



(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 I596101 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：105113841

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 04 日

(51)Int. Cl. : *C07F15/00 (2006.01)* *C07F15/02 (2006.01)*
C07F15/04 (2006.01) *C07F15/06 (2006.01)*
C07F13/00 (2006.01) *C23C16/18 (2006.01)*

(30)優先權：2015/05/12 日本 2015-096980

(71)申請人：田中貴金屬工業股份有限公司 (日本) TANAKA KIKINZOKU KOGYO K. K. (JP)
日本

(72)發明人：原田了輔 HARADA, RYOSUKE (JP)；重冨利幸 SHIGETOMI, TOSHIYUKI (JP)；
 鍋谷俊一 NABEYA, SHUNICHI (JP)；鈴木和治 SUZUKI, KAZUHARU (JP)；熊
 倉亜希子 KUMAKURA, AKIKO (JP)；青山達貴 AOYAMA, TATSUTAKA (JP)；
 曾根孝之 SONE, TAKAYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

Aarnts et al, Inorganica Chimica Acta, 1997, 266, p37-46

Aarnts et al, Inorganica Chimica Acta, 1997, 256, p93-105

審查人員：蔡榮哲

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：3 共 25 頁

(54)名稱

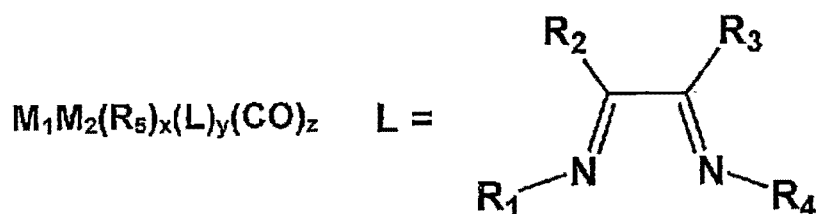
由異種複核錯合物所成之化學蒸鍍用原料及使用該化學蒸鍍用原料之化學蒸鍍法

RAW MATERIAL FOR CHEMICAL VAPOR DEPOSITION COMPRISING HETERO DINUCLEAR
 COMPLEX, AND CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD USING THE RAW MATERIAL FOR
 CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

(57)摘要

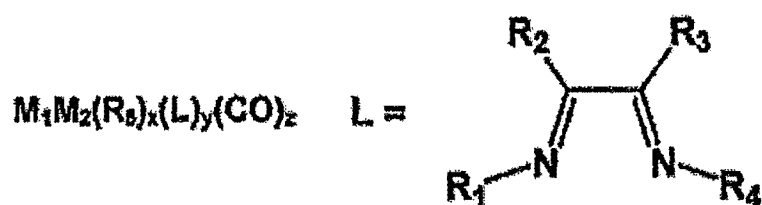
本發明係關於由於中心金屬之第 1 過渡金屬及第 2 過渡金屬，作為配位子，至少配位二亞胺及羰基之異種複核錯合物所成的如下述所示之化學蒸鍍用原料。對於下述，第 1 過渡金屬(M₁)與第 2 過渡金屬(M₂)為彼此相異。二亞胺(L)為 1 個以上 2 個以下，作為取代基 R₁~R₄ 各配位氮原子、碳數 1 以上 5 以下的烷基中任 1 種。有關本發明之化學蒸鍍用原料可藉由單一原料，形成含有複數金屬之複合金屬薄膜或複合金屬化合物薄膜。

【化 1】



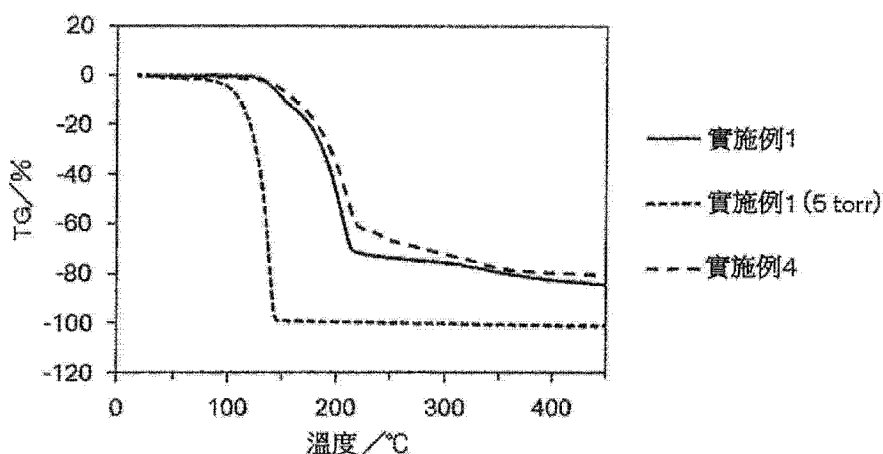
A raw material for chemical vapor deposition capable of forming various kinds of metal thin films through a simplified process. The raw material allows formation of a homogeneous thin film and an easy quality control of the raw material itself. More particularly, the present invention relates to a raw material for chemical vapor deposition as shown below, which is composed of a hetero dinuclear complex wherein at least diamine and carbonyl are, as legends, coordinated to such central metals as a first transition metal and a second transition metal. In the below formula, the first transition metal (M_1) and the second transition metal (M_2) are different from each other. The number of diamine (L) is 1 or more but 2 or less, and the diamine has substituents R_1 to R_4 each of which being either hydrogen atom or alkyl group with a carbon number of 1 or more but 5 or less and being coordinated. The present raw material allows a single raw material to form a multi-metal-contained composite metal thin film or composite metal compound thin film.

