被釋出成為它的共軛酸配位子 (L^1H) 。這些質子化試劑並不構成一還原環境。氫氣體並不包括在酸性質子化試劑之定義內。氫氣是與其它質子化試劑關鍵地不同在於前者可以在本發明中之製程中造成疏忽地金屬電鍍，然而質子化試劑則否；氫氣因氣態氫的特性顯然地具一操作上危險性。與此對照，本發明之質子化試劑以操作角度而言較安全，且產生 CuX 鹽類(X可以是酸性化質子化試劑之共軛鹼基)，其較易於自一包含一簡易水洗之操作設備中被移除，而且可以用來再生銅化合物例如 Cu_2O 及 CuCl 以產生 $\text{Cu}(\text{hfac})$ 物質，以及最終之起始銅前驅物。這質子化步驟之溫度必須被控制以避免被釋出的此配位子產生任何不想要的分解。相同地，改變被分離出的金屬物質之溫度亦可導致其分解產生不想要的金屬沈積物。

其餘合適之酸性質子化試劑包括，但並不限於：硫酸，鹽酸，碘酸，硼酸，氟酸，三氟醋酸，三氟甲烷硫酸，醋酸，氟化醋酸，三氟醋酸，硝酸，亞硫酸。此外，合適地質子化試劑亦可是五氟酚，五氯酚，二羧酸，氟化二羧酸，氟化羧酸，過氯酸，亞硝酸，羧酸，氫氧羧酸，過氯碳酸，磷酸。固態酸離子交換樹脂亦可被使用例



五、發明說明 (17)

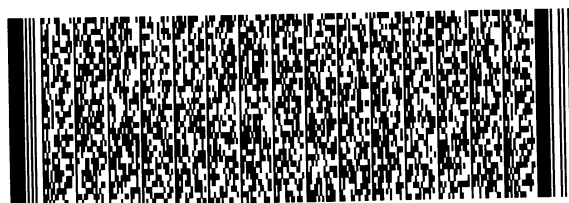
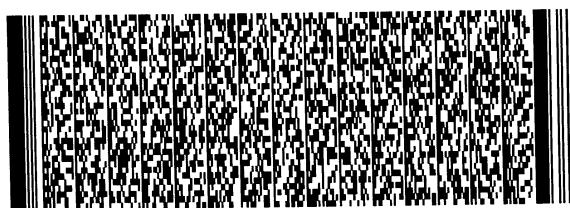
如Nafion。此外，硫化氫或水，典型地水蒸氣，可以被用作為質子化試劑。合適的質子化試劑產生自由Hhfac及tmvs(以Cu(hfac)(tmvs)為例)，或Hhfac(以Cu²⁺(hfac)₂為例)。

在所有這些例子中將形成一銅化合物，其為所使用之酸之鹽類，例如，氯化氫將產生氯化銅，而硫化氫將產生硫化銅等等。在β-雙亞胺及β-酮亞胺及其它對氫敏感之配位子例子中，比較偏好使用非水溶性酸以避免不要的配位子水解。

實施例1

以濃硫酸的配位子質子化從Cu²⁺(hfac)₂釋放1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二醯酮(Hhfac)。

所使用之裝置是一在真空下瓶對瓶轉移揮發物的基本裝置。在一惰性氣氛手套盒中，一個500毫升，裝置有一大型磁旋轉棒的3頸圓底瓶被加入16.2克(0.0338莫耳)的Cu²⁺(hfac)₂，結合以一毛玻璃塞，一橡膠隔膜以及一連接至一接收瓶的轉移臂，該裝置接出於手套盒外，而轉移至一Schlenk線。使用schlenk線技術將該系統抽真空及回注氮氣。含Cu²⁺(hfac)₂之瓶被使用一冰浴冷卻至大約0℃，而該接收瓶於加入酸之前以液態氮冷卻。在氮氣沖洗下小心地加入濃硫酸(移動該橡膠隔膜使該被打開的隔膜與毛玻璃接合處形成一剛好可伸入一滴管之空間)。隨著酸持續加入，暗藍紫結晶之Cu²⁺(hfac)₂改變為淺淡藍(近乎白)



五、發明說明 (18)

