

申請日期	87.3.16
案 號	87103811
類 別	C23 C16/8

(以上各欄由本局填註)

公告本

A4

C4

91.10.4 修正本
年 月 日

514671

發明專利說明書

修正本

一、發明 名稱	中 文	用於金屬銅氣相化學沈積的新穎銅(I)先質
	英 文	Novel precursors of Copper (I) for chemical deposition in gaseous phase of metallic copper
二、發明 創作人	姓 名	多波.巴斯可
	國 籍	法 國
	住、居所	法國 75231 巴黎 05, 維可林路 10 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	中央國家研究科學學會
	國 籍	法 國
	住、居所 (事務所)	法國 75794 巴黎 16, 麥克安吉路 3 號
	代 表 人 姓 名	丹尼爾.庭內

裝

訂

線

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

B6

國(地區) 申請專利, 申請日期: 1997.03.13 案號: 97/03029, ☐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)

裝

訂

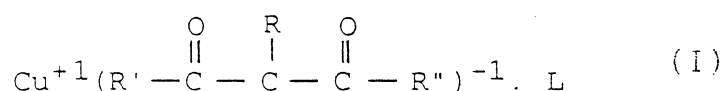
線

五、發明說明 (1)

詳細說明

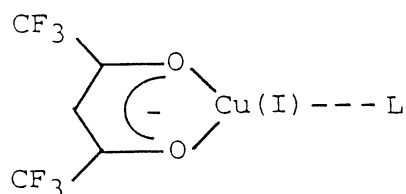
本發明關於在電子工業中在純金屬（如銅與銀）的氣相中化學沈積的方法，它係用於製造積體電路者。這種稱為CVD（化學蒸鍍 Chemical Vapor Deposition）的方法被廣泛使用，可從氧化態(+1)的該金屬的前身物(precursor)製造0.25 μ m或更少之尺寸的積體電路的中間連接及金屬鍍覆。

在先前技術中，人們知道許多由該純金屬構成的膜的製作用的銅的前身物。最有希望的前身物係為氧化態(+1)的銅配位錯合物，它們被一配位基(ligand)穩定化，其中該銅係配位結合到一個 β -雙酮，如下通式(I)：



其中R, R'及R''為相同或不同者，由一H原子，一鹵原子（如氟），一個低炔基（它可被一個或數個氟原子取代）。

這些較佳錯合物中，R為一H原子，R'與R''為過氟化炔且宜為 $-\text{CF}_3$ ，如下式：



這類錯合物及其在CVD的應用，舉例而言，見於美專利

五、發明說明 (>)

No. 5085731, 5096737, 5098516, 5144049, 5187300, 它們對於 CVD 方法的做丕也附在此處以供參考。

在這些前身上做工作顯示出：它們的分子構造對於要可重現地 (reproductible) 得良好品質的鍍膜而言有決定性的影響 (P. Doppelt 與 T. H. Baum, MRS Bull, XIX(8)41, 1994)。往往電子工業並沒有一種理想的前身物以便可重現地製造薄銅膜為基礎的電子電路，它們須可讓接線與垂直中間運線充滿而無故障，且具有低電阻及長期的良好熱穩定性。

如上述專利案中所述，金屬銅的形成係為二個銅 (I) 分子在一加熱表面上的歧化作用 (dismutation) 的結果 (該表面加熱到接近 200°C)，如以下反應式：



路易士鹼 L (以下亦稱為「配位基」) 的性質對 CVD 得到之銅膜性質影響很少。銅膜一般很純，含極少碳或氧原子 (少於 1%)，且 1.8 微歐姆 . cm 的量級的電阻常可見於 CVD 所得的銅膜中；這種值很接近在實心銅塊所發現者 (1.67 微歐姆 cm)。相反地，配位基 L 的性質決定錯合物的揮發性，因此決定所得銅之沈積速度。

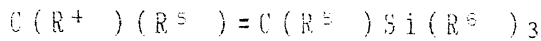
人們在先行技術中知道 80 種以上之銅 (I) 錯合物，它們已被做銅之 CVD 的測試，例如：

— 一氧化碳、異腓、含至少一個非芳基不飽和烴基的不飽和烴配位基、在美專利 US No. 5098516 提到；

五、發明說明 (3)