[Formula 1]

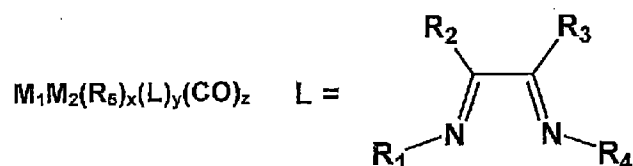


指定代表圖：

圖 1



特徵化學式：



化 1

發明摘要

※申請案號：105113841

※申請日：105 年 05 月 04 日

※IPC 分類：

C07F 15/00 (2006.01)

C07F 15/02 (2006.01)

C07F 15/04 (2006.01)

C07F 15/06 (2006.01)

C07F 13/00 (2006.01)

C23C 16/18 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

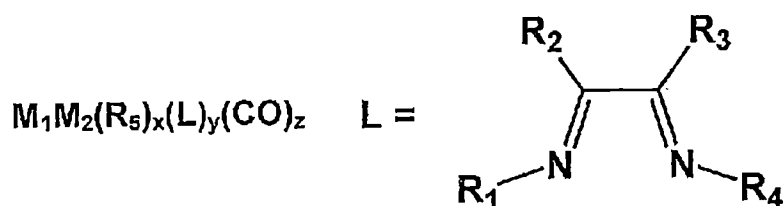
由異種複核錯合物所成之化學蒸鍍用原料及使用該化學蒸鍍用原料之化學蒸鍍法

Raw material for chemical vapor deposition comprising hetero dinuclear complex, and chemical vapor deposition method using the raw material for chemical vapor deposition

【中文】

本發明係關於由於中心金屬之第 1 過渡金屬及第 2 過渡金屬，作為配位子，至少配位二亞胺及羰基之異種複核錯合物所成的如下述所示之化學蒸鍍用原料。對於下述，第 1 過渡金屬 (M_1) 與第 2 過渡金屬 (M_2) 為彼此相異。二亞胺 (L) 為 1 個以上 2 個以下，作為取代基 $R_1 \sim R_4$ 各配位氮原子、碳數 1 以上 5 以下的烷基中任 1 種。有關本發明之化學蒸鍍用原料可藉由單一原料，形成含有複數金屬之複合金屬薄膜或複合金屬化合物薄膜。

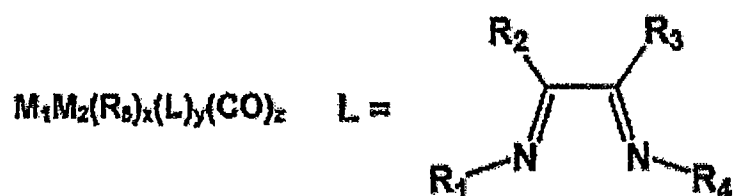
【化 1】



【 英文 】

A raw material for chemical vapor deposition capable of forming various kinds of metal thin films through a simplified process. The raw material allows formation of a homogeneous thin film and an easy quality control of the raw material itself. More particularly, the present invention relates to a raw material for chemical vapor deposition as shown below, which is composed of a hetero dinuclear complex wherein at least diamine and carbonyl are, as legends, coordinated to such central metals as a first transition metal and a second transition metal. In the below formula, the first transition metal (M_1) and the second transition metal (M_2) are different from each other. The number of diamine (L) is 1 or more but 2 or less, and the diamine has substituents R_1 to R_4 each of which being either hydrogen atom or alkyl group with a carbon number of 1 or more but 5 or less and being coordinated. The present raw material allows a single raw material to form a multi-metal-contained composite metal thin film or composite metal compound thin film.

[Formula 1]

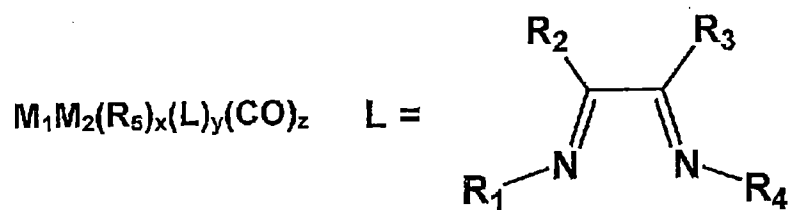


【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：化 1



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

由異種複核錯合物所成之化學蒸鍍用原料及使用該化學蒸鍍用原料之化學蒸鍍法

Raw material for chemical vapor deposition comprising hetero dinuclear complex, and chemical vapor deposition method using the raw material for chemical vapor deposition