色黏固體。硫酸加入直至無剩餘之起始物質之顏色留下為止。在此時，冰浴自反應瓶移除(接收瓶之液態氮冷卻持續進行)而該系統在動態真空下(大約30毫托耳)被幫浦。幫浦持續進行直至無進一步反應瓶之冷卻被注意到。允許接收瓶昇溫至室溫而含無色液體產物之瓶被轉換至一惰性氣氛手套盒中，且放置於一小瓶。產物被以氣相層析儀及質譜分析儀鑑定。回收產率達12.52克(0.0602莫耳，理論產率之89%)，以氣相層析儀分析其純度為99.98%。

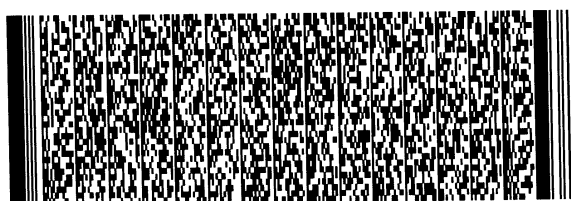
實施例2

從 $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{tmvs})/\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 混合物以濃硫酸之配位子質子化釋放 Hhfac

使用類似於以上實施例1的程序，但加入乾冰/異丙醇用以冷卻其反應瓶，其中加入6.5克(0.0175莫耳)的蒸餾過 $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{tmvs})$ 以及6.9克(0.0144莫耳)， $\text{Cu}^{2+}(\text{hfac})_2$ 在硫酸加入以及轉移揮發物後，無色之 Hhfac 被收集於接收瓶以及連至真空幫浦的液態氮冷卻陷阱中。產物以氣相層析儀及質譜分析儀鑑定為 Hhfac ，回收產物之總產率為7.1克(0.0341莫耳，74%)。GC分析之平均約度為99.80%。

然後以較大之規模重覆這反應作為嘗試同時捕捉回 $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{tmvs})$ 之 tmvs ：

在一惰性氣氛之手套盒，包含 $\text{Cu}^{2+}(\text{hfac})_2$ (10.0克，0.02莫耳)以及 $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{tmvs})$ (10.9克，0.03莫耳)的混合物被置於一500毫升裝置有一旋轉棒兩頸圓底瓶，其經

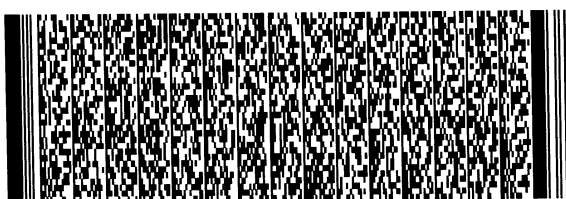


五、發明說明 (19)

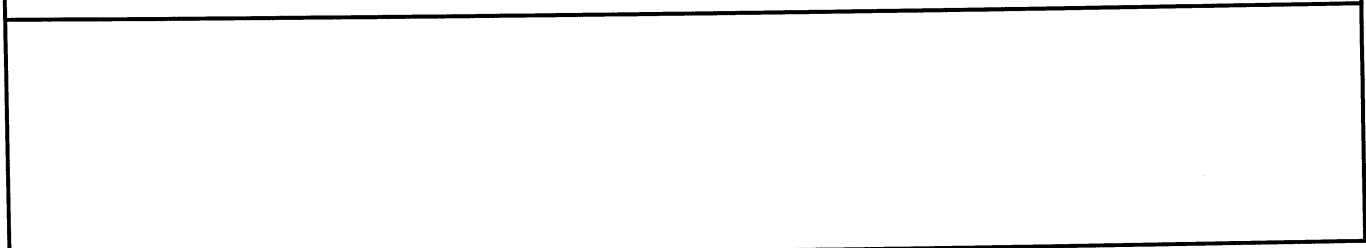
由一轉移歧管被連接於一裝置一鐵弗龍閥有的單頸250毫升圓底瓶。反應瓶然後以一橫隔膜加蓋且整個裝置自手套盒移出，接至一Schlenk線。使用標準的Schlenk線技術將反應瓶以液態氮冷凍且以惰性氣體(亦為氮氣)沖洗，使用滴管加入過量濃縮硫酸。當這反應瓶的內容物仍冷凍時，系統抽真空至低壓(大約30毫托耳)，並且維持靜態真空。該接收瓶然後以液態氮冷卻，反應瓶被允許昇溫至室溫，此時觀察到一淡藍色固體糊及無色液體。一旦在室溫，揮發性產物於動態真空下被捕捉進入於該接收瓶中，反應瓶維持被旋轉。一旦轉移完成且系統解凍，該揮發性無色液體被引入手套盒，稱重且以氣相層析儀鑑別。產率為13.8克。由氣相層析法得知其為Hhfac(96.19%)及TMVS(3.49%)之混合物。

