



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1998/03/13
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1998/09/17
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2009/11/03
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1999/09/10
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1998/000518
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1998/040387
(30) Priorité/Priority: 1997/03/13 (FR97/03029)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C07F 1/08* (2006.01),
C07F 7/08 (2006.01), *C23C 16/18* (2006.01)
(72) Inventeur/Inventor:
DOPPELT, PASCAL, FR
(73) Propriétaire/Owner:
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE, FR
(74) Agent: GOWLING LAFLEUR HENDERSON LLP

(54) Titre : NOUVEAUX PRECURSEURS DE CUIVRE(I) POUR DEPOT CHIMIQUE EN PHASE GAZEUSE DE CUIVRE METALLIQUE

(54) Title: NOVEL COPPER(I) PRECURSORS FOR CHEMICAL DEPOSIT IN GAS PHASE OF METALLIC COPPER



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne des complexes de coordination du cuivre à l'état oxydé (+1) stabilisé par un ligand pour la déposition chimique en phase vapeur de cuivre, dans lesquels le cuivre est coordonné à une β-dicétonate et le ligand est un alcyne dont la triple liaison est partiellement désactivée par un ou deux groupements légèrement attracteurs d'électrons portés par ledit alcyne.



PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

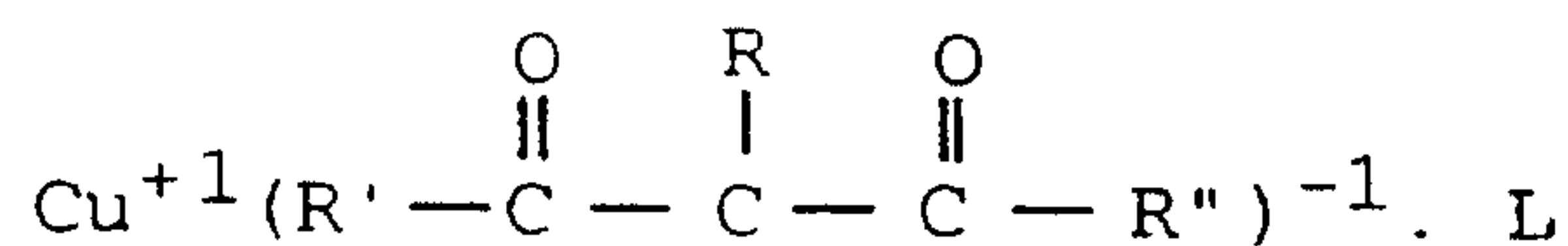
DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07F 1/08, C23C 16/18	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/40387 (43) Date de publication internationale: 17 septembre 1998 (17.09.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00518 (22) Date de dépôt international: 13 mars 1998 (13.03.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/03029 13 mars 1997 (13.03.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794 Paris (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): DOPPELT, Pascal [FR/FR]; CNRS, ESPCI – URA 429, 10, rue Vauquelin, F-75231 Paris Cedex 05 (FR). (74) Mandataire: MAJEROWICZ, Marc; Breese – Majerowicz, 3, avenue de l'Opéra, F-75001 Paris (FR).		(81) Etats désignés: AU, CA, JP, KR, SG, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(54) Title: NOVEL COPPER(I) PRECURSORS FOR CHEMICAL DEPOSIT IN GAS PHASE OF METALLIC COPPER (54) Titre: NOUVEAUX PRECURSEURS DE CUIVRE(I) POUR DEPOT CHIMIQUE EN PHASE GAZEUSE DE CUIVRE METALLIQUE (57) Abstract The invention concerns complex compounds of oxidised copper (+1) stabilised by a ligand for the gas phase chemical deposit of copper in which the copper is co-ordinated with a β-diketonate and the ligand is an alkyne of which the triple bond is partially deactivated by one or two groups slightly attracting the electrons carried by said alkyne. (57) Abrégé L'invention concerne des complexes de coordination du cuivre à l'état oxydé (+1) stabilisé par un ligand pour la déposition chimique en phase vapeur de cuivre, dans lesquels le cuivre est coordonné à une β-dicétonate et le ligand est un alcyne dont la triple liaison est partiellement désactivée par un ou deux groupements légèrement attracteurs d'électrons portés par ledit alcyne.		

NOUVEAUX PRÉCURSEURS DE CUIVRE(I) POUR DÉPÔT CHIMIQUE EN PHASE GAZEUSE DE CUIVRE MÉTALLIQUE

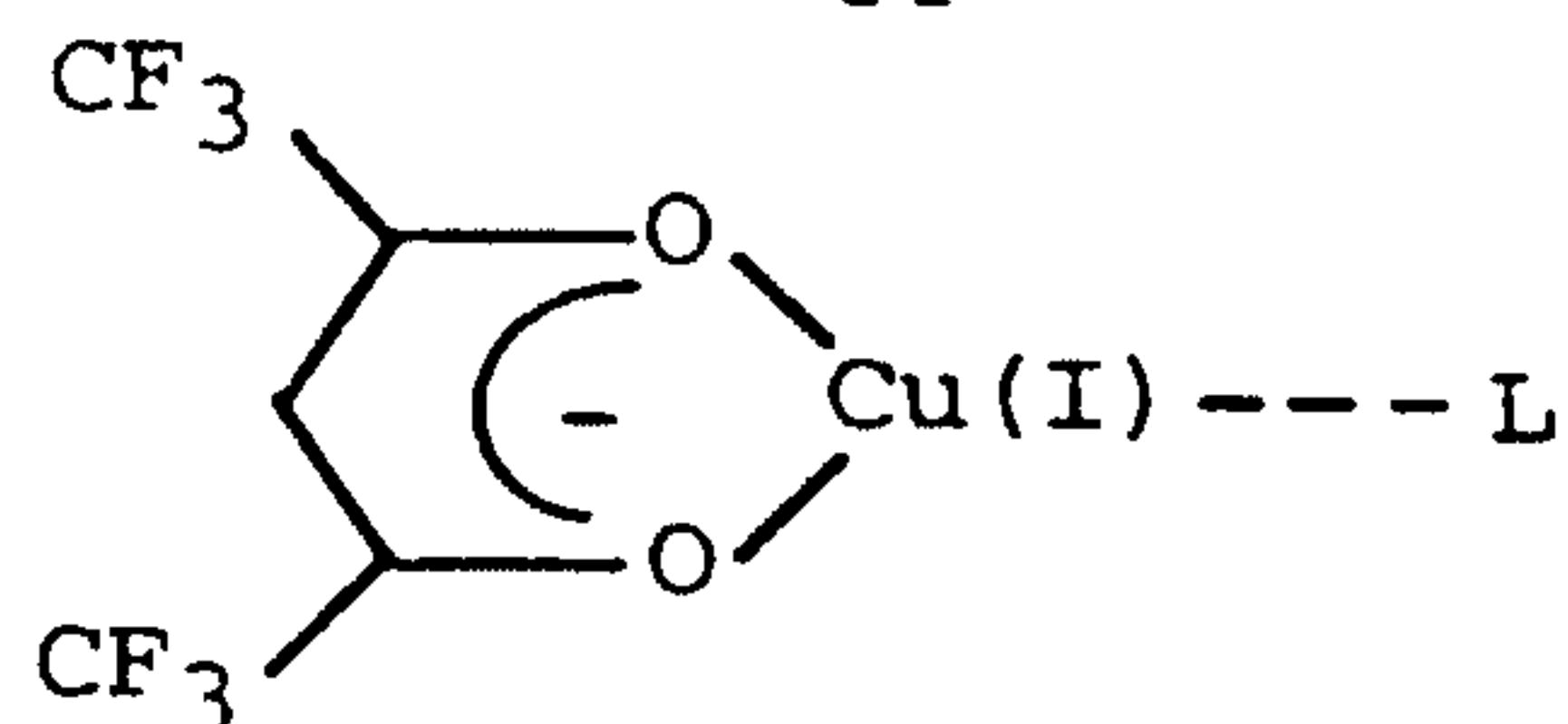
La présente invention se rapporte à la
méthode de dépôt chimique en phase vapeur de métaux purs
comme le cuivre et l'argent, dans l'industrie
électronique, pour la fabrication de circuits intégrés.
Cette méthode désignée CVD pour "Chemical Vapor
Deposition" est largement utilisée permet de réaliser à
partir de précurseurs desdits métaux sous forme oxydée
(+1) les interconnexions et métallisation de circuits
intégrés de dimension de 0,25 µm ou moins.

On connaît dans l'art antérieur de nombreux
précurseurs du cuivre pour l'élaboration de films
constitués dudit métal pur. Les précurseurs les plus
prometteurs sont des complexes de coordination du cuivre
à l'état oxydé (+1) stabilisé par un ligand dans
lesquels le cuivre est coordonné à une β-dicétonate,
répondant à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle, R, R' et R'', identiques ou différents,
sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un atome
d'halogène comme le fluor, un alkyle inférieur
éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de
fluor.

Des complexes préférés sont dans lesquels R
est un atome d'hydrogène et R' et R'' sont des alkyles
perfluorés et avantageusement des groupes -CF₃.
répondant à la formule développée suivante :



De tels complexes et leur utilisation pour
CVD sont décrits par exemple dans les Brevets US

No. 5 085 731, 5 096 737, 5 098 516, 5 144 049, 5 187 300.

5 Les travaux réalisés sur ces précurseurs
montrent que leur structure moléculaire est décisive
pour l'obtention reproductible de films de bonne qualité
(P. Doppelt et T. H. Baum, MRS Bull. XIX(8) 41, 1994).
Toutefois, l'industrie électronique ne dispose pas d'un
10 précurseur idéal pour la fabrication reproductible de
circuits électroniques à base de films minces de cuivre
permettant le remplissage de lignes et interconnexions
verticales sans défaut et avec une faible résistivité et
une bonne stabilité thermique à long terme.

15 Comme rapporté dans les brevets cités ci-
dessus, la formation du cuivre métallique est le
résultat d'une dismutation de deux molécules de cuivre
(I) sur une surface chauffée à une température voisine
de 200°C suivant le schéma réactionnel suivant :



La nature de la base de Lewis L, aussi
désigné ci-après le ligand, influence très peu la nature
des films de cuivre obtenus par CVD. Les films de cuivre
sont généralement très purs exempt d'atomes de carbone
25 ou d'oxygène (moins de 1%), et une résistivité de
l'ordre de 1,8 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ est couramment trouvée dans les
films de cuivre obtenus par CVD; cette valeur est très
proche de celle trouvée dans le cuivre massif
(1,67 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$). Par contre la nature du ligand L détermine
30 la volatilité du complexe et en conséquence la vitesse
du dépôt de cuivre obtenu.