【技術領域】

[0001] 本發明係關於使用於藉由稱為 CVD 法或 ALD 法的化學蒸鍍法，製造出由種類相異的金屬所成的複合金屬薄膜或複合金屬化合物薄膜時的由異種複核錯合物所成的化學蒸鍍用原料。詳細為有關可在一次成膜下形成由複合金屬所成的薄膜，具有適度熱安定性下，在低溫(200℃程度)可成膜之化學蒸鍍用原料。

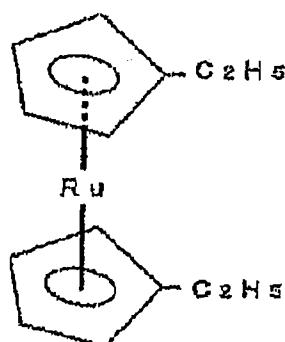
【先前技術】

[0002] 對於半導體等各種裝置，欲滿足裝置之要求特性，使用各種金屬薄膜。作為這些金屬薄膜之形成方法，可利用成膜速度快速，可形成符合裝置之立體形狀等均勻且均質的膜之 CVD 法等化學蒸鍍法。

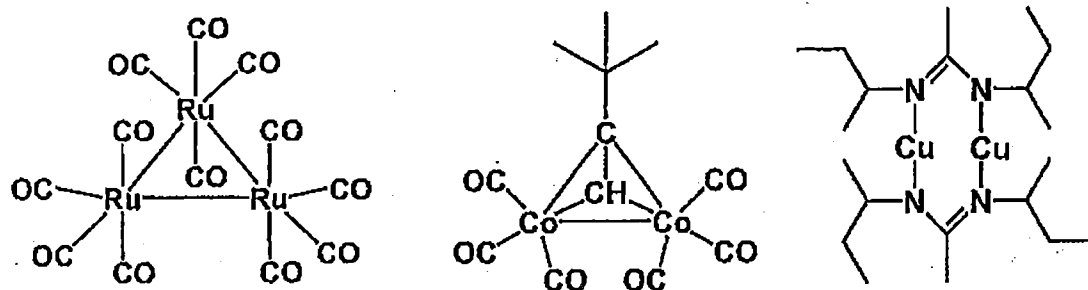
[0003] 作為在上述化學蒸鍍法形成金屬薄膜時的原料之金屬錯合物，如下述化 1 所示，已知有將 1 個金屬作

為中心金屬(核)，具備複數個環戊二烯基等配位子而成的錯合物(以下稱為單核錯合物)。又，如下述化 2 所示，亦已知作為中心金屬具備複數個同一種類金屬而成的錯合物(以下稱為同種複核錯合物)。

【化 1】



【化 2】



[0004] 將這些單核錯合物或同種複核錯合物作為化學蒸鍍用原料，形成半導體等裝置用途之金屬薄膜時，多數適用由複數種類金屬所成的薄膜。在半導體等小型化、輕量化的裝置中，欲具備各種要求特性，適用複數金屬薄膜，藉由層合這些而達到具備要求特性且緻密化·高集成化。例如作為半導體之配線材料使用銅時，作為防止銅的擴散之障礙層，使用將同時與 MnO 或 MnSiO 等薄膜導入

障礙層之基底的鈎等薄膜共同層合之結構體。

[0005] 作為由這些複數金屬所成的薄膜之例子，可舉出專利文獻 1 或專利文獻 2 等。專利文獻 1 為使用複數個單核錯合物等，依序藉由各錯合物層合金屬薄膜，形成由單一金屬所成的金屬層的複數層者。專利文獻 2 為預先混合複數個單核錯合物等，作為經溶解或乳化之惰性液，形成含有複數金屬的複合金屬薄膜者。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0006]

[專利文獻 1] 特開 2011-1568 號公報

[專利文獻 2] 特開 2002-60944 號公報

【發明內容】

[發明所解決的問題]

[0007] 然而，如專利文獻 1 所示，使用複數種錯合物，依序形成複數薄膜時，成膜所需要的步驟數為多，條件設定較為繁雜，或原料的品質管理所需步驟較為麻煩，使用複數種原料之成本亦高。又，如專利文獻 2 所示，預先混合複數種金屬錯合物時，因錯合物彼此的氣化特性相異，薄膜中之金屬比率容易產生變動，使均質膜的形成變得困難。又，有時於成膜前反應原料彼此，產生變質。

[0008] 本發明係依據如上述背景所成者，藉由簡易製程可形成複數種類金屬薄膜之化學蒸鍍用原料，可形成

均質薄膜之同時，提供原料之品質管理亦容易者。

[解決課題之手段]

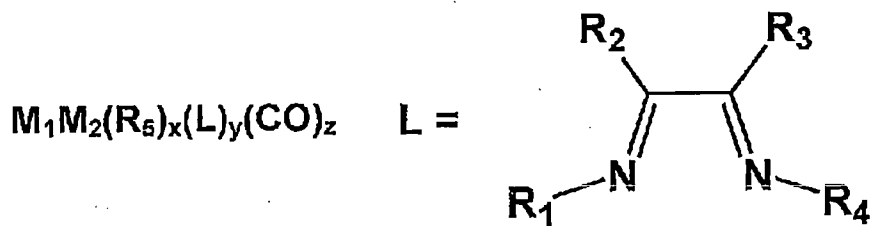
[0009] 作為解決上述課題的方策，本發明者等取代如過去使用的相異種金屬的複數種錯合物，合成於 1 個錯合物中作為中心金屬，具備複數種類金屬之錯合物(以下稱為異種複核錯合物)，作為適用的化學蒸鍍用原料，進行如以下之檢討。