本發明已顯示出可提供一從銅化學氣相沈積製程中回收配位子及穩定配位子的想要的方法，以有效率且有效果之方式回收製程中具價值之化學組成份，可再度用於提供銅化學氣相沈積前驅物。該製程同時克服化學副產物減廢或處理的問題，以及於製程設備中被生腐蝕及電鍍的附加問題。

本發明已就數較佳具體例提出陳述，然而，本發明之完整圍需由以下之申請專利範圍所確認。



圖式簡單說明

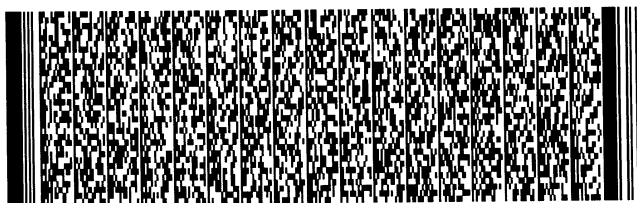


四、中文發明摘要 (發明之名稱：金屬CVD前驅物的再生方法)

一個自一金屬-配位子錯合物副產物諸如 $\text{Cu}^{2+}(\text{1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮})_2$ 回收1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮配位子之方法，包含：提供一於一製程流中的 $\text{Cu}^{2+}(\text{1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮})_2$ 的銅-配位子錯合物副產物；從製程流中冷卻及冷凝出 $\text{Cu}^{2+}(\text{1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮})_2$ 的銅配位子錯合物副產物；以一質子化試劑，諸如：硫酸、鹽酸、碘酸、溴酸、三氟醋酸、三氟甲烷磺酸，酸離子交換樹脂、硫化氫、水蒸氣及其混合物接觸銅-配位子錯合物副產物；以及回收1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮。

英文發明摘要 (發明之名稱：Regeneration of Metal CVD Precursors)

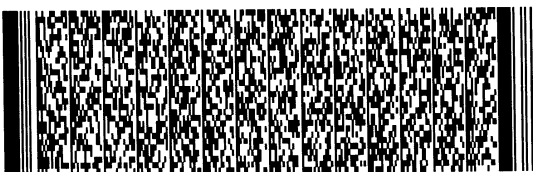
A process for recovering a 1, 1, 1, 5, 5, 5-hexafluoro-2, 4-pentanedione ligand from a metal-ligand complex byproduct such as $\text{Cu}^{2+}(\text{1, 1, 1, 5, 5, 5-hexafluoro-2, 4-pentanedione}^{-1})_2$, comprising: providing a copper-ligand complex byproduct of $\text{Cu}^{2+}(\text{1, 1, 1, 5, 5, 5-hexafluoro-2, 4-pentanedione}^{-1})_2$ in a process stream; cooling and condensing the copper-ligand complex byproduct of $\text{Cu}^{2+}(\text{1, 1, 1, 5, 5, 5-hexafluoro-2, 4-pentanedione}^{-1})_2$ to



四、中文發明摘要 (發明之名稱：金屬CVD前驅物的再生方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：Regeneration of Metal CVD Precursors)

separate it from the process stream; contacting the copper-ligand complex byproduct of $\text{Cu}^{2+}(1,1,1,5,5,5\text{-hexafluoro-2,4-pentanedione}^{-1})_2$ with a protonation agent, such as: sulfuric acid, hydrochloric acid, hydroiodic acid, hydrobromic acid, trifluoacetic acid, trifluoromethanesulfonic acid, acid ion exchange resin, hydrogen sulfide, water vapor and mixtures thereof; and recovering 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione.