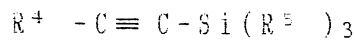
一 炔類與乙炔衍生物，二烯、烯類與腓類，在美專利
No.5096737中提到；

一 在美專利 5144047提到之下式化合物：



其中 R^4 、 R^5 、 R^6 為氫原子或 $C_1 \sim C_8$ 之低烷基。

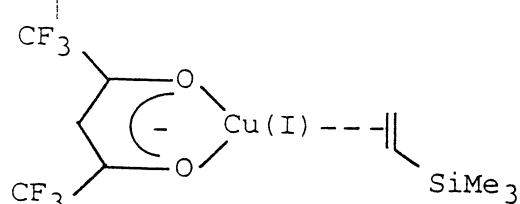
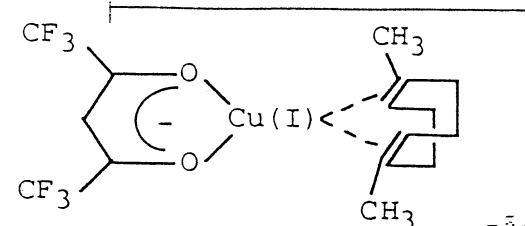
一 在美專利 US5187300中提到之下式化合物：



其中 R^4 與 R^5 為 $C_1 \sim C_8$ 低烷基。

在表 I 中所列之三種 CVD 用的銅前身物 (在常溫為液態)
已被更特別地研究：

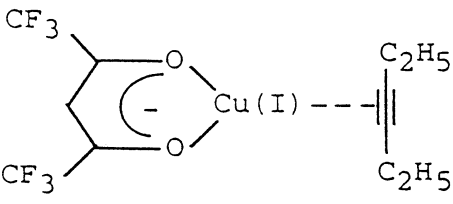
表 I

前 身 物	揮 發 性
 (VTMS)Cu(hfac)	非常易揮發，達 200nm/分 (H ₂ O)之多
 (DMCOD)Cu(hfac)	不大易揮發： 140nm/分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (4)

 (3-hexyne)Cu(hfac) (3-己炔)Cu(hfac)	非常易揮發,達400nm/分, 形成一種較不揮發的次級 產物
--	--------------------------------------

在這些化合物中，錯合物(3-己炔)Cu(hfac)係可給予最高鍍膜生長速度者。相反地，最近發現這種化合物導致雙核心錯合物的形成，該雙核心錯合物造成其應用的主要障礙 (P.Doppelt及T.H. Baum, Journal of Organometallic Chemistry 517, 53~62, 1996)。

為了克服這種缺點，本發明人已研究了在使用一種銅錯合物作CVD(用一配位基穩定化，配位基由一被取代或未被取代之炔構成)之時與雙核心錯合物形成作用有關的電子現象。這些已做過的研究工作可顯示出：當炔帶有提供電子基團(如美專US No.5187300所提的Si(R)₃)時，則有利於雙核心種類的形成。

本發明針對在使用一種銅錯合物(利用帶一參鍵的配

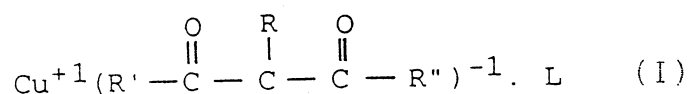
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (5)

位基類型穩定化) 時形成雙核心錯合物的問題提供解決之道，而仍保留該前身物在 CVD 中的潛力。此目的係藉利用某些配位基而達成，該配位基中，參鍵係被一個或二個路吸引電子的基團（例如一個雙鍵或一個或兩個式 $-O-(CH_2)_n-O-CH_3$ 的烷氧基，其中 $n=0\sim 8$ 的數目，且宜為一甲氧基 $-O-CH_3$ ）部分地除去活性。

因此，本發明係關於有機金屬錯合物，它們為揮發性液體或為低熔點之固體，以下也稱為銅 (I) 前身物，它們用於作銅氣相化學沈積，它們具以下通式 (I)

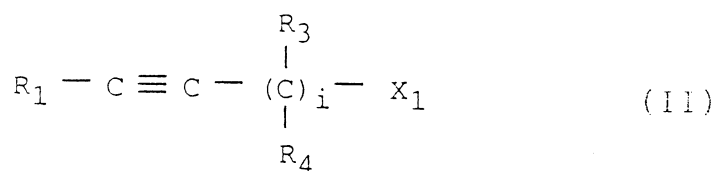


其中 R' 與 R'' 可為相同或不同者，為一低炔基，它可被一個或多數鹵素原子（例如氟）取代， R 係由一氫原子、一鹵素原子（如氟）、一低烷基（它可被一個或多個鹵素原子如氟取代）， L 表示該錯合物之穩定化配位基，其特徵在： L 為一炔，其參鍵被該炔所帶的一個或二個路吸引電子的基團部分地除去活性。