[0010] 將異種複核錯合物作為化學蒸鍍用原料使用時，作為該要求特性，首先藉由化學蒸鍍法形成金屬薄膜時，作為中心金屬之複數種類金屬可同時析出雙方者。複數金屬之析出比率亦以幾乎為一定者為佳。又，以化學蒸鍍法形成薄膜時，不僅具有在低溫可成膜的分解特性，且在氣化段階無熱分解產生，具有充分熱安定性的化學蒸鍍用原料之一般要求特性亦必須具備。對於兼備以上特性的錯合物進行詳細檢討後，本發明者等發現由具備下述構成的異種複核錯合物所成的本發明之化學蒸鍍用原料。

[0011] 即，本發明係關於使用於藉由化學蒸鍍法製造複合金屬薄膜或複合金屬化合物薄膜時的化學蒸鍍用原料中，由於下式所示中心金屬之第 1 過渡金屬(M_1)及第 2 過渡金屬(M_2)，配位至少含有 2 個亞胺之二亞胺(L)及羰基的異種複核錯合物所成的化學蒸鍍用原料。

[0012]

【化 3】



(M_1 、 M_2 為彼此相異的過渡金屬。x 為 0 以上 2 以下，y 為 1 以上 2 以下，z 為 1 以上 10 以下，x、y、z 皆為整數。 $R_1 \sim R_4$ 各為氫原子、碳數 1 以上 5 以下的烷基中任 1 種。 R_5 為氫原子、羰基、碳數 1 以上 7 以下的烷基、烯丙基或烯丙基衍生物)

[0013] 如上述，本發明中之錯合物中，作為錯合物之中心金屬為具有如第 1 過渡金屬(M_1)及第 2 過渡金屬(M_2)的複數種類過渡金屬之異種複核錯合物，於彼等中心金屬中，作為配位子，至少可配位二亞胺(L)及羰基(-CO)而成。該錯合物在藉由化學蒸鍍法形成薄膜時，中心金屬之複數金屬可雙方皆析出。

[0014] 又，在本發明之錯合物中，配位子之二亞胺與過渡金屬之結合力比較強，配位子之羰基與過渡金屬之結合力比較弱，故成為具備適度熱安定性之錯合物。且藉由取代基 $R_1 \sim R_5$ 的烷基碳數之任意設計，可調整蒸氣壓與熔點。

[0015] 以下對於構成有關本發明之化學蒸鍍用原料的異種複核錯合物做詳細說明。

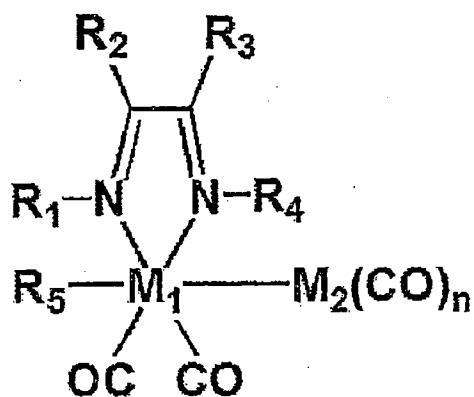
[0016] 首先，對於本發明之原料中表示配位子(R_5)、

二亞胺(L)、羰基(CO)之數的 x 、 y 、 z 做說明。 x 為 0 以上 2 以下， y 為 1 以上 2 以下， z 為 1 以上 10 以下， x 、 y 、 z 皆為整數。 x 為 1 以上 2 以下， y 為 1 以上 2 以下， z 為 3 以上 8 以下者為佳。

[0017] 作為以上 x 、 y 、 z 所得之整數為藉由配合過渡金屬種類(價數)或 x 的數等相關關係而存在較佳範圍。例如 M_1 或 M_2 的至少任一者為 Fe 或 Ru，在 $x=0$ 時，以 $y=2$ 且 $z=4\sim 6$ 為佳，在 $x=1$ 時，以 $y=1$ 且 $z=4\sim 7$ 為佳，在 $x=2$ 時，以 $y=1$ 且 $z=2\sim 6$ 為佳。