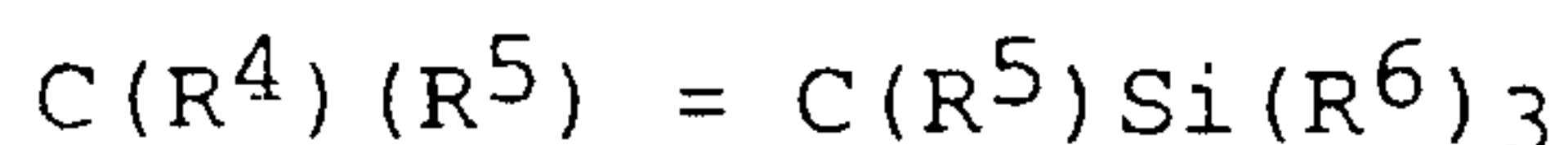
On connaît dans l'art antérieur plus de 80
complexes de cuivre (I)(hfac) qui ont été testés pour la
35 CVD du cuivre, comme par exemple :

- le monoxyde de carbone, l'isonitrile, les
ligands hydrocarbonés insaturés comportant au moins une

insaturation non aromatique, cités dans le brevet US No. 5 098 516;

- les alkynes et dérivés de l'acétylène, les diènes, les oléfines et phosphines, cités dans le brevet US No. 5 096 737;

- les composés cités dans le brevet US 5 144 049 répondant à la formule :



dans laquelle R^4 , R^5 et R^6 sont des atomes d'hydrogènes ou des alkyles inférieurs en C_1 à C_8 .

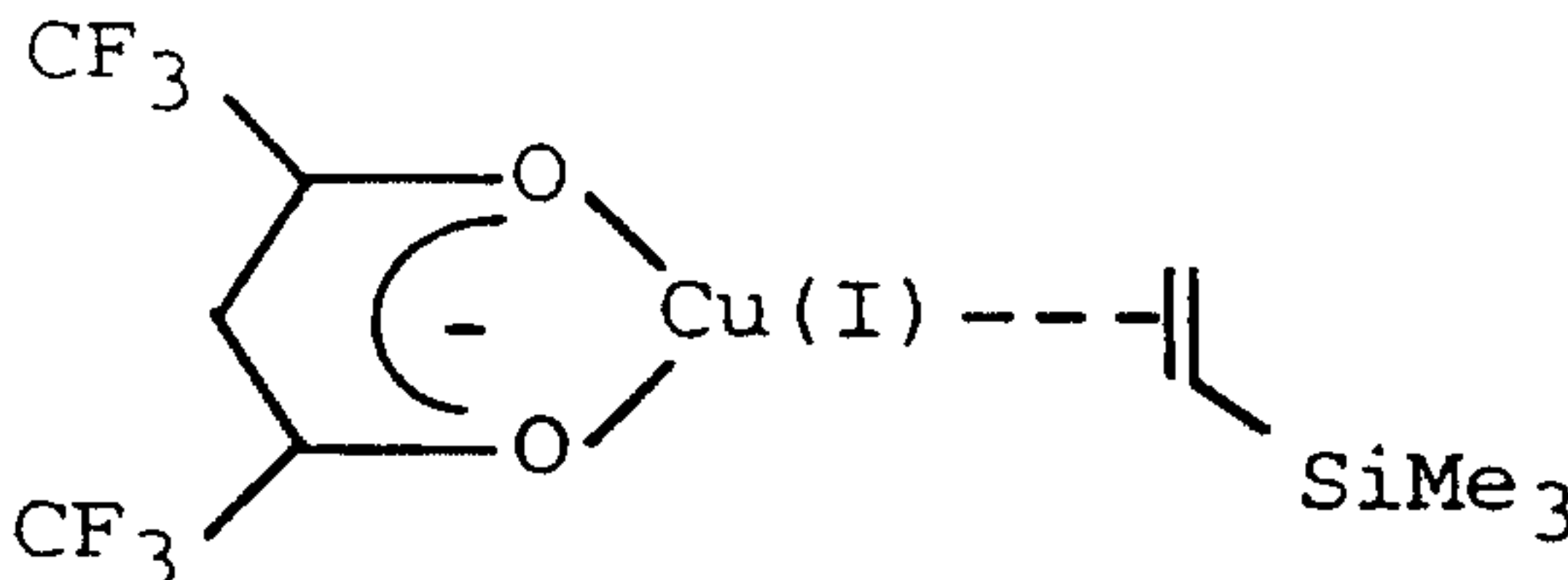
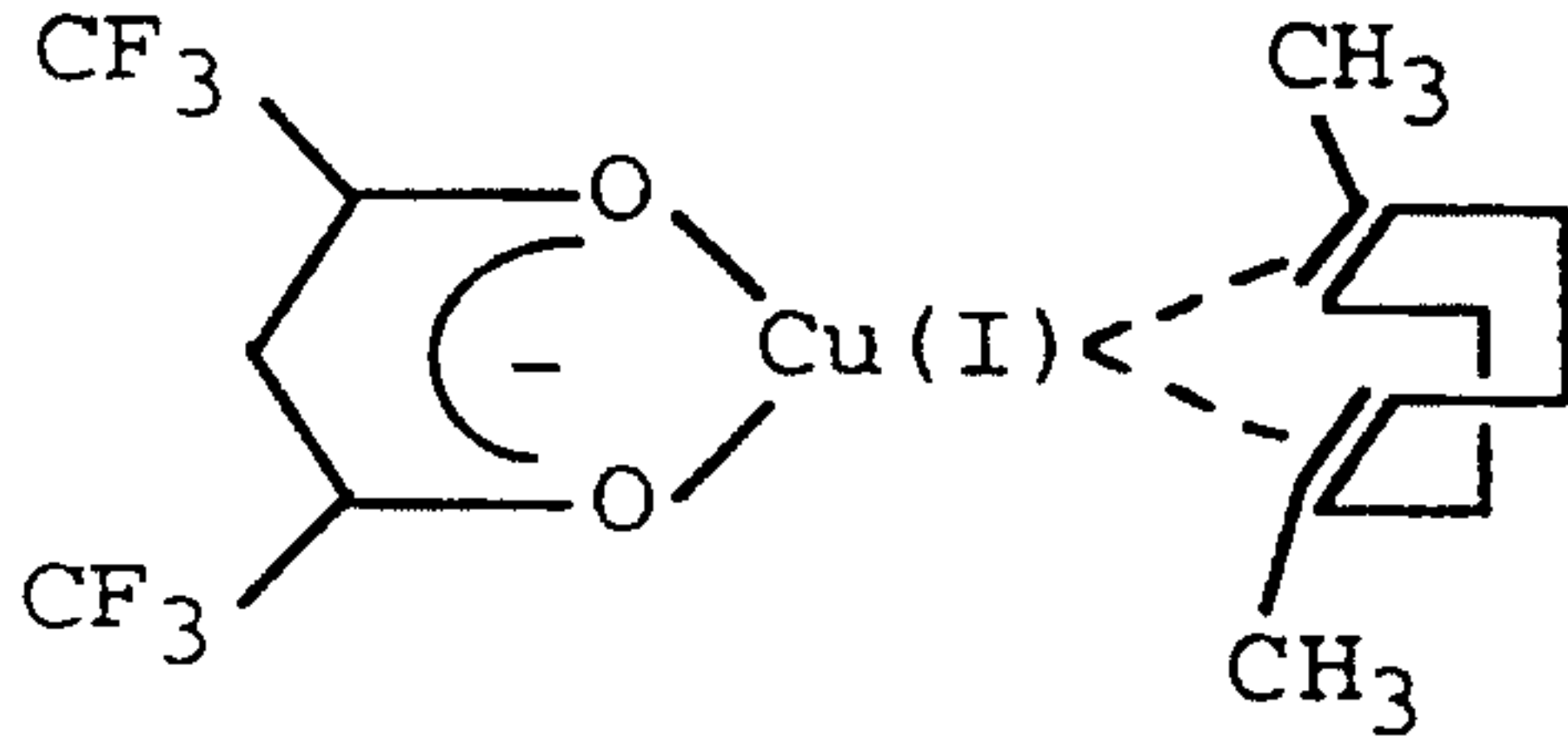
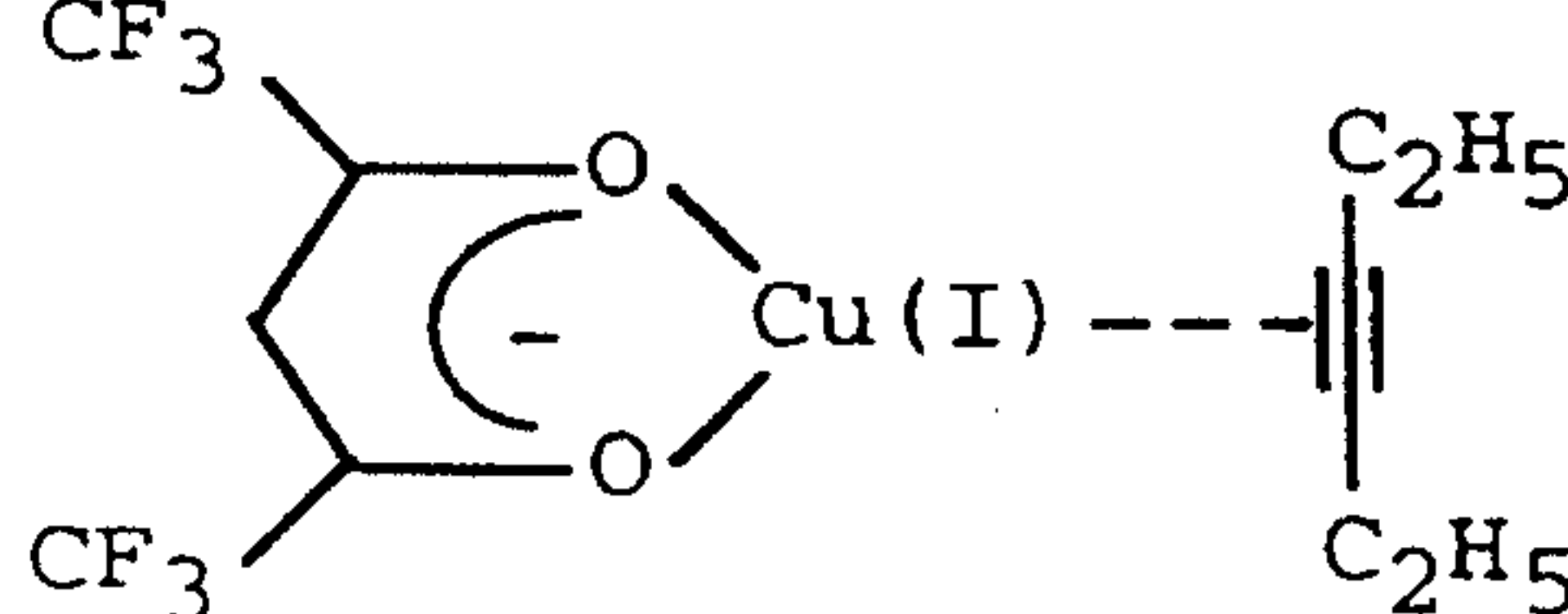
- les composés cités dans le brevet US 5 187 300 répondant à la formule :



dans laquelle R^4 et R^5 des alkyles inférieurs en C_1 à C_8 .

Les trois précurseurs du cuivre pour CVD, liquides à température ambiante, rapportés dans le tableau I ci-dessous ont été plus particulièrement étudiés.