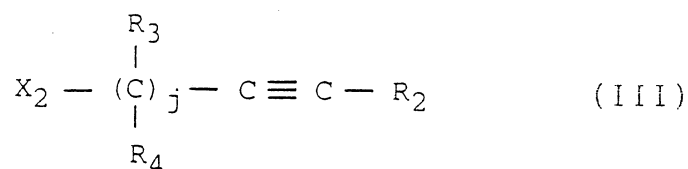
雖然 L 為一炔，其參鍵被二個路吸引電子的基團部分去活性，我們較偏好使該二個基位在參鍵的兩邊。

依本發明的一種配位基如以下式 (II) 所示：

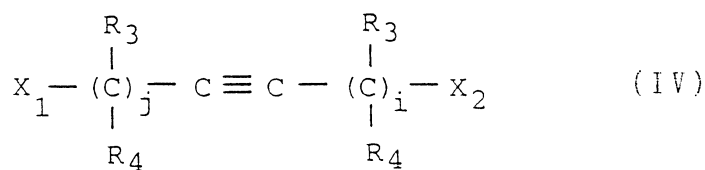
五、發明說明 (b)



或如下式 (III) 所示：



或如下式 (IV) 所示：

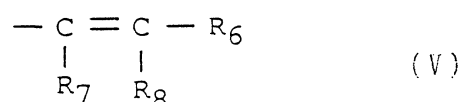


其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 可為相同或不同，從一個氫原子、一低烷基（被一個或多氟原子取代）、一個基 $-Si(R$

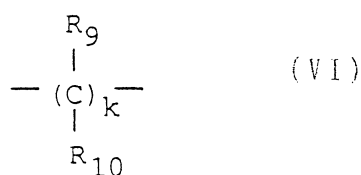
五、發明說明(7)

$=)_3$ ，其中 R_5 為一低炔基， i 與 j 為 $0 \sim 3$ ， X_1 與 X_2 為相同或不同者，表示一個吸引電子的基團。

依本發明一組較佳的配位基係為烯一炔，亦即該化合物有一個或二個雙鍵及一個叁鍵。此配位基為式 (II)、(III) 或 (IV) 之基，其中 X_1 與 X_2 係相同或不同者，且為下式 (V) 的游離基：

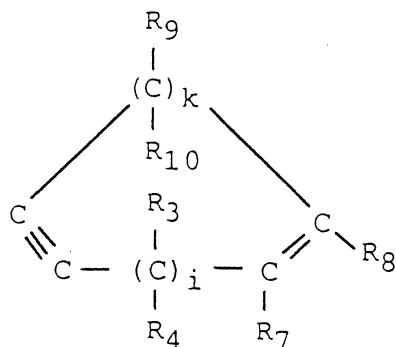


其中 R_6 、 R_7 、 R_8 係由氫原子、一低烷基（它被一個或多個氟原子取代）、一個基 $\text{Si}(\text{R}_5)_3$ ，其中 R_5 為一低烷基，或 R_6 與 R_7 一齊表示下式 (VI) 的基，或 R_6 與 R_8 一齊，或二個游離基 R_6 一齊表示 (VI)



其中 R_9 與 R_{10} 係由一氫原子，一個低炔（被一個或多個氟原子取代），一個基 $\text{Si}(\text{R}_5)_3$ ，其中 R_5 為一低烷基， k 為 $1 \sim 3$ ，以形成環狀分子式的配位基，如下式所示：

五、發明說明 (8)

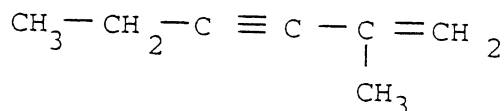


其中 R₃ 、 R₄ 、 R₅ 、 R₇ 、 R₈ 、 R₉ 、 R₁₀ 、 i 與 k 定義與式 (II)、(V) 及 (VI) 中所述者同。

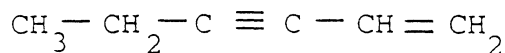
在式 (IV) 之化合物中，其中 X₁ 及 X₂ 為式 (V) 者，我們偏好其中 i 或 j 不同為 0 者，以避免雙鍵與參鍵共軛。