[0018] 作為 x 、 y 、 z ，特佳的組合為 $x=1$ 、 $y=1$ 、 $z=n+2$ ，可例示由下式所示異種複核錯合物所成的化學蒸鍍用原料。

【化 4】



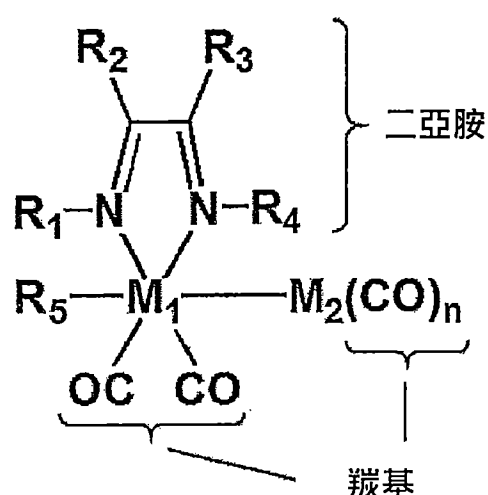
(M_1 、 M_2 為彼此相異的過渡金屬。 n 為 3 以上 6 以下。 R_1 、 R_4 為碳數 1 以上 4 以下的烷基， R_2 、 R_3 各為氫原子或碳數 1 以上 3 以下之烷基。 R_5 為羰基或碳數 1 以上 4 以下的烷基)。

[0019] M_1 及 M_2 為彼此相異的過渡金屬。作為過渡金

屬，例如可舉出鈦 (Ti)、釩 (V)、鉻 (Cr)、錳 (Mn)、鐵 (Fe)、鈷 (Co)、鎳 (Ni)、銅 (Cu)、鈮 (Nb)、鉬 (Mo)、鈇 (Ru)、銻 (Rh)、鈀 (Pd)、銀 (Ag)、鉭 (Ta)、鎢 (W)、錒 (Re)、銱 (Os)、銲 (Ir)、鉑 (Pt)、金 (Au)。過渡金屬以 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Ir、Pt 為佳，以 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ru、W、Pt 為特佳。作為 M_1 之特佳過渡金屬為 Ru、Mn、Fe，作為 M_2 特佳的過渡金屬為 Mn、Fe、Co、Ni。

[0020] 其次，對於配位於中心金屬的各配位子做說明。本發明之原料，例如如下述化合物，於由 2 種過渡金屬所成的中心金屬，至少配位二亞胺及羰基而成者。本發明者等發現該原料中，對於中心金屬與配位於此的配位子之各構成為依據以下理由者。

【化 5】

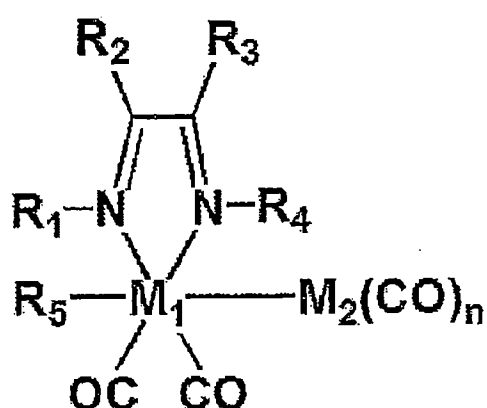


[0021] 配位子之「二亞胺(L)」為具有持有碳-氮雙鍵之第二級胺(亞胺基)，作為碳-碳鍵具備由 2 個共軛雙鍵所成的共軛二烯之配位子。具有如此 2 個第二級胺之配位子

因 2 個亞胺基之氮與中心金屬強力的結合，故有容易提高錯合物之熱安定性的傾向。又，二亞胺化合物有分子量小且沸點低之傾向，除具有於分解後容易蒸發，於金屬膜內難殘留雜質的優點以外，將此作為配位子之錯合物亦可提高蒸氣壓。

[0022] 若比較各配位子與中心金屬之分離容易度時，羰基(-CO)比二亞胺(L)有著與中心金屬更容易分離之傾向。於此對於以化學蒸鍍法形成複合金屬薄膜之情況，於薄膜中析出的各過渡金屬之析出量容易受到配位於各過渡金屬之配位子的種類之左右。即，2 個過渡金屬中，作為配位子，羰基為多，二亞胺為少的過渡金屬，其具有多量析出於所形成的複合金屬薄膜中之傾向。例如，作為本發明之較佳例子所舉出的下述化合物之情況為，與配位二亞胺之第 1 過渡金屬 M_1 相比較，僅配位羰基的第 2 過渡金屬 M_2 更容易於複合金屬薄膜中多量析出。

【化 6】



(M_1 、 M_2 為彼此相異的過渡金屬。 n 為 3 以上 6 以下。
 R_1 、 R_4 為碳數 1 以上 4 以下的烷基， R_2 、 R_3 各為氫原子

或碳數 1 以上 3 以下之烷基。R₅ 為羰基或碳數 1 以上 4 以下之烷基)。

[0023] 其次，有關二亞胺的取代基 R₁~R₄ 做說明。R₁~R₄ 各為氫原子、碳數 1 以上 5 以下之烷基中任 1 種。碳鏈若過長時，有著錯合物之蒸氣壓降低之傾向，若超過碳數 5 之長鏈烷基時，錯合物的氣化變得困難。且，作為取代基 R₁~R₄，各亦適用直鏈或支鏈中任一種烷基。例如適用丙基或丁基時，可適用 n-丙基、iso-丙基、n-丁基、iso-丁基、sec-丁基或 tert-丁基等。