公 告 本

六、申請專利範圍

1. 一種從一金屬-配位子錯合物副產物回收一配位子及/或金屬鹽的方法，該金屬-配位子錯合物副產物之產生是由於從一金屬配位子錯合物前驅物沈積該金屬或含金屬材料，該方法包含：

回收一金屬-配位子錯合物副產物其產生是由於自一金屬-配位子錯合物前驅物中沈積一金屬；

以一質子化試劑接觸前述金屬配位子錯合物副產物；
及

進一步回收不含金屬之前述配位子及/或不含配位子之前述金屬鹽。

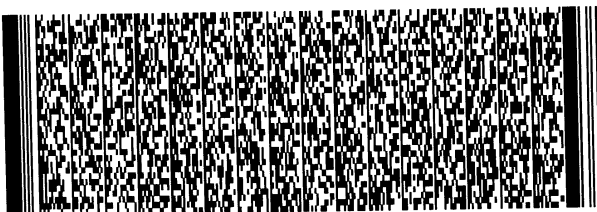
2. 如申請專利範圍第1項的方法，其中前述配位子係選自下列所組成之族群：

(a) β -酮，其化學式：

$R^1C(O)CHR^2C(O)R^3$ 其中 R^1 和 R^3 是烷基，芳香基，氟化烷基，氟化芳香基，甲矽烷基取代烷基，甲矽烷基取代芳香基，烷羥基，芳羥基， R^2 是烷基，芳香基，氟化烷基，氟化芳香基，烷羥基，芳羥基，鹵素或氫；

(b) β -酮亞胺，其化學式：

$R^1C(O)CHR^2C(NR^3)R^4$ 其中 R^1 和 R^4 是烷基，芳香基，氟化烷基，氟化芳香基，甲矽烷基取代烷基，甲矽烷基取代芳香基，烷羥基，芳羥基， R^2 是烷基，芳香基或氟化烷基或氟化芳香基或烷羥基或芳羥基或鹵素或氫， R^3 是烷基或芳香基，氟化烷基，氟化芳香基，甲矽烷基取代烷基或甲矽



六、申請專利範圍

烷基取代芳香基或氫；

(c) β -雙亞胺，其化學式：

$R^1C(NR^3)CHR^2C(NR^5)R^4$ 其中 R^1 和 R^4 是烷基，芳香基，氟化烷基，氟化芳香基，甲矽烷基取代烷基，甲矽烷基取代芳香基，烷羥基，芳羥基， R^2 是烷基，芳香基或氟化烷基或氟化芳香基，鹵素，烷羥基，芳羥基或氫， R^3 是烷基，芳香基，氟化烷基，氟化芳香基或氫， R^5 是烷基，芳香基，氟化烷基，氟化芳香基或氫；以及

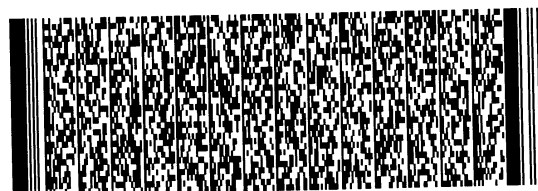
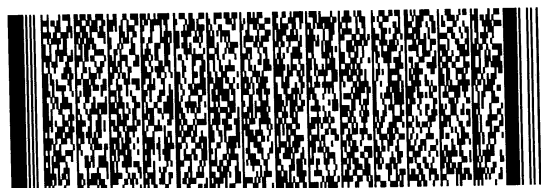
(d) 配位子通用化學式：

$(R)(H)_n$ ，其中 R 是一有機或無機配位子，含有 (n) 個酸性質子，其中於金屬錯合物 $[M^{+x}][R^{-n}]_y$ 中，其中 $ny=x$ ，且 R 以該酸 $(R)(H)_n$ 之共軛鹼存在。

3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該配位子是第一配位子及第二穩定化配位子之混合物由選自以下組成之族群：