Tableau I

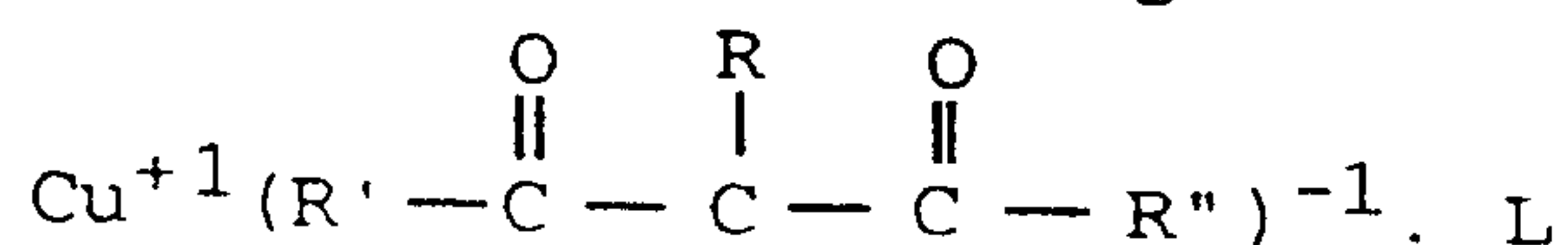
Précurseurs	Volatilité
 (VTMS)Cu(hfac)	Très volatil jusqu'à 200 nm/min (H_2O)
 (DMCOD)Cu(hfac)	Peu volatil : 140 nm/min
 (3-hexyne)Cu(hfac)	Très volatil jusqu'à 400 nm/min Formation d'un produit secondaire moins volatil

Parmi-ceux-ci le complexe (3-hexyne)Cu(hfac) est celui qui donne la vitesse de croissance la plus élevée. Par contre, il a été récemment montré que celui-ci conduit à la formation de complexes dinucléaires qui constituent un obstacle majeur à son utilisation (P. Doppelt et T. H. Baum, Journal of Organometallic Chemistry 517, 53-62, 1996).

Afin de palier cet inconvénient, les inventeurs ont étudié les phénomènes électroniques liés à la formation de complexes dinucléaires lors de l'utilisation d'un complexe du cuivre pour CVD stabilisé par un ligand constitué d'un alcyne substitué ou non. Les travaux de recherche qui ont été réalisés ont permis de montrer que la formation de ces espèces dinucléaires est favorisée lorsque l'alcyne porte des groupements donneurs d'électron, comme par exemple le groupement Si(R)₃ proposé dans le brevet US No. 5 187 300.

La présente invention vise précisément à offrir une solution au problème posé par la formation de complexes dinucléaires lors de l'utilisation d'un complexe du cuivre stabilisé par un ligand du type comportant une triple liaison, tout en conservant les potentialités du précurseur en CVD. Ce but est atteint en utilisant des ligands dans lesquels la triple liaison est partiellement désactivée par un ou deux groupements légèrement attracteur d'électrons comme une double liaison ou un ou deux groupes alkoxy de formule -O-(CH₂)_n-CH₃ ou n est 0 jusqu'à de l'ordre de 8 et avantageusement un groupe méthoxy (-O-CH₃).

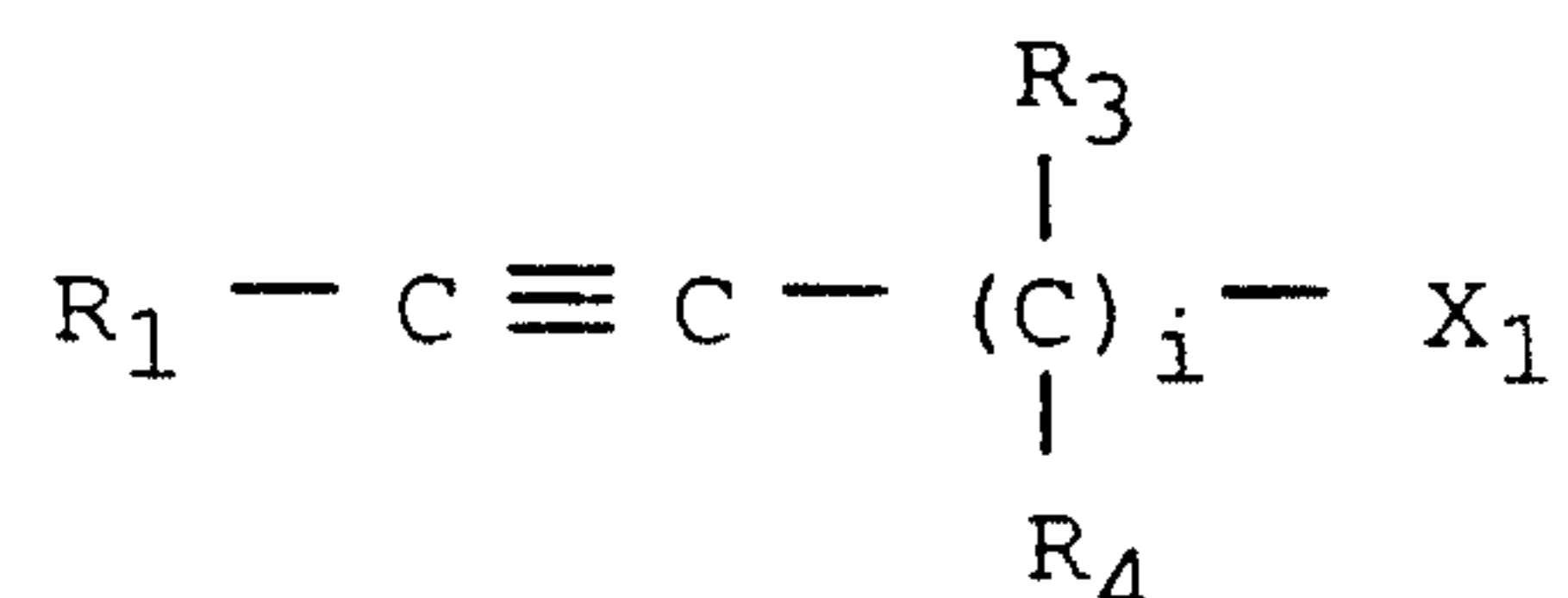
En conséquence, l'invention concerne des complexes organométalliques liquides volatiles ou solides à faible point de fusion, aussi désigné ci-après précurseurs du cuivre (I) pour la déposition chimique en phase vapeur de cuivre, de formule générale (I) :



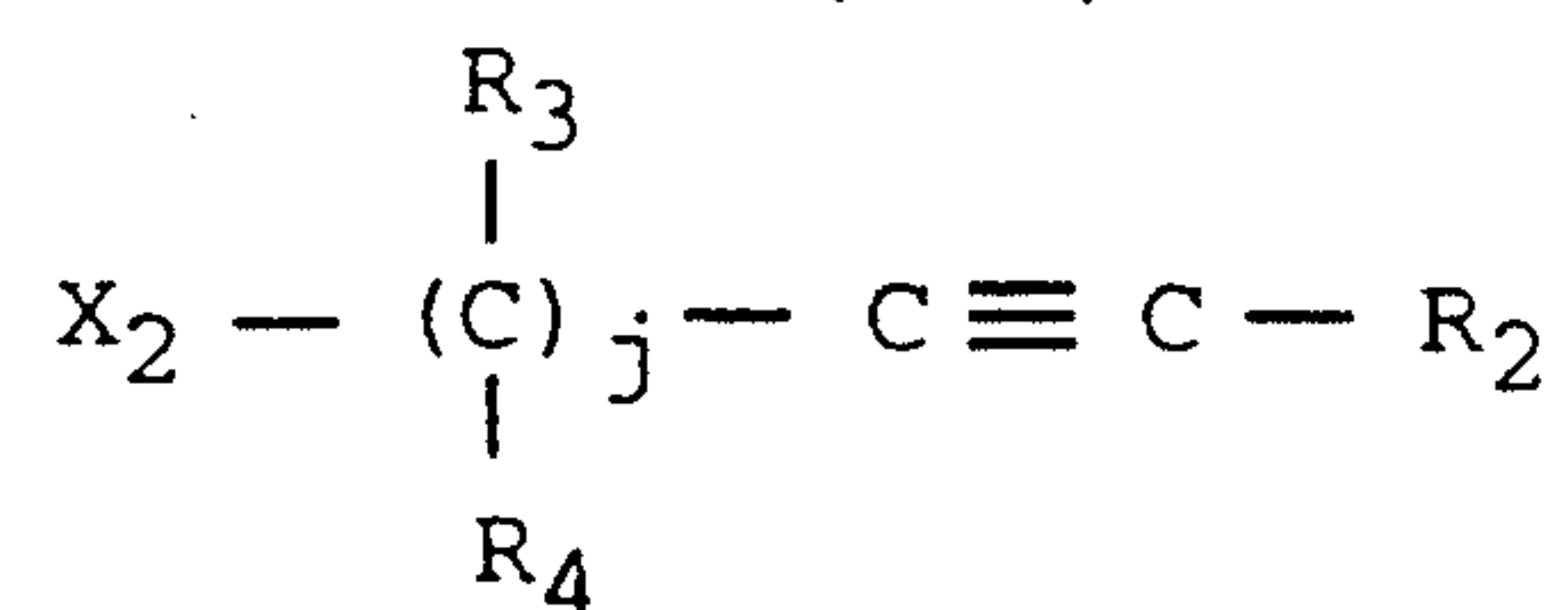
dans laquelle R' et R'', identiques ou différents, sont un alkyle inférieur éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène comme le fluor, R est choisis parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène comme le fluor, un alkyle inférieur éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène comme le fluor, et L représente le ligand de stabilisation dudit complexe caractérisé en ce que L est un alcyne dont la triple liaison est partiellement désactivée par un ou deux groupements légèrement attracteurs d'électrons portés par le dit alcyne.

Lorsque L est un alcyne dont la triple liaison est partiellement désactivée par deux groupements légèrement attracteurs d'électrons, on préfère que ceux-ci soient disposés de part et d'autre de ladite triple liaison.