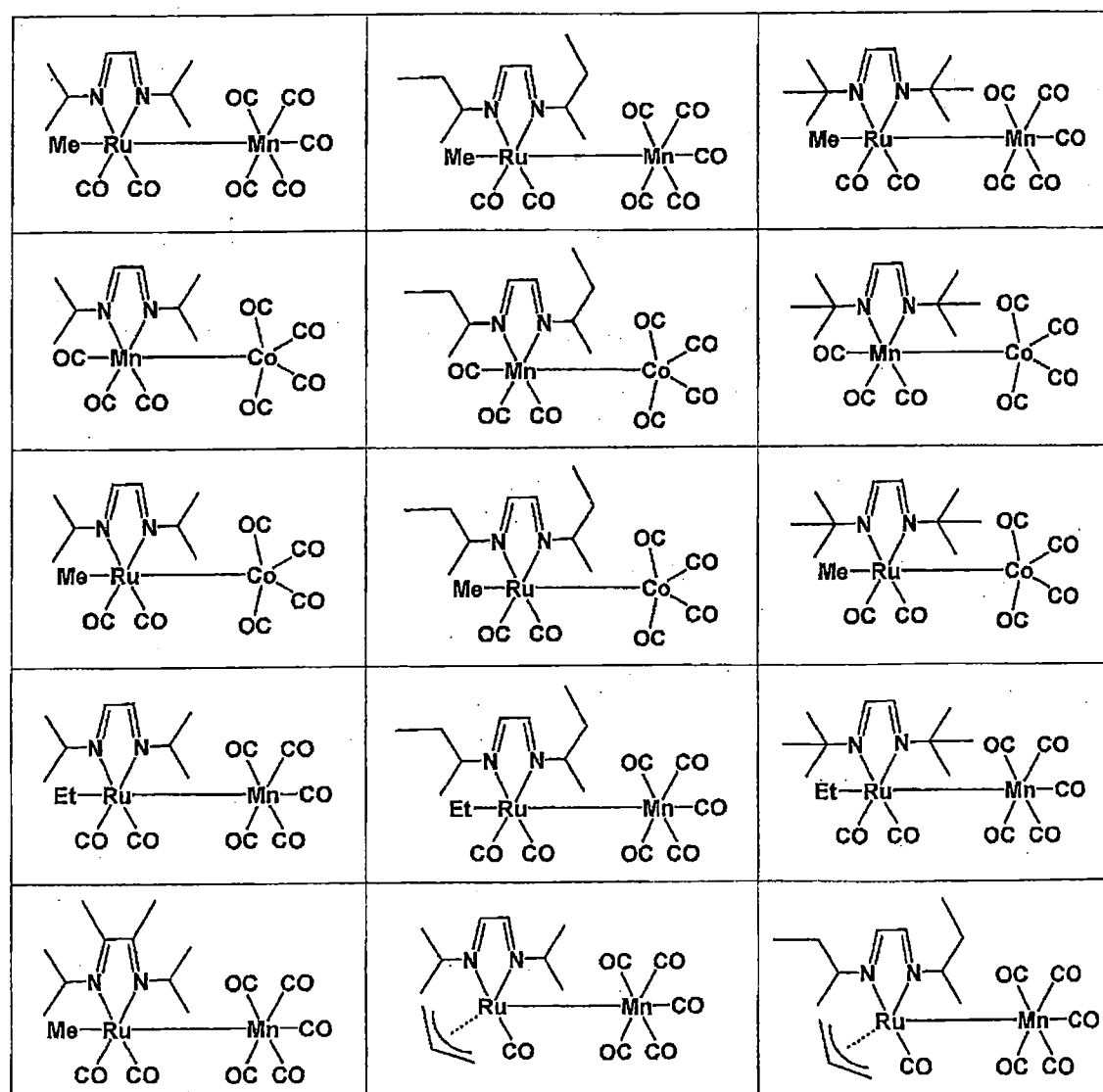
[0024] 有關各取代基，作為 R₁、R₄ 各以碳數 1 以上 4 以下之烷基為佳，以乙基、丙基、丁基中任 1 種為特佳。R₁ 及 R₄ 的烷基較佳為支鏈，各以異(i-)丙基、tert-丁基、sec-丁基中任 1 種為特佳。作為 R₂、R₃ 各以氫原子或碳數 1 以上 3 以下的烷基為佳，以氫原子、甲基、乙基中任 1 種為特佳。

[0025] 配位子 R₅ 的數為具有 0 以上 2 以下者，具備 1 個 M₁ 之配位子者為佳。R₅ 為氫原子、羰基、碳數 1 以上 7 以下的烷基、烯丙基或烯丙基衍生物中任一種，以羰基或碳數 1 以上 4 以下的烷基為佳，以羰基、甲基、乙基或丙基為特佳。作為配位子 R₅，對於羰基或烷基中任一較佳者取決於第 1 過渡金屬(M₁)之種類。M₁ 為 Mn、Co、Rh、Re、Ir 時以羰基特佳，M₁ 為 Fe、Ru、Os 時以烷基為特佳。且若配位子 R₅ 為烷基時，亦可適用直鏈或支鏈中任一烷基。