(a) 烯烴及甲矽烷基烯烴：

$(R^6)(R^7)(C)(C)(R^8)(R^9)$ ，其中 R^6 ， R^7 ， R^8 ， R^9 ，獨立地為烷基，芳香基， $-Si(R^{10})_3$ 型態具取代矽基，其中 R^{10} 基獨立地為烷基，芳香基或 $(O)(R^{11})$ 型態之醚基，其中 R^{11} 選自烷基或芳香基； R^6 或 R^7 可以以 $-(CH_2)_n$ 架橋伸甲基連接至 R_8 或 R_9 ，其中 n 是1至4；在後者例子中，如果任一連接基 R_6 ， R_7 ， R_8 或 R_9 是具取代矽基，則它們的化學式變成 $Si(R^{10})_2(CH_2)$ ，其中 (CH_2) 單位是連接 $(CH_2)_n$ 連接鏈的一部分；



六、申請專利範圍

(b) 炔及甲矽烷基炔：

$(R^{12})(C)(C)(R^{13})$ 其中 R^{12} 及 R^{13} 是烷基，芳香基或 $Si(R^{14})_3$ 之具取代矽基，其中 R^{14} 基，可以獨立地是烷基，芳香基或 $(O)(R^{15})$ 型態之醚基，其中 R^{15} 選自烷基或芳香基；

(c) 磷及亞磷酸鹽：

$P(R^{16})_3$ 其中 R^{16} 可以是獨自地或混合地烷基，芳香基，氟化烷基，氟化芳香基，烷羥基，芳香羥基，含氟烷羥基或含氟芳香羥基；以及

(d) 氮：

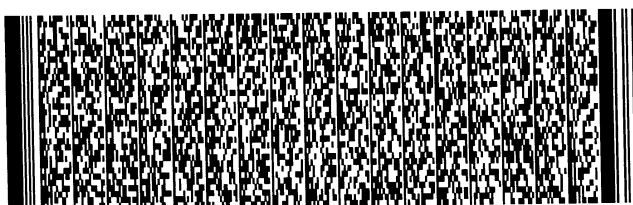
$N(R^{17})_3$ 其中每一個 R^{17} 可以是獨自地或混合地烷基，芳香基，氟烷基，氟芳香基或氫。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中前述金屬是選自由元素周期表中族一至族十六的金屬及其混合物所組成的族群。

5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中前述金屬是選自由過渡金屬及其混合物所組成之族群。

6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中前述金屬是選自銅、銀、金、鎳、鈮、白金、鈷、銻、鉍、鈳及其混合物組成。

7. 一種自一銅-配位子錯合物回收一配位子及/或銅



六、申請專利範圍

鹽之方法，該銅-配位子錯合物副產物是由於自一銅-配位子前驅物沈積銅而產生，該方法包含：

回收一銅配位子錯合物副產物其產生是由於自一銅-配位子錯合物前驅物中沈積銅；

使用一質子化試劑接觸前述銅-配位子錯合物副產物；以及

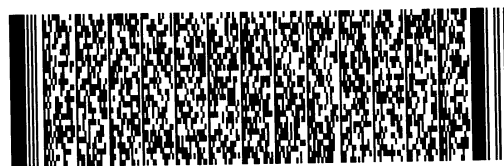
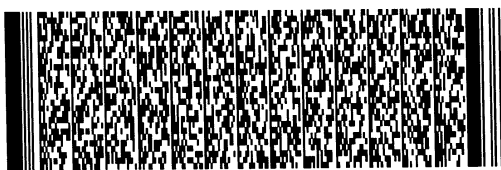
回收不含銅鹽之前述配位子及/或不含前述配位子之銅鹽。

8. 一種從 $\text{Cu}^{2+}(1,1,1,5,5,5\text{-六氟-2,4-戊二醯酮}^{-1})_2$ 之銅-配位子錯合物副產物中回收 $1,1,1,5,5,5\text{-六氟-2,4-戊二醯酮}$ 配位子之方法，包含：