在式 (II) 或 (III) 的化合物中我們特別偏好：

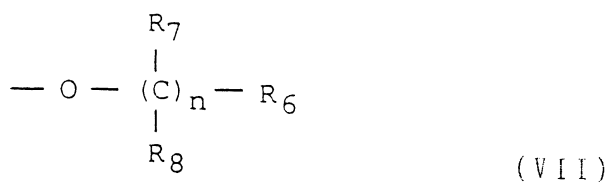
下式之 2-甲基-1-己烯-3-炔：



下式之 1-己烯-3-炔：



依本發明，第二組較佳配位基為一些式 (II)、(III) 或 (IV) 者，其中相同或不同之 X₁ 與 X₂ 為下式 (VII) 的游離基：



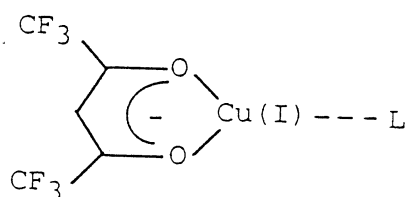
五、發明說明 (7)

其中 R_5 、 R_7 、 R_9 與式 (V) 中之意義同， $n=0\sim 8$ ，使得 $(C)_n-R_9$ 仍為一低烷基。

依本發明之第三組配位基係同時有一烷氧基及一個具雙鍵的基，這二個基各在雙鍵一邊，此配位基係為式 (IV) 之物，其中 X_1 為式 (V) 者，而 X_2 為式 (VII) 者，或者相反。

在上述式中，低烷基特別為直鏈或分枝之 $C_1\sim C_8$ 烷基，如 $-CH_3$ 或 $-C_2H_5$ 。它們可被一個或多個氟原子取代，例如以下游離基： $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-CH_2CF_3$ 、 $-CF_2CH_3$ 。

本發明其他優點與特色見於實例中，它們係關於下式銅錯合物的製備及分析者：



其中 L 為 2-甲基-1-己烯-3-炔或 1-己烯-3-炔，這些化合物的製備已在先行技術中提到且已知道係特別做聚合化劑用。

實例 1：

此實例中使用的配位基為市售之 2-甲基-1-己烯-3-炔。銅錯合物已用先行技術中所述的方法合成 (P. Doppl, t,

五、發明說明 (10)

T.H. Baum 與 L. Ricard, 無機化學 35, 1286, 1996)。

其特徵如下：對 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的計算分析：C, 39.6; H, 3.05; F, 31.32; Cu, 17.3; 發現值：C, 40.0; H,

3.10; Cu 17.0, 熔點 = 15°C 。IR (在二個 NaCl 的盤間的液體

) : 2983 (f), 2016.3 (f, $\text{C}\equiv\text{C}$), 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, CDCl_3 , 20

$^\circ$) : δ 1.34 (t, 9Hz, CH_3), 2.07 (s, CH_3), 2.71 (q,

9Hz, CH_2), 5.33 (s, $=\text{CH}$), 5.58 (s, $=\text{C}-\text{H}$), 6.18 (s, CH ,

hfac), ^{13}C NMR: δ 13.74 (s, CH_3), 16.24 (s, CH_3),

23.73 (s, CH_2), 87.66 (s, $\text{C}-\text{H}$), 89.90 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$),

95.76 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 117.82 (q, 315MHZ, (CF_3)), 121.54 (s,

$\text{C}=\text{C}$), 178.12 (g, 32HZ, $\text{C}=\text{O}$)。

實例 2：

在此實例中所用之配位基為 1-己烯-3-炔，它在市面上買不到，但其特性係習知者。此化合物已被製備且適用於先行技術中所述的一種方法 (G. Eglinton 與 M.C. Whiting, J. 有機化學 3650 (1950))。此銅錯合物一如在實例 1 所述中合成，且其特性如下：熔點 = 18°C ，IR (在二個 NaCl 的盤間的液體) : 2986 (f), 2944 (f), 2885 (tf), 2016.4 (f, $\text{C}\equiv\text{C}$), 1641 (m), 1556 (m), 1531 (m), 1472 (s), 1409 (m), 1348 (f), 1257 (F), 1202 (F), 1147 (F), 1102 (t), 967 (f)

五、發明說明 (11)