[0026] 對於本發明之錯合物，羰基(CO)的總數為 1 以上 10 以下，作為第 1 過渡金屬(M_1)的配位子具有 2 或 3 個羰基者為佳。另一方面，作為第 2 過渡金屬(M_2)的配位子之羰基的配位數(n)以 4 或 5 為佳，該較佳者取決於 M_2 之種類。 M_2 為 Mn、Re 時， $n=5$ 為特佳， M_2 為 Co、Rh、Ir 時， $n=4$ 為特佳。

[0027] 對於本發明之化學蒸鍍用原料，具體的較佳異種複核錯合物之種類可例示出以下者。

【化 7】



[0028] 以上說明之本發明之化學蒸鍍用原料為，將以第 1 過渡金屬(M_1)作為中心金屬的二氮雜丁二烯衍生物作為起始原料，將第 2 過渡金屬(M_2)作為中心金屬，與配位複數個羰基之錯合物進行反應而可製造。

[0029] 有關本發明之化學蒸鍍用原料對於藉由 CVD 法形成複合金屬薄膜時為有用。該薄膜形成方法為，將由異種複核錯合物所成的原料經氣化後作為反應氣體，將前述反應氣體導入於基板表面，分解前述錯合物後析出複數種金屬者，作為原料為使用有關本發明之異種複核錯合物者。

[0030] 作為薄膜形成時的反應環境，以還原性環境為佳，因此將氫或氨作為反應氣體而導入為佳。又，成膜時之加熱溫度以 $150^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 為佳。在未達 150°C 時，因成膜反應較難進行，故難以得到必要膜厚。又，若超過 350°C 時，難形成均勻薄膜。

[發明之效果]

[0031] 如以上說明，依據有關本發明之化學蒸鍍用原料，藉由單一原料可形成含有複數種金屬之複合金屬薄膜或複合金屬化合物薄膜。又，本發明之原料為蒸氣壓高，在低溫可製造薄膜之同時，亦兼具適度熱安定性，適用於藉由化學蒸鍍法之成膜。

【圖式簡單說明】

[0032]

[圖 1] 表示在實施形態所製造之金屬錯合物的 TG 曲線。

[圖 2] 表示在實施形態中成膜之金屬薄膜的截面照片。

[圖 3] 表示在實施形態中成膜之金屬薄膜中的 Ru/Mn 比率。

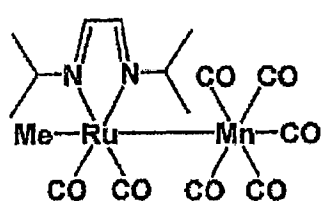
【實施方式】

[實施發明之形態]

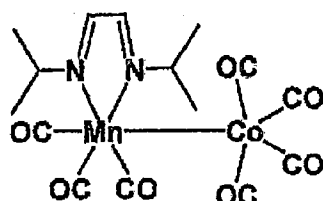
[0033] 以下對於本發明中之最佳實施形態做說明。

[0034] 在本實施形態中，合成下述 4 種類之錯合物。對於合成之錯合物評估其物性，進行作為化學蒸鍍用原料之成膜試驗。

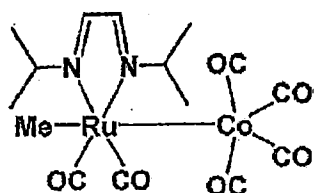
【化 8】



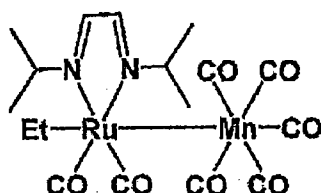
實施例 1



實施例 2



實施例 3

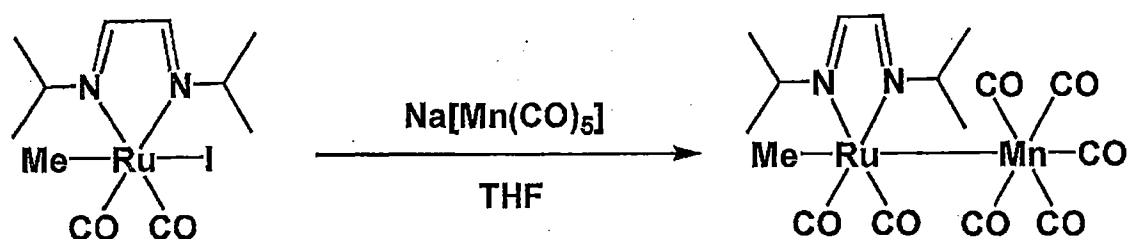


實施例 4

[0035] 實施例 1：製造出第 1 過渡金屬為鈦，第 2 過

渡金屬為錳之異種複核錯合物(五羰基[二羰基(N,N'-二異丙基-1,4-二氮雜丁二烯)甲基釕]錳(Mn-Ru))。合成反應式如下所示。以下對於製造步驟進行詳細說明。