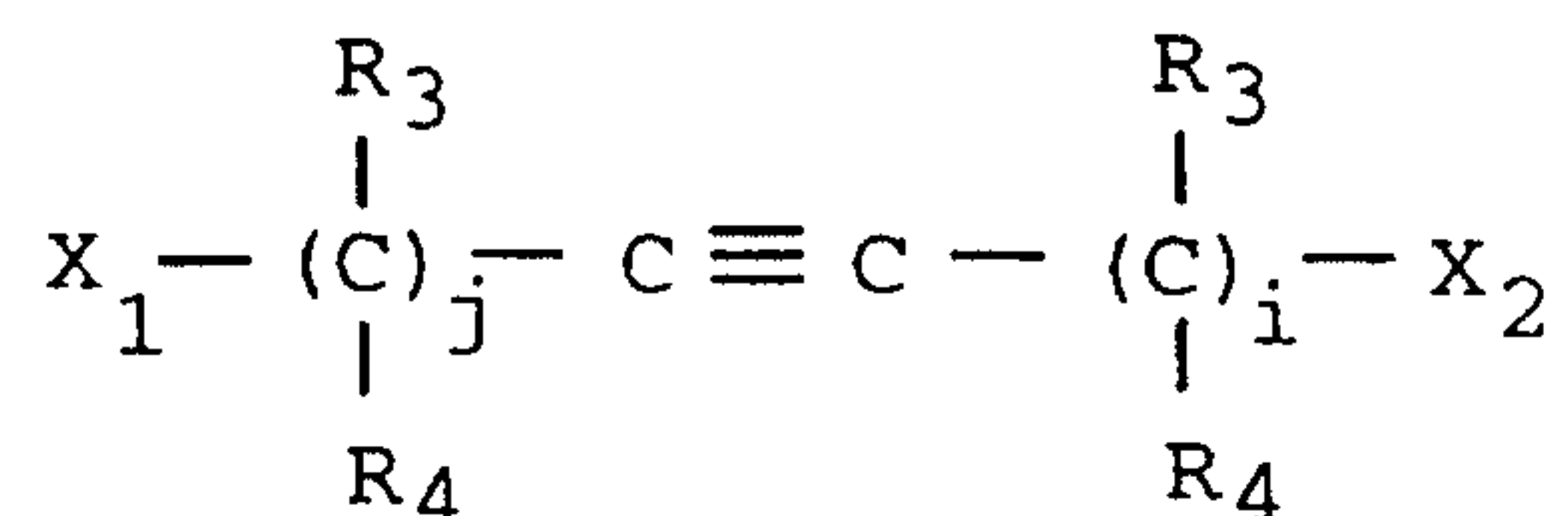
Un ligand selon l'invention répond à la formule (II) suivante :



ou à la formule (III) suivante :



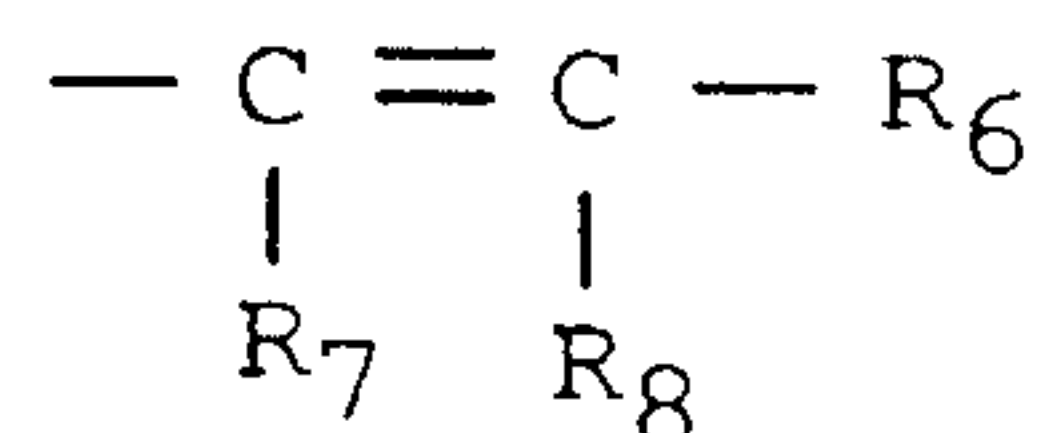
ou à la formule (IV) suivante :



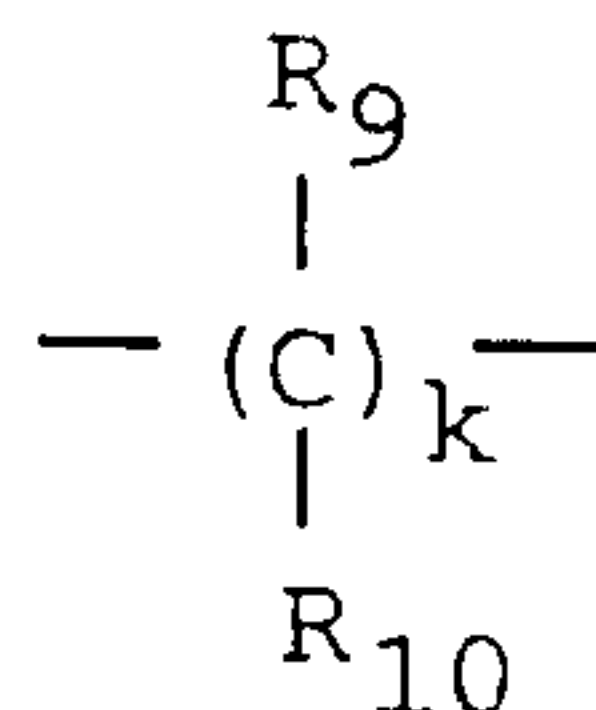
dans lesquelles R₁, R₂, R₃ et R₄ identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un alkyle inférieur substitué par un ou plusieurs atomes de fluor, un groupe -Si(R₅)₃ où R₅ est un alkyle inférieur, i et j sont 0 à 3 et X₁ et X₂ identiques ou

différents représentent un groupement légèrement attracteur d'électrons.

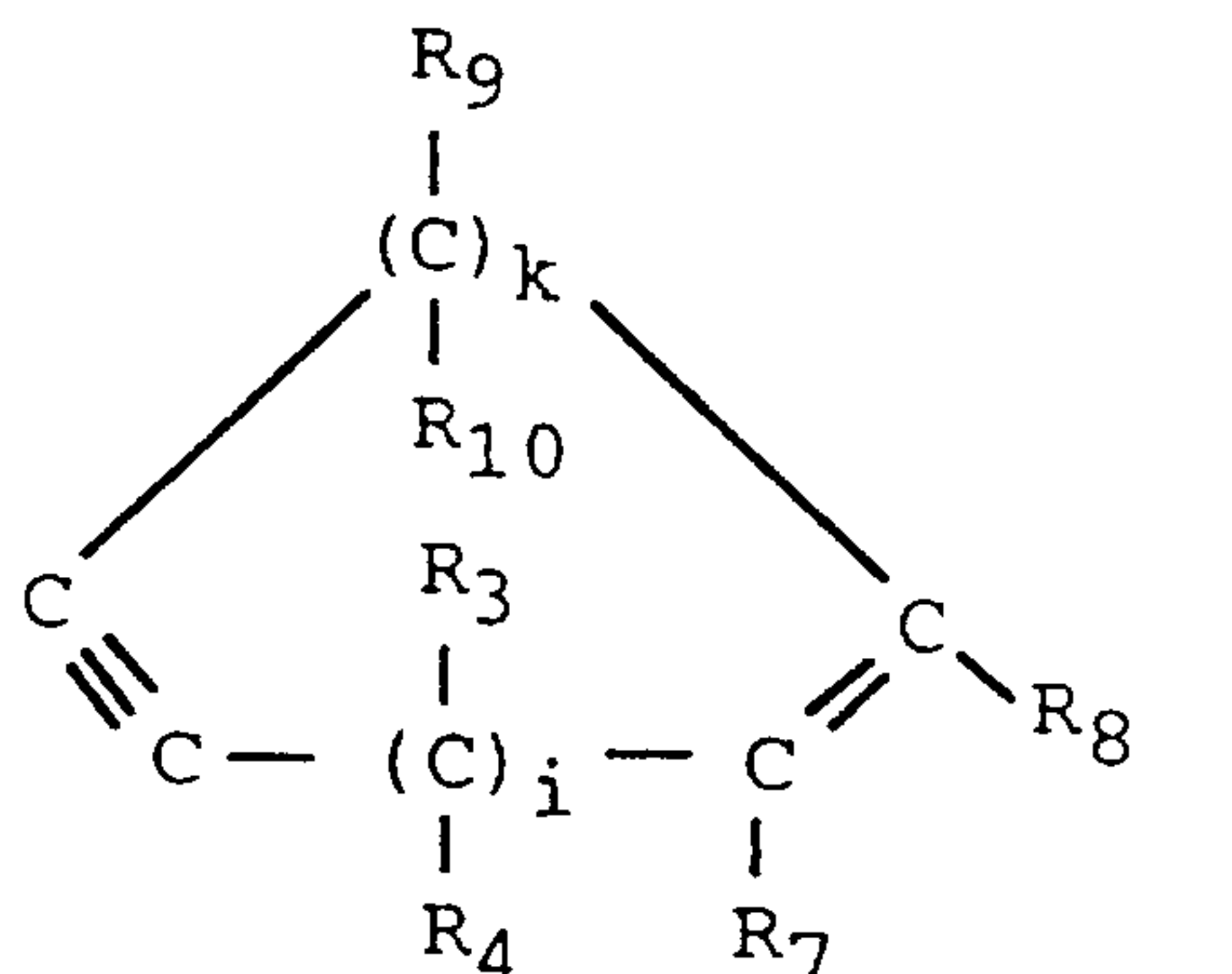
Un premier groupe de ligands préférés selon l'invention sont des alcène-yne, c'est à dire des composés comprenant une ou deux doubles liaisons et une triple liaison. Ces ligands sont ceux de formules (II), (III) ou (IV) dans laquelle X_1 et X_2 identiques ou différents sont des radicaux de formule (V) suivante :



dans laquelle R_6 , R_7 et R_8 sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un alkyle inférieur substitué par un ou plusieurs atomes de fluor, un groupe $Si(R_5)_3$ où R_5 est un alkyle inférieur, ou encore R_6 et R_7 ensemble ou R_6 et R_8 ensemble, ou encore deux radicaux R_6 ensemble, forment un groupe de formule (VI)



dans laquelle R_9 et R_{10} sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un alkyle inférieur substitué par un ou plusieurs atomes de fluor, un groupe $Si(R_5)_3$ où R_5 est un alkyle inférieur, et k est 1 à 3, de façon à former des ligands de formules cycliques, comme par exemple ceux de formule suivante :

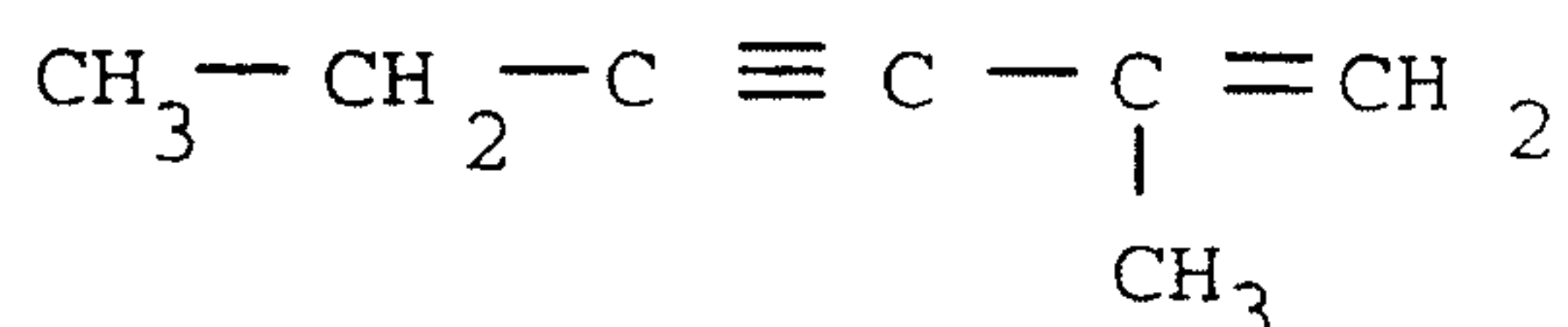


dans laquelle $R_3, R_4, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, i$ et k ont la même signification que dans les formules (II), (V) et (VI).

Parmi les composés de formule (IV) dans lesquels X_1 et X_2 sont de formules (V), on préfère ceux dans lesquels i ou j est différent de 0, de façon à éviter la conjugaison des doubles liaisons et de la triple liaison.