, 300 (m), 673 (m), 589 (m), cm^{-1} . ^1H NMR (Bruker, 300 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ 1.37 (t, 7.3 Hz, CH_3), 2.67 (qd, 1.5 與 7.5 Hz, CH_2), 5.47 (dd, 1.5 與 10.7 Hz, =CHH), 5.8 (dd, 1.5 及 16.9 Hz, =CHH), 6.05 (ddt, 16.9, 1.5 與 10.7 Hz, =CH), 6.15 (s, C-H, hfac), ^{13}C NMR: δ 13.49 (s, CH_3), 16.05 (s, CH_2), 83.72 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 89.77 (s, C-H), 96.15 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 112.5 (s, =CH), 117.8 (q, 315 Hz, CF_3), 121.91 (s, C=C), 178.27 (q, 32 Hz, C=O)。

實例 3: 實例 1 與 2 之錯合物的分析

質子的 NMR 光譜可決定錯合物的化學計量，它係將配位基的尖峰的積分值與六氟乙炔丙銅的甲川 (methine) 的尖峰積分值比較；這種比例一定為 1，這證實了實例 1 與 2 之錯合物的構造。

碳十三的 NMR 光譜可證實銅係結合到叁鍵，這是藉自由配位基與螯合配位基的尖峰作比較而證實者。然而本發明的新錯合物比起配位基為 3-己炔的對應錯合物安定得多；實際上，在後者的情形中顯示出叁鍵可將離子 (hfac) Cu^+ 螯合，造成一種不安定得多的錯合物。利用本發明的錯合物，該叁鍵充分地去活性（這是由於二個不飽和基間共軛之故）以便阻止雙核心錯合物形成。

實例 1 與 2 的錯合物在常溫都黃色液體。它們被成功地用於做前身物，以利用 CVD 將銅膜沈積。它們同時呈現良好

五、發明說明 (1)

揮發性，因此可使銅膜快速生長，且在蒸發溫度有高度安定性。作為比較組，在實例 1 中之錯合物，沸點保持在 65℃ 在二個 12 小時的時期後，沒有能察覺的降解 (degradation) 情事。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

用於金屬銅氣相化學沈積的新穎銅(I)先質

一種氧化態(+1)的銅的配位錯合物，利用一配位基穩定化，用於作銅蒸氣相的化學沈積，其中該銅配位基結合到一個β-雙酮基(dicetonate)，且該配位基為一種炔，其叁鍵部分地被一個或二個基去活化，該基稍微被該炔所帶的電子吸引。

英文發明摘要 (發明之名稱: Novel precursors of Copper (I) for chemical deposition in gaseous phase of metallic copper)

This invention concerns the complexes of coordination complexes of copper with oxidation state (+1) stabilized by a ligand for the chemical deposition in vapor phase of copper, in which the copper is coordinated to a β-dicetonate and the ligand is a alkyne, of which the triple bond is partially deactivated by one or two group(s) slightly attracted by electrons carried by said alkyne.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

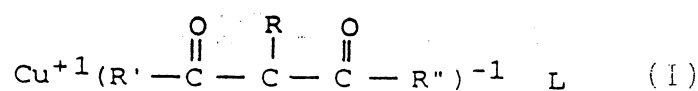
線

公告本

 A8
 B8
 C8
 D8 年 月 日 修正
 91.10.4

六、申請專利範圍

1. 一種氧化態(+1)的銅的配位錯合物，藉一種配位基穩定化，它係用於作用銅蒸氣相化學沈積者，具有以下通式(I)：



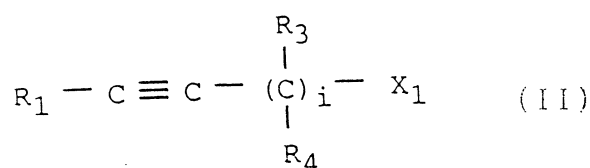
其中 R' 和 R'' 係相同或不同者，其一低烷基可被一個或多個鹵素原子如氟取代，R 係從一氫原子、一鹵素原子如氟、一低烷基（該低烷基可被一個或多個鹵素原子取代）選出，而 L 表示該穩定化作用的配位基，其特徵在：

L 為一炔，其叁鍵被該炔所帶的一個或二個路吸引電子的基團部分地去活性。

2. 如申請專利範圍第 1 項之錯合物，其中：

L 為一炔，其叁鍵被分別在該叁鍵兩邊的二個路吸引電子的基團部分地去活性。

3. 一種氧化態(+1)銅配位錯合物，利用一種配位基穩定化，它係用於銅蒸氣相化學沈積者，其特徵在該配位基具下式(II)：



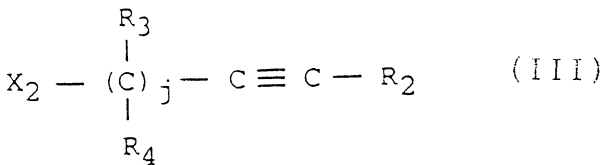
或下式(III)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