提供一於一製程流中的 $\text{Cu}^{2+}(1,1,1,5,5,5\text{-六氟-2,4-戊二醯酮}^{-1})_2$ 之銅-配位子錯合物副產物；

自前述製流中分離出 $\text{Cu}^{2+}(1,1,1,5,5,5\text{-六氟-2,4-戊二醯酮}^{-1})_2$ 之銅-配位子錯合物副產物；

使用一質子化試劑接觸前述 $\text{Cu}^{2+}(1,1,1,5,5,5\text{-六氟-2,4-戊二醯酮}^{-1})_2$ 之銅-配位子錯合物副產物，其質子化試劑選自硫酸，鹽酸，碘酸，硼酸，氟酸，三氟醋酸，三氟甲烷磺酸，醋酸，氯醋酸，三氯醋酸，硝酸，亞硫酸，五氟酚，五氯酚，二羧酸，氟化二羧酸，氟化羧基羧酸，過氯酸，亞硝酸，羧酸，過氯羧酸，羧酸，磷酸，固態酸離子交換樹脂，硫化氫，水，以及其混合物所組成的族群；以及



六、申請專利範圍

回收1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮。

9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中回收之1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮進一步與銅化合物接觸而產生 Cu^+ (1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中前述銅化合物是選自銅碳酸鹽、銅鹵化物、銅氧化物、及其混合物所組成的族群。

11. 如申請專利範圍第9項之方法，其中銅於一自 Cu^+ (1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)中產生銅金屬的化學氣相沈積中被沈積，且該 Cu^{2+} (1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)₂被產生於前述製程流中。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中前述 Cu^+ (1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)是 Cu^+ (1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)(三甲基乙烯基矽烷)。

13. 一種自包含 Cu^+ (1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)以及 Cu^{2+} (1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二醯酮⁻¹)₂之混合物的製程流中回收1, 1, 1, 5, 5, 5, -六氟-2, 4-戊二醯酮配位子之方法，包含：



六、申請專利範圍

加熱於前述製程流中的前述混合物以將 $\text{Cu}^{+1}(1, 1, 1, 5, 5, 5\text{-六氟-2, 4-戊二醯酮}^{-1})$ 轉化形成 $\text{Cu}^{2+}(1, 1, 1, 5, 5, 5\text{-六氟-2, 4-戊二醯酮}^{-1})_2$ ；

自前述製程流分離出前述 $\text{Cu}^{2+}(1, 1, 1, 5, 5, 5\text{-六氟-2, 4-戊二醯酮}^{-1})_2$ ；

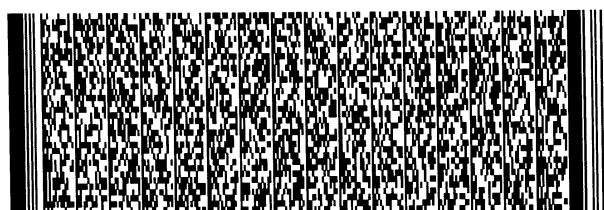
以一質子化試劑接觸前述 $\text{Cu}^{2+}(1, 1, 1, 5, 5, 5\text{-六氟-2, 4-戊二醯酮}^{-1})_2$ ；以及

回收 $1, 1, 1, 5, 5, 5\text{-六氟-2, 4-戊二醯酮}$ 。

14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中回收的 $1, 1, 1, 5, 5, 5\text{-六氟-2, 4-戊二醯酮}$ 與一含銅化合物接觸而形成 $\text{Cu}^{+1}(1, 1, 1, 5, 5, 5\text{-六氟-2, 4-戊二醯酮}^{-1})$ 。

15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中所產生之 $\text{Cu}^{+1}(1, 1, 1, 5, 5, 5\text{-六氟-2, 4-戊二醯酮}^{-1})$ 與三甲基乙烯基矽烷在原位形成 $\text{Cu}^{+1}(1, 1, 1, 5, 5, 5\text{-六氟-2, 4-戊二醯酮}^{-1})(\text{三甲基乙烯基矽烷})$ 。

16. 如申請專利範圍第13項之方法，其中前述質子化試劑是由選自硫酸，鹽酸，碘酸，硼酸，氟酸，三氟醋酸，三氟甲烷硫酸，醋酸，氯醋酸，三氯醋酸，硝酸，亞硫酸，五氟酚，五氯酚，二羧酸，氟化二羧酸，氟化羧基羧酸，過氯酸，亞硝酸，羧酸，過氯羧酸，羧羧酸，磷酸，固態酸離子交換樹脂，硫化氫，水，以及其混合物所



六、申請專利範圍

組成的族群。