Parmi les composés de formules (II) ou (III), On préfère tout particulièrement :

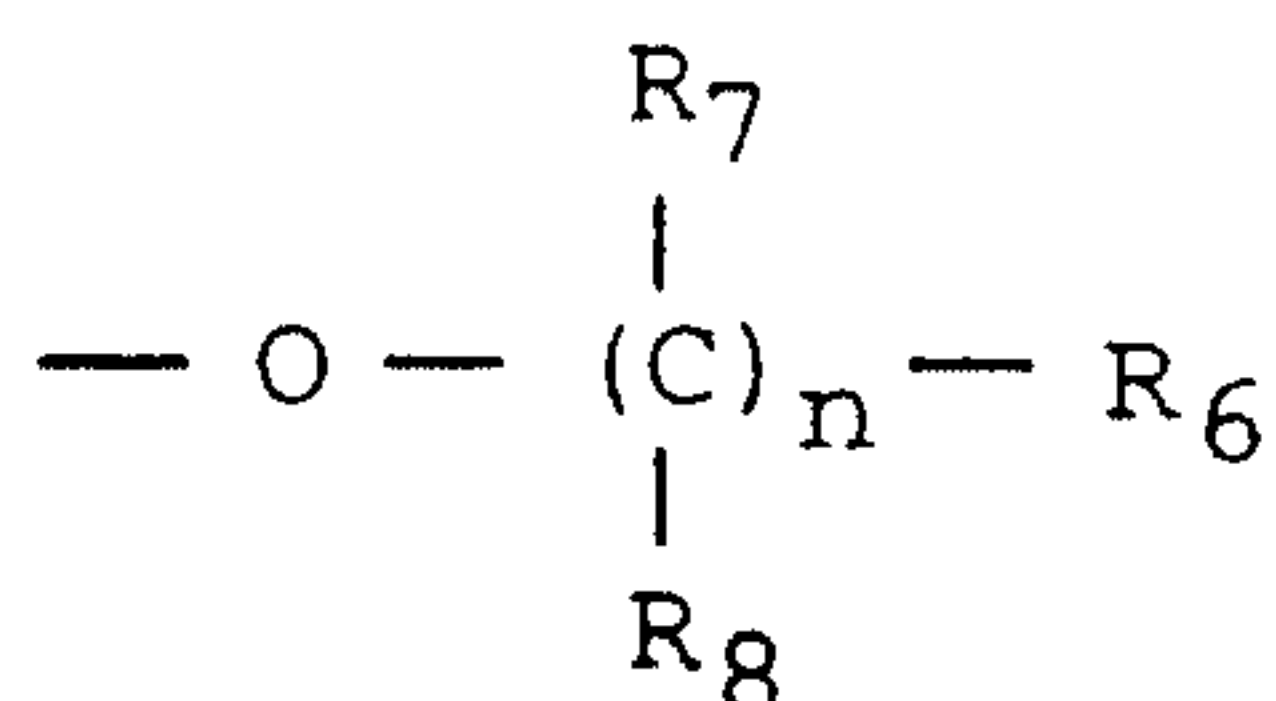
- le 2-méthyl-1-hexen-3-yne de formule :



- le 1-héxène-3-yne de formule :



Un second groupe de ligands préférés selon l'invention sont ceux de formules (II), (III) ou (IV) dans laquelle X_1 et X_2 identiques ou différents sont des radicaux de formule (VII) suivante :

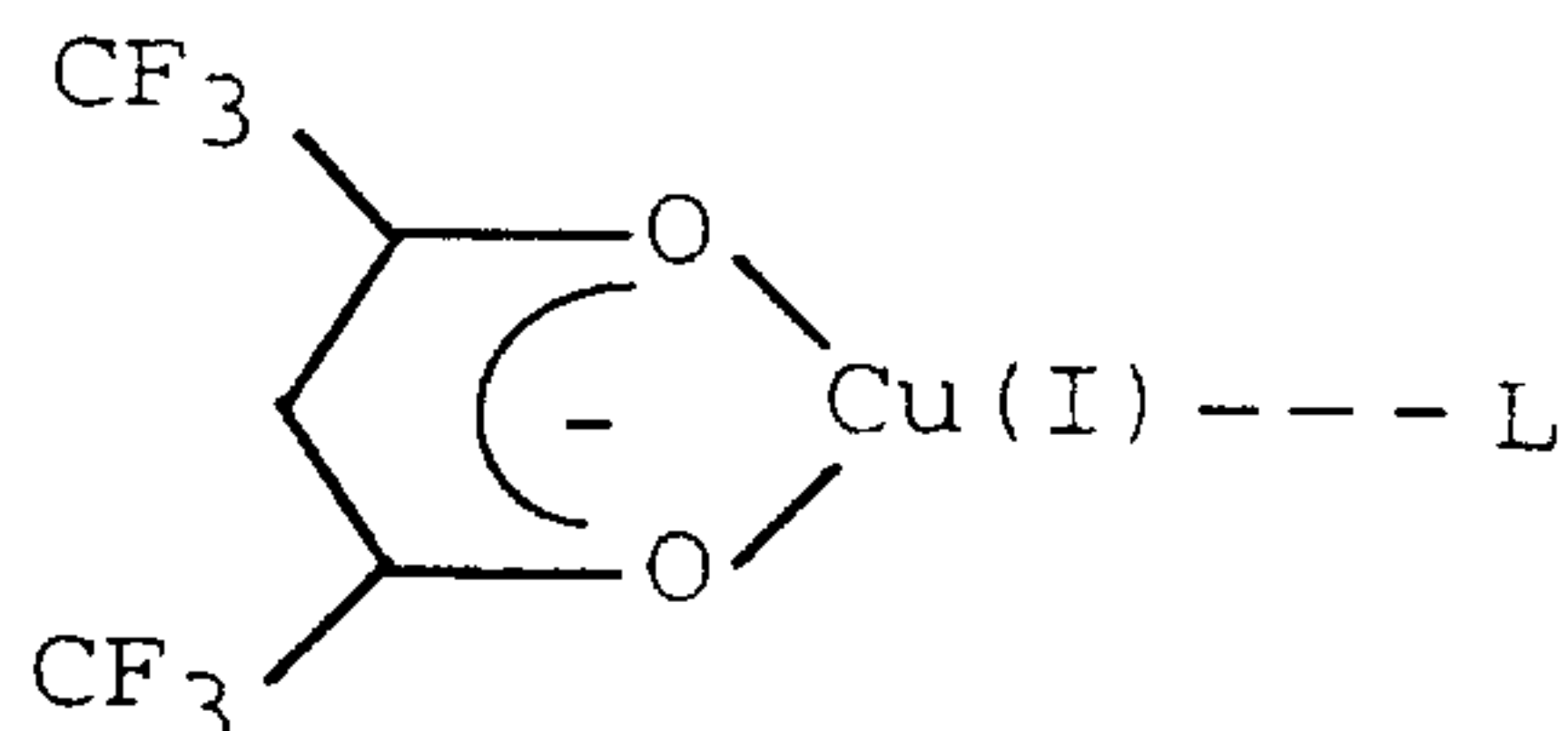


dans laquelle R_6, R_7, R_8 ont la même signification que dans la formule (V), et n est 0 à 8 de façon à ce que $(\text{C})_n\text{-R}_6$ demeure un alkyle inférieur.

Un troisième groupe de ligands selon l'invention sont ceux comprenant à la fois un groupement alkoxy et un groupement comprenant une double liaison chacun placé de part et d'autre de la double liaison, ces ligands répondent à la formule (IV) dans laquelle X_1 est de formule (V) et X_2 est de formule (VII) ou l'inverse.

Dans les formules ci-dessus, on entend plus particulièrement par alkyle inférieur les alkyles en C₁ à C₈ linéaires ou ramifiés comme -CH₃ ou -C₂H₅. Ceux-ci peuvent être substitués par un ou plusieurs atomes de fluor, comme les radicaux : -CF₃, -C₂F₅, -CH₂CF₃, -CF₂CH₃).

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront dans les exemples qui suivent concernant la préparation et l'analyse de complexes du cuivre de formule :



dans laquelle L est le 2-méthyl-1-hexen-3-yne ou le 1-héxène-3-yne, qui sont des composés dont la préparation a déjà été décrite dans l'art antérieur et qui sont connus notamment comme agents de polymérisation.

Exemple 1 :

Le ligand utilisé dans cet exemple est le 2-méthyl-1-hexèn-3-yne disponible dans le commerce. Le complexe du cuivre a été synthétisé par une méthode décrite dans l'art antérieur (P. Doppelt, T. H. Baum et L. Ricard, Inorg. Chem. 35, 1286, 1996). Ses caractéristiques sont les suivantes : Anal. Calculé pour CuC₁₂H₁₁F₆O₂ : C, 39.6; H, 3.05; F, 31.32; Cu, 17.3. Trouvé : C, 40.0; H, 3.10; Cu 17.0. m.p. = 15°C. IR (liquide entre deux disques de NaCl) : 2983 (f), 2016.3 (f, C≡C), 1671 (m), 1556 (m), 1531 (m), 1490 (s), 1348(f), 1258 (F), 1203 (F), 1147 (F), 1104 (f), 917 (f), 800 (m), 673 (m), 665 (m), 581 (m), cm⁻¹. ¹H NMR (Bruker, 300 Mhz, CDCl₃, 20°C) : δ 1.34 (t, 9 Hz, CH₃), 2.07 (s, CH₃), 2.71 (q, 9 Hz, CH₂), 5.33 (s, =CH), 5.58 (s, =CH), 6.18 (s, C-H, hfac), ¹³C NMR : δ 13.74 (s,

CH₃), 16.24 (s, CH₃), 23.73 (s, CH₂), 87.68 (s, C-H), 89.90 (s, C≡C), 95.76 (s, C≡C), 117.82 (q, 315 MHz, CF₃), 121.54 (s, C=C), 178.12 (q, 32 Hz, C=O).

5 Exemple 2 :

Le ligand utilisé dans cet exemple est le 1-hexèn-3-yne qui n'est pas disponible dans le commerce mais dont les caractéristiques sont connues. Ce composé a été préparé en adaptant une méthode décrite dans l'art antérieur (G. Eglinton et M. C. Whiting, J. Org. Chem. 3650 (1950). Le complexe du cuivre a été synthétisé comme dans l'exemple 1, et ses caractéristiques sont les suivantes : m.p. = 18°C. IR (liquide entre deu disques de NaCl) : 2986 (f), 2944 (f), 2885 (tf), 2016.4 (f, C≡C), 1641 (m), 1556 (m), 1531 (m), 1472 (s), 1409 (m), 1348 (f), 1257 (F), 1202 (F), 1147 (F), 1102 (f), 967 (f), 800 (m), 673 (m), 589 (m), cm⁻¹. ¹H NMR (Bruker, 300 MHz, CDCl₃, 20°C) : δ 1.37 (t, 7.3 Hz, CH₃), 2.67 (qd, 1.5 et 7.5 Hz, CH₂), 5.47 (dd, 1.5 et 10.7 Hz, =CHH), 5.8 (dd, 1.5 et 16.9 Hz, =CHH), 6.05 (ddt, 16.9, 1.5 et 10.7 Hz, =CH, 6.15 (s, C-H, hfac), ¹³C NMR : δ 13.49 (s, CH₃), 16.05 (s, CH₂), 83.72 (s, C≡C), 89.77 (s, C-H), 96.15 (s, C≡C), 112.5 (s, =CH), 117.8 (q, 315 Hz, CF₃), 121.91 (s, C=C), 178.27 (q, 32 Hz, C=O).