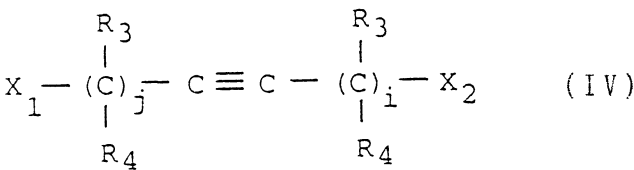
訂

線

六、申請專利範圍



或下式 (IV)

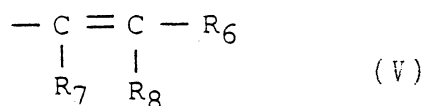


其中 R_1 , R_2 , R_3 及 R_4 為相同或不同者，它們係由一氫原子，一低烷基（它被一個或多個氟原子取代），及一 $-\text{Si}(\text{R}_5)_3$ （其中 R_5 為一低烷基）選出， i 與 j 為0~3， X_1 及 X_2 可為相同或不同，表示一個略吸引電子的基團。

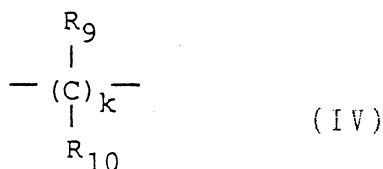
4．如申請專利範圍第3項之氧化態(+1)的銅配位錯合物，它利用一配位基穩定化，它係用於作銅蒸氣相化學沈積者，其特徵在：

該配位基為式(II)(III)或(IV)中的一種，其中 X_1 與 X_2 係相同或不同地為以下式(V)的游離基：

六、申請專利範圍



其中 R_6 、 R_7 及 R_8 係由一氫原子，一低烷基（被一個或多個氟原子取代者）、一 $\text{Si}(\text{R}_5)_3$ （其中 R_5 為一低烷基）選出，或者 R_6 與 R_2 一齊、或 R_6 與 R_1 一齊，或二個 R_6 游離基一齊形成下式 (VI) 的基：



其中 R_9 與 R_{10} 係由一氫原子、一低烷基（它被一個或多個氟原子取代）一個 $\text{Si}(\text{R}_5)_3$ 基（其中 R_5 為一低烷基）選出，且 k 為 1~3，以形成環形構造式的配位基。

5. 如申請專利範圍第 4 項之錯合物，其中：

它係式 (IV) 之基，其中 X_1 與 X_2 為式 (V) 且 i 或 j 不為 0。

6. 如申請專利範圍第 4 項之錯合物，其中：

L 為 2-甲基-1-己烯-3-炔。

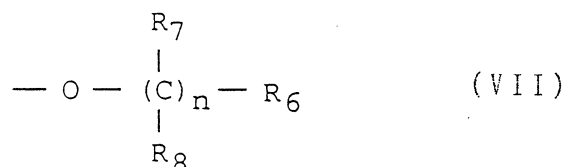
7. 如申請專利範圍第 4 項之錯合物，其中：

六、申請專利範圍

L為1-己烯-3-炔。

8. 如申請專利範圍第3項之氧化態(+1)的銅配位錯合物，它用一配位基穩定物，且係用於銅蒸氣相沈積者，其中：

該配位基為式(II)(III)或(IV)中的一種，其中 X_1 及 X_2 係相同或不同地為下式(VII)的游離基：



其中 R_6 、 R_7 、 R_8 與申請專利範圍第4項之定義同，且 n 為0~8。

9. 如申請專利範圍第3項之氧化態(+1)的銅配位錯合物，它用一種配位基穩定物，且係用於銅蒸氣相化學沈積，其中：

該配位基為式(IV)，其中式(V)或式(VII)的 X_1 及 X_2 係不同者。

10. 如申請專利範圍第3項之錯合物，其中：

該式(II)(III)(IV)(V)(VI)及(VII)中，該低烷基係從直鏈或分枝之 $C_1 \sim C_8$ 烷基選出，它們可被一個或多個氟原子取代。

11. 一種將金屬銅膜以蒸氣相作化學沈積到一基質

六、申請專利範圍

上的程序，係將該基質與一種蒸氣相的揮發性有機金屬銅的前與身物接觸，其特徵在：

利用如申請專利範圍第 1 項或第 3 項之錯合物作為前身物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線