25 Exemple 3 : analyse des complexes des exemples 1 et 2.

Le spectre rmn du proton permet de déterminer la stochiométrie des complexes en comparant l'intégration des pics du ligand et celui du H methine de l'hexafluoroacétylacétonate; ce rapport est définitivement 1 ce qui confirme la structure des complexes donnée aux exemples 1 et 2.

35 Les spectres rmn du ¹³C permettent d'affirmer que le cuivre est lié à la triple liaison par comparaison des pics du ligand libre et du ligand chélaté. Or les nouveaux complexes de l'invention sont

bien plus stables que le complexe correspondant où le ligand est le 3-héxyne; en effet, dans ce dernier cas, il a été montré que la triple liaison était capable de chélater des ions (hfac)Cu⁺ donnant un complexe beaucoup moins stable. Avec les complexes de l'invention, la triple liaison est suffisamment désactivée, du fait de la conjugaison entre deux insaturations, pour empêcher la formation de complexes binucléaires.

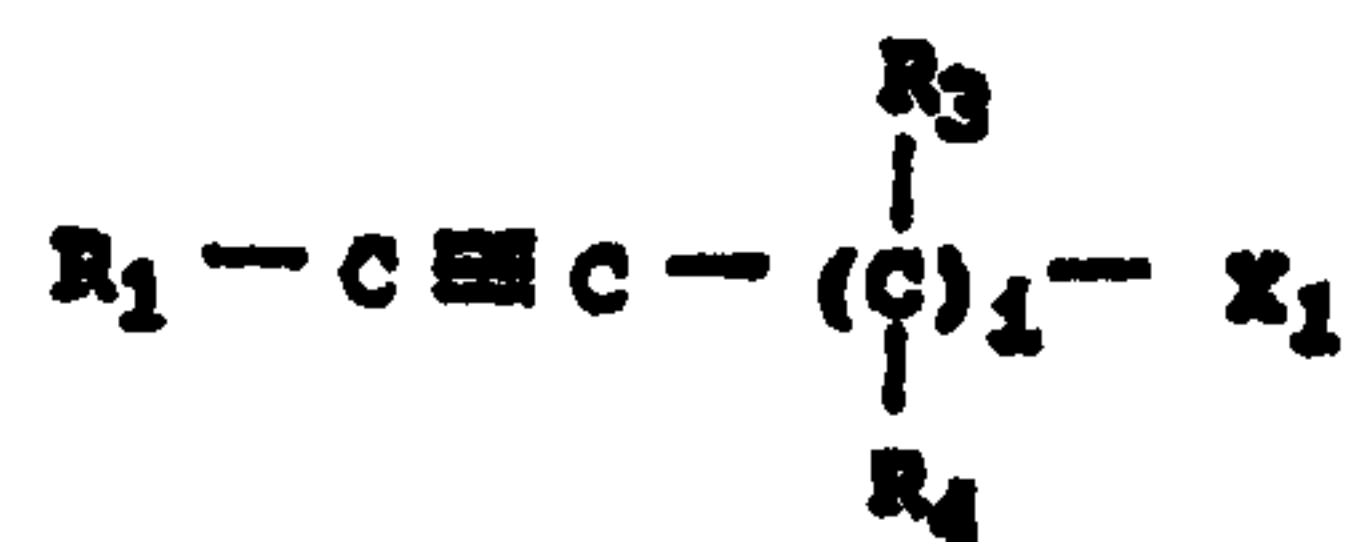
Les complexes des exemples 1 et 2 sont tous deux des liquides jaunes à température ambiante. Ils ont été utilisés avec succès comme précurseurs pour déposer des films de cuivre métallique par CVD. Ils présentent à la fois une bonne volatilité, et en conséquence permettent réaliser une croissance rapide du film de cuivre, et une grande stabilité à la température d'évaporation. A titre de comparaison, dans le cas du complexe de l'exemple 1, la température du bulleur a été maintenue à 65°C sans dégradation décelable après deux périodes de 12 heures.

REVENDICATIONS

- 1) Complexe de coordination du cuivre à l'état oxydé (+1) stabilisé par un ligand pour la déposition chimique en phase vapeur de cuivre, de formule générale (I) :

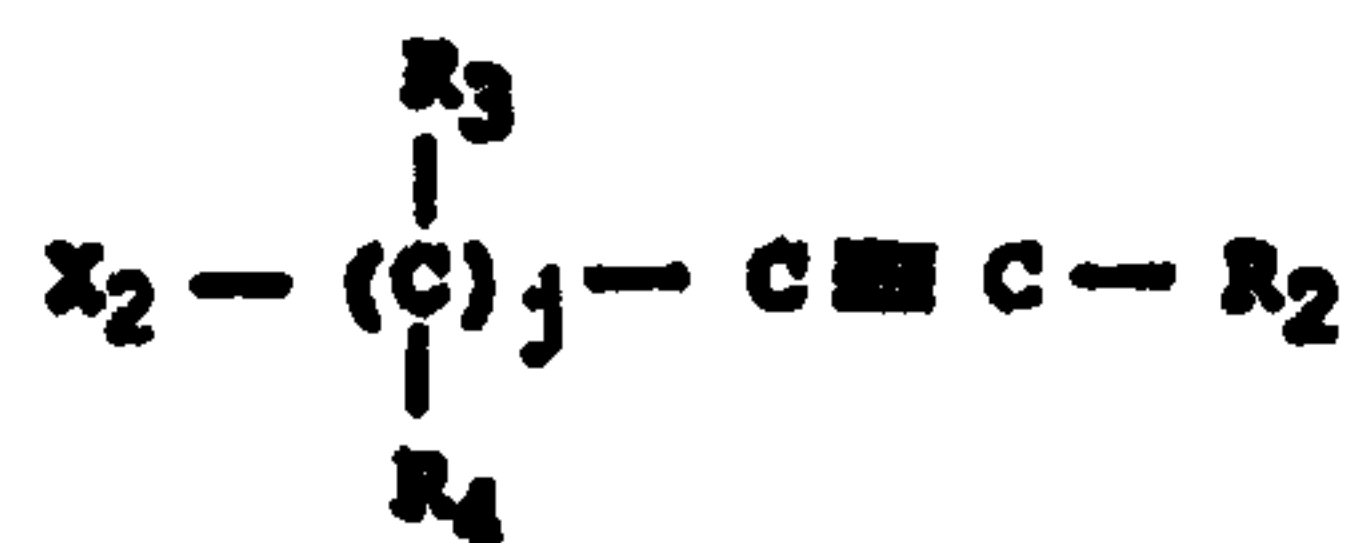


- dans laquelle R' et R'', identiques ou différents, sont un alkyle en C₁ à C₆ linéaires ou ramifiés éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, R est choisi dans le groupe comprenant un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un alkyle en C₁ à C₆ linéaires ou ramifiés éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, et L représente le ligand de stabilisation dudit complexe, caractérisé en ce que L est un alcyne dont la triple liaison est partiellement désactivée par un ou deux groupements faiblement attracteurs d'électrons portés par ledit alcyne et que L répond à la formule (II) suivante:

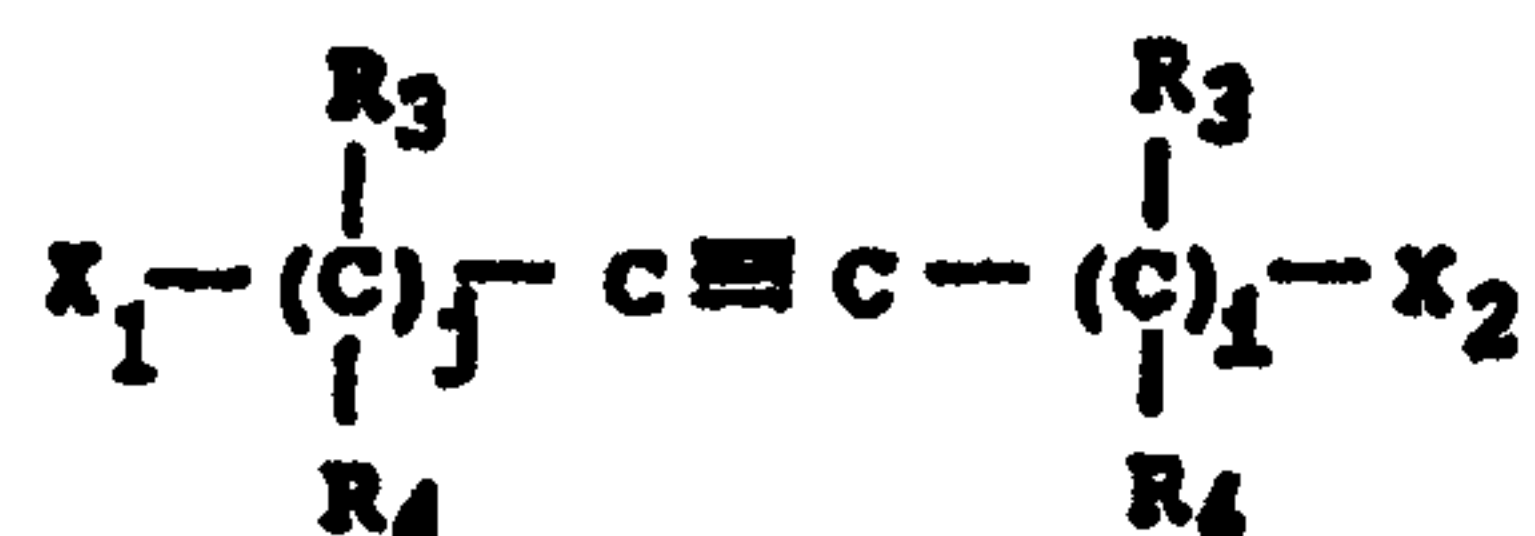


25

ou à la formule (III) suivante :

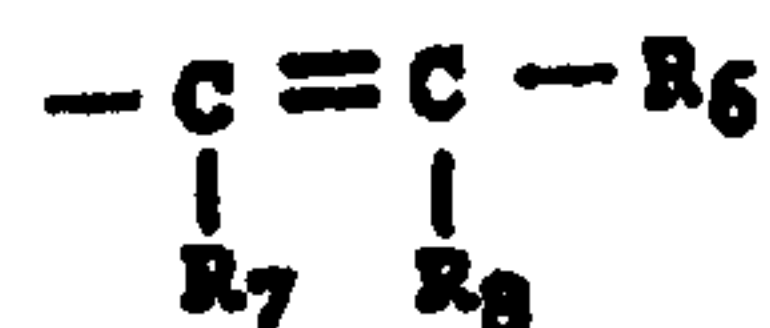


ou à la formule (IV) suivante :



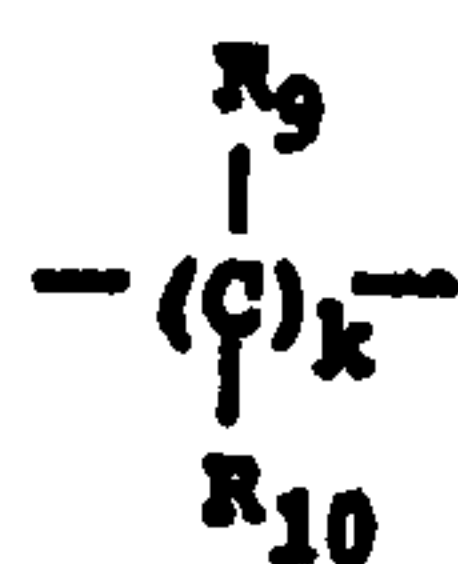
5 dans lesquelles R_1 , R_2 , R_3 et R_4 identiques ou différents, sont choisis dans le groupe comprenant un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1 à C_6 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor et un groupe $-\text{Si}(\text{R}_5)_3$ où R_5 est un alkyle en C_1 à C_6 linéaire ou ramifié, i et j sont 0 à 3 et X_1 et X_2 identiques ou différents représentent un groupement

10 légèrement attracteur d'électrons de formule (V) suivante:



dans laquelle, R_6 , R_7 et R_8 sont un atome d'hydrogène; un

15 alkyle en C_1 à C_6 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor; un groupe $\text{Si}(\text{R}_5)_3$ où R_5 est un alkyle en C_1 à C_6 linéaire ou ramifié; ou encore R_6 et R_7 ensemble ou R_6 et R_8 ensemble, ou encore deux radicaux R_7 ensemble, forment un groupe de formule (VI) suivante:



20

dans laquelle R_9 et R_{10} sont choisis dans le groupe comprenant un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1 à C_6 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor, et un groupe $\text{Si}(\text{R}_5)_3$ où R_5 est un alkyle en C_1 à C_6 linéaire ou ramifié, et k est 1 à 3, de façon à former des ligands de formules cycliques.

2) Complexe selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit atome d'halogène est un atome de fluor.

5 3) Complexe selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule (IV) dans laquelle X_1 et X_2 sont de formules (V) et i ou j est différent de 0.

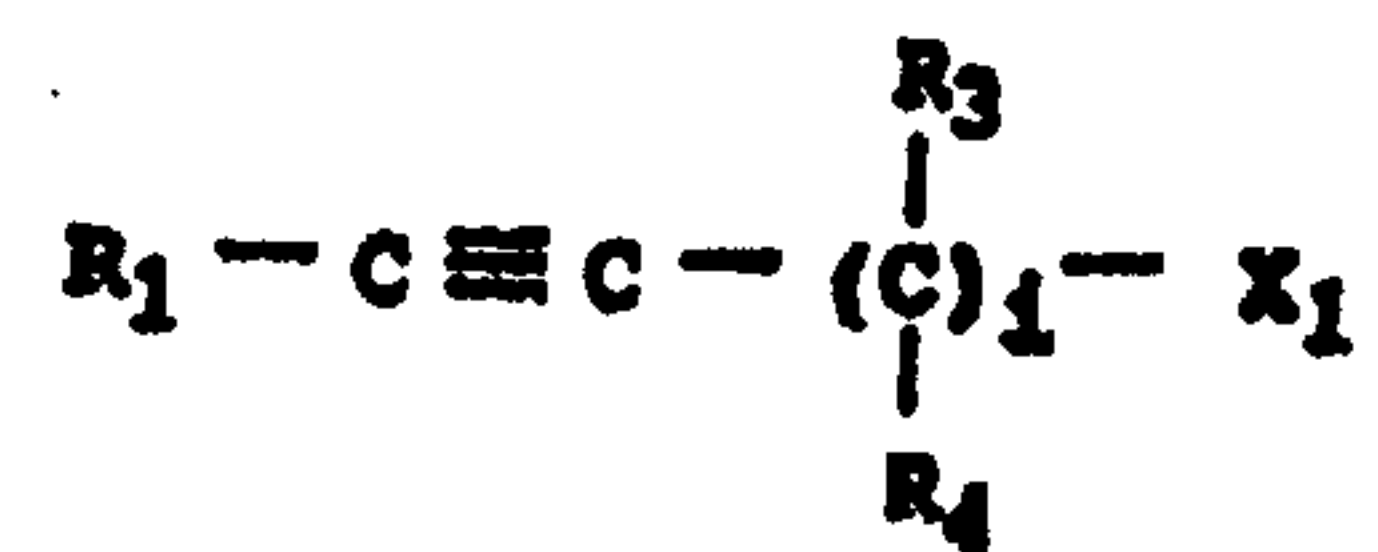
4) Complexe selon la revendication 1, caractérisé en ce que L est le 1-héxène-3-yne.

15 5) Complexe de coordination du cuivre à l'état oxydé (+1) stabilisé par un ligand pour la déposition chimique en phase vapeur de cuivre, de formule générale (I) :

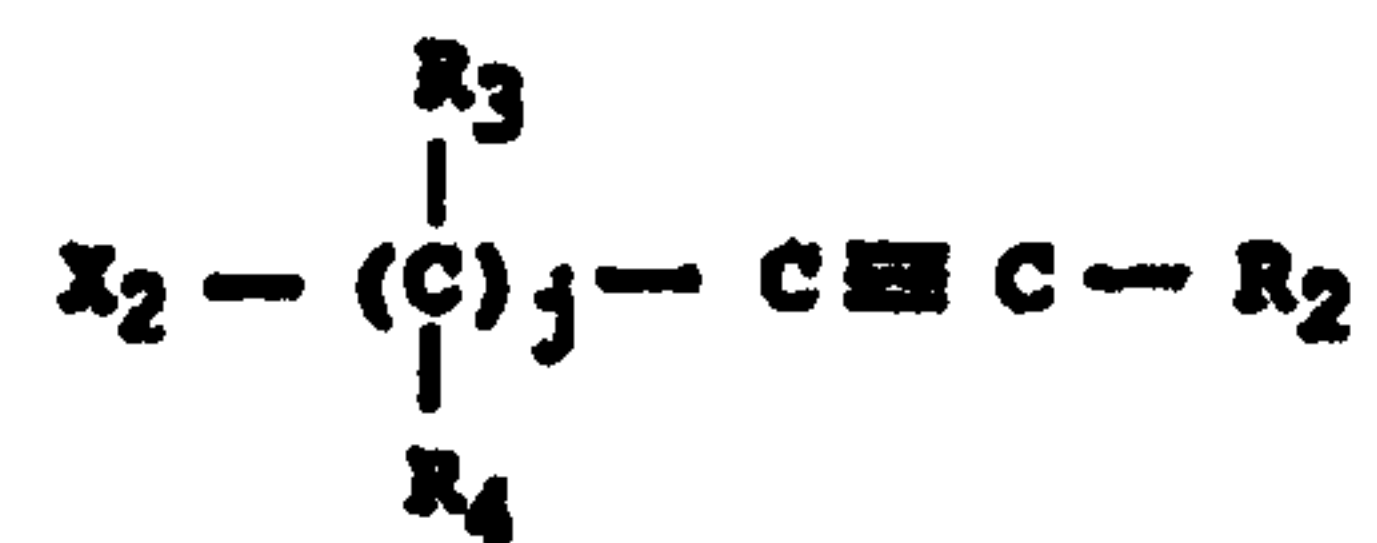


20

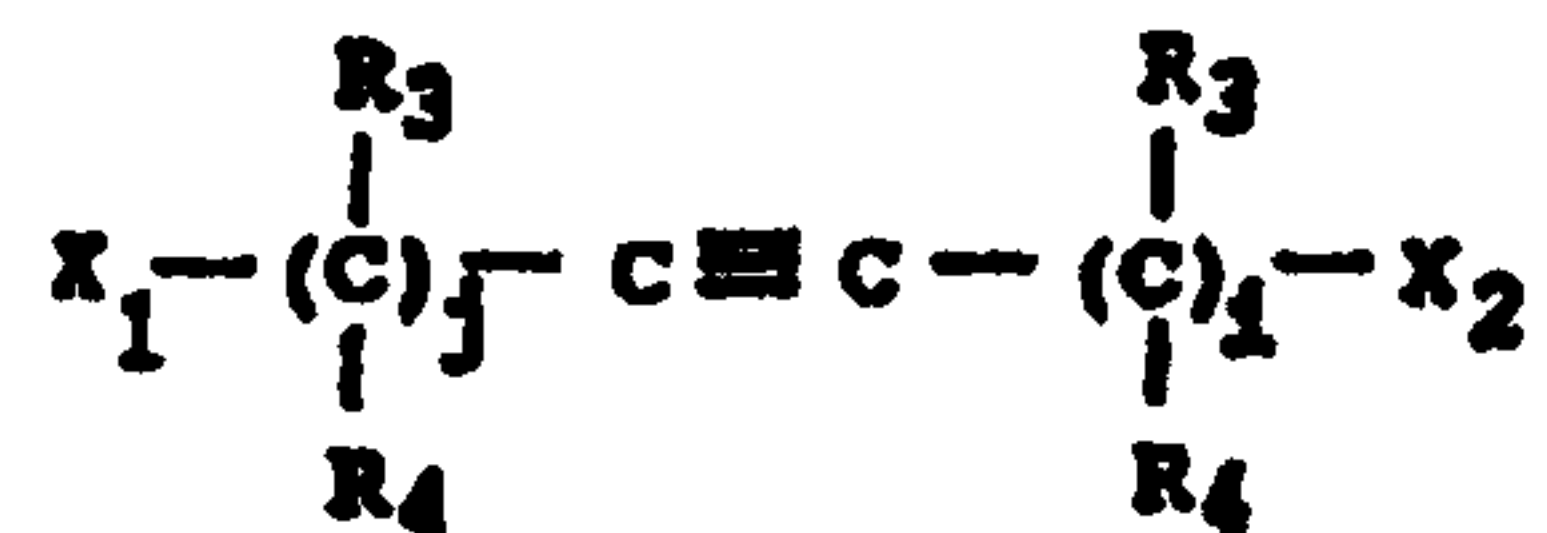
dans laquelle R' et R'' , identiques ou différents, sont un alkyle en C_1 à C_6 linéaires ou ramifiés éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, R est choisi dans le groupe comprenant un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un alkyle en C_1 à C_6 linéaires ou ramifiés éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, et L représente le ligand de stabilisation dudit complexe, caractérisé en ce que L est un alcyne dont la triple liaison est partiellement désactivée par un ou deux groupements faiblement attracteurs d'électrons portés par ledit alcyne et que L répond à la formule (II) suivante:



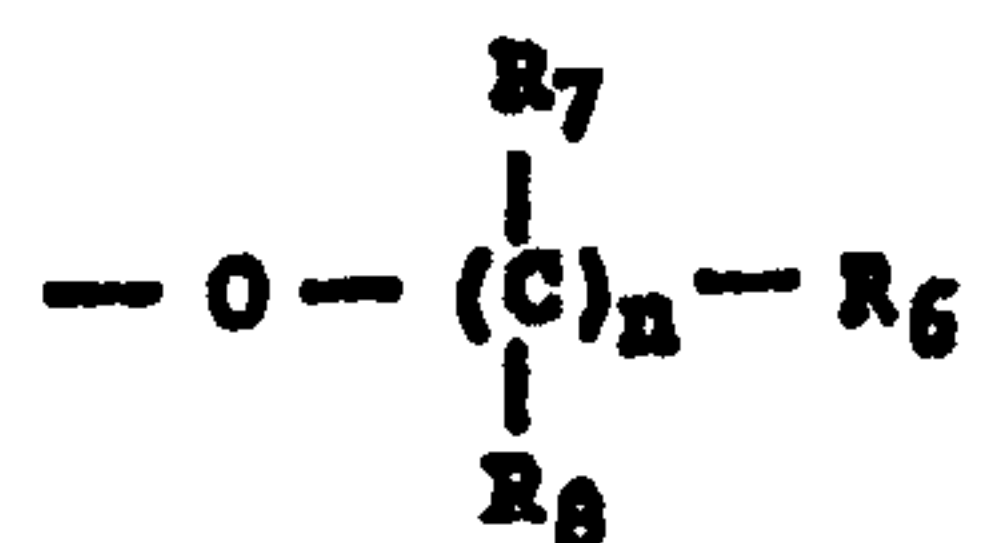
ou à la formule (III) suivante :



ou à la formule (IV) suivante :



dans lesquelles R_1 , R_2 , R_3 et R_4 identiques ou différents, sont choisis dans le groupe comprenant un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1 à C_8 linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor et un groupe $-Si(R_5)_3$ où R_5 est un alkyle en C_1 à C_8 linéaire ou ramifié, i et j sont 0 à 3 et X_1 et X_2 sont identiques ou différents et sont des radicaux de formule (VII) suivante:

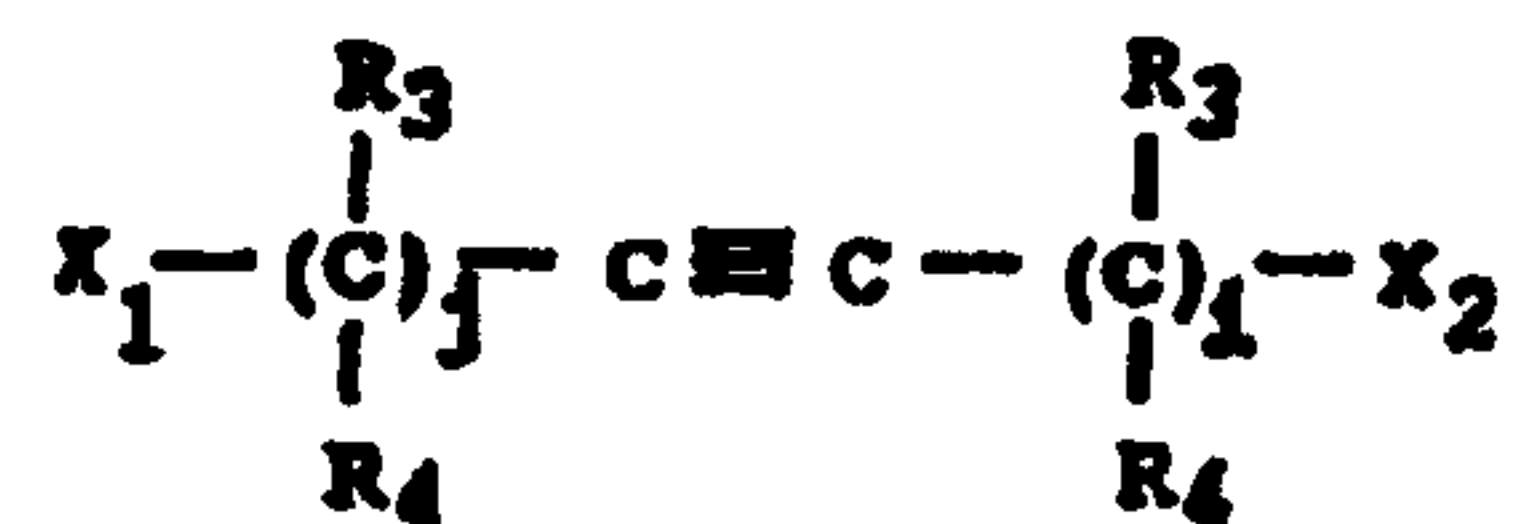


dans laquelle R_6 , R_7 et R_8 ont la même signification que dans la revendication 1, et n est 0 à 8 de façon à ce que $(C)_n - R_6$ demeure un alkyle en C_1 à C_8 linéaire ou ramifié.

6) Complexe de coordination du cuivre à l'état oxydé (+1) stabilisé par un ligand pour la déposition chimique en phase vapeur de cuivre, de formule générale (I) :

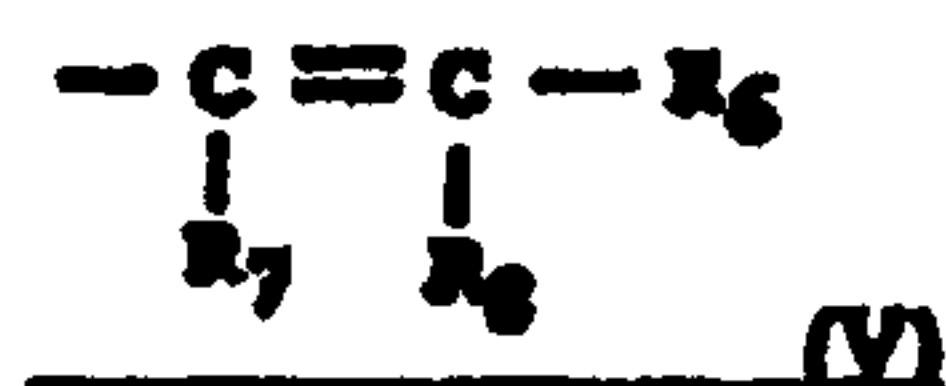


dans laquelle R' et R'', identiques ou différents, sont un alkyle en C₁ à C₆ linéaires ou ramifiés éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène, R est choisi dans le groupe comprenant un atome d'hydrogène, un atome d'halogène et un alkyle en C₁ à C₆ linéaires ou ramifiés éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène, et L représente le ligand de stabilisation dudit complexe, caractérisé en ce que L est un alcyne dont la triple liaison est partiellement désactivée par un ou deux groupements faiblement attracteurs d'électrons portés par ledit alcyne et que L répond à la formule (IV) suivante :

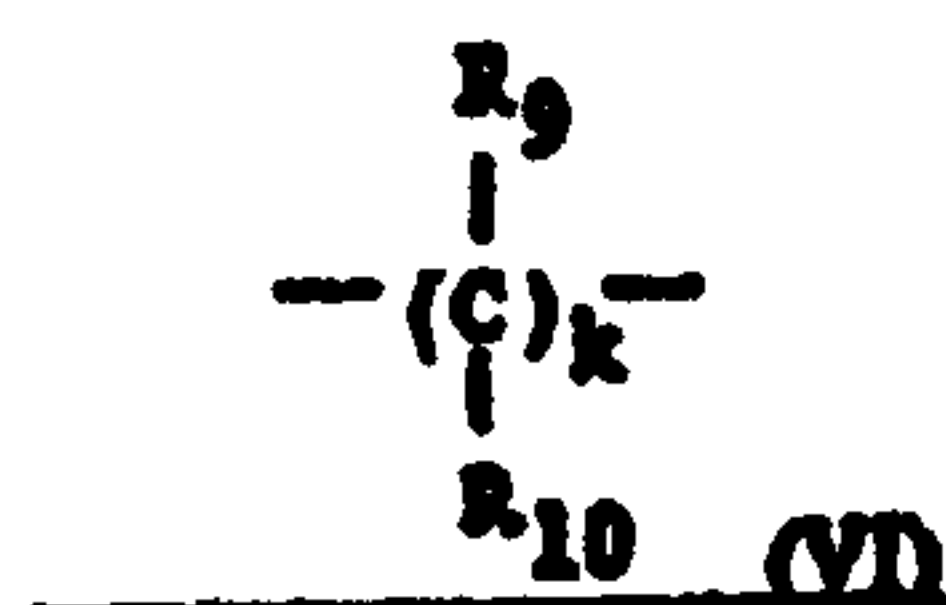


dans laquelle X₁ et X₂ sont différents et de formules (V) ou (VII) suivantes:

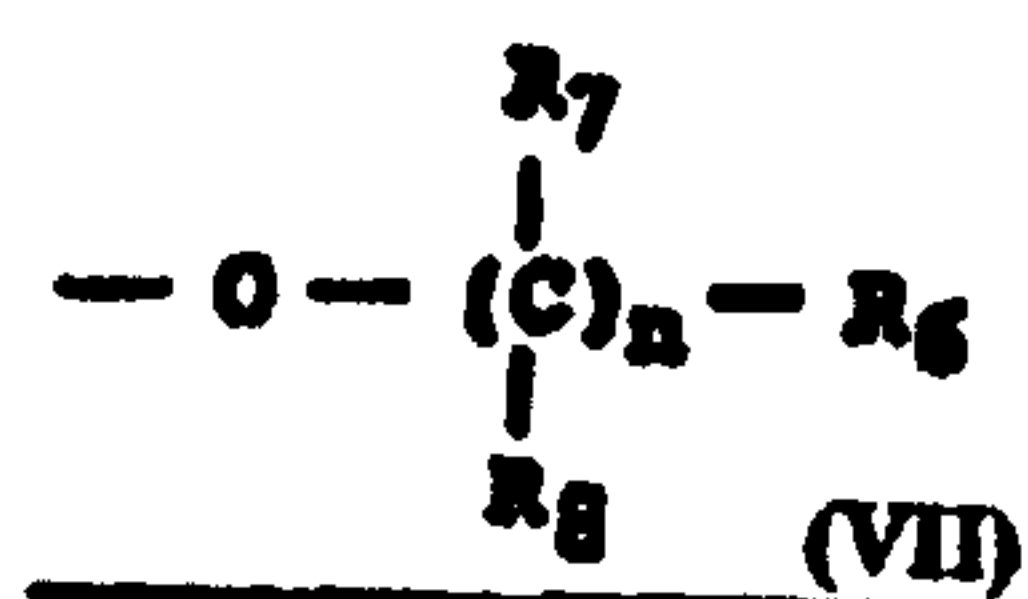
1)



dans laquelle R_6 , R_7 et R_8 sont un atome d'hydrogène; un alkyle en C_1 à C_8 linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs atomes de fluor; un groupe $Si(R_5)_3$ où R_5 est un alkyle en C_1 à C_8 linéaire ou ramifié; ou deux radicaux R_6 ensemble, forment un groupe de formule (VI) suivante:



dans laquelle R_9 et R_{10} sont choisis dans le groupe comprenant un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1 à C_8 linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs atomes de fluor, et un groupe $Si(R_5)_3$ où R_5 est un alkyle en C_1 à C_8 linéaire ou ramifié, et k est 1 à 3, de façon à former des ligands de formules cycliques; et



dans laquelle R_6 , R_7 et R_8 ont la même signification que dans la revendication 1 et n est 0 à 8 de façon à ce que $(C)_n \text{---} R_6$ demeure un alkyle en C_1 à C_8 linéaire ou ramifié.

7) Procédé pour le dépôt chimique en phase vapeur d'un film de cuivre métallique sur un substrat par contact dudit substrat avec un précurseur de cuivre organométallique volatil en phase vapeur, caractérisé en ce que l'ion utilisé comme dit précurseur est un complexe selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

$$cu^{+1} (R' - \overset{\text{O}}{\parallel} C - \overset{R}{\underset{|}{C}} - \overset{\text{O}}{\parallel} C - R'')^{-1}. \quad \mathbf{L}$$