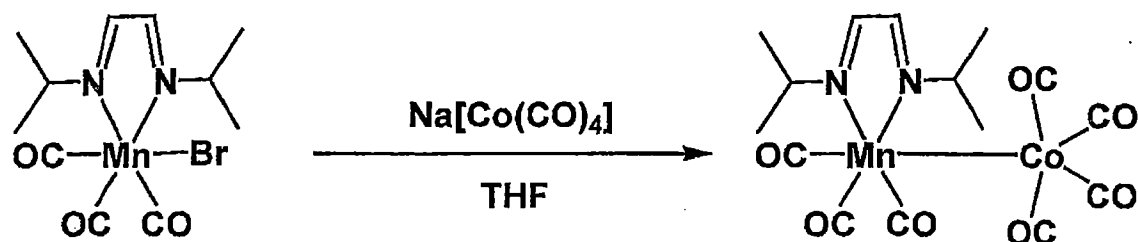
【化9】



[0036] 於放有四氫呋喃 250ml 之燒瓶中，加入十羰基二錳 1.95g(5mmol)與金屬鈉 0.23g(10mmol)。將該溶液在室溫下進行 24 小時攪拌後，加入溶解於四氫呋喃 250ml 的二羰基碘(N,N'-二異丙基-1,4-二氮雜丁二烯)甲基釕 4.39g(10mmol)，在室溫進行 4 小時攪拌。反應終了後，得到濃縮之泥狀反應混合物。以己烷進行萃取，藉由將氧化鋁作為載體，將己烷作為溶離液的管柱層析法進行純化。藉由進一步進行昇華純化，得到目的物之五羰基[二羰基(N,N'-二異丙基-1,4-二氮雜丁二烯)甲基釕]錳(Mn-Ru)3.30g(6.5mmol)(產率 65%)。

[0037] 實施例 2：製造出第 1 過渡金屬為錳，第 2 過渡金屬為鈷之異種複核錯合物(三羰基(N,N'-二異丙基-1,4-二氮雜丁二烯)(四羰基鈷)錳(Co-Mn))。合成反應式如下所示。以下對於製造步驟進行詳細說明。

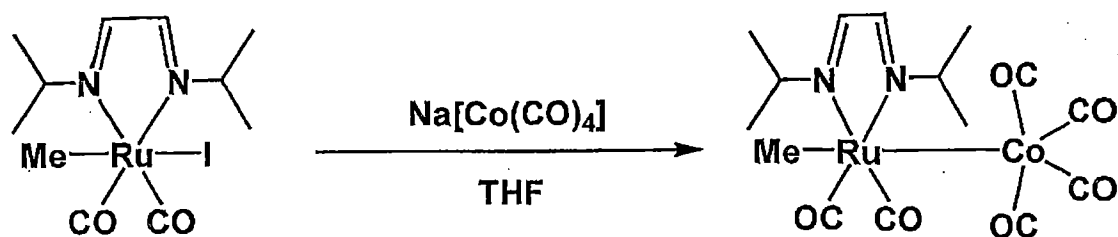
【化 1 0】



[0038] 於放有四氫呋喃 250ml 之燒瓶中，加入八羰基二鈷 1.71g(5mmol)與金屬鈉 0.23g(10mmol)。將該溶液在室溫進行 24 小時攪拌後，加入溶解於四氫呋喃 250ml 之溴三羰基 (N,N'-二異丙基-1,4-二氮雜丁二烯) 鎂 3.60g(10mmol)，在室溫進行 4 小時攪拌。反應終了後經濃縮後以己烷進行萃取。由 -30℃ 之己烷進行再結晶後，進一步進行昇華純化後得到目的物之三羰基 (N,N'-二異丙基-1,4-二氮雜丁二烯) (四羰基鈷) 鎂 (Co-Mn) 1.13g (5.0mmol) (產率 50%)。

[0039] 實施例 3：製造出第 1 過渡金屬為鈦，第 2 過渡金屬為鈷之異種複核錯合物(二羰基 (N,N'-二異丙基-1,4-二氮雜丁二烯)(四羰基鈷)甲基鈦 (Co-Ru))。合成反應式如下所示。以下對於製造步驟進行詳細說明。

【化 1 1】

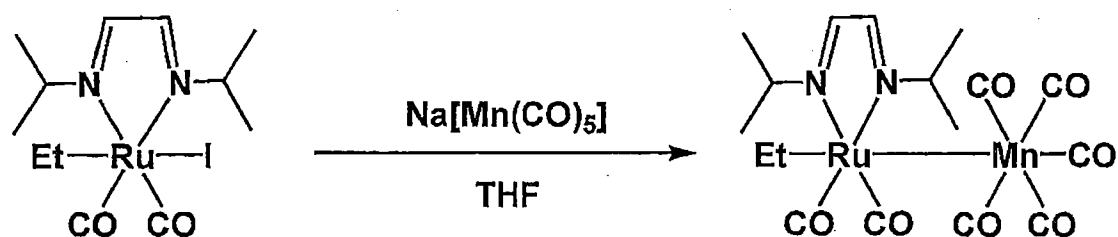


[0040] 於放有四氫呋喃 250ml 之燒瓶中，加入八羰

基二鈷 1.71g(5mmol)與金屬鈉 0.23g(10mmol)。將該溶液在室溫進行 24 小時攪拌後，加入溶解於四氫呋喃 250ml 之二羰基碘 (N,N'-二異丙基-1,4-二氮雜丁二烯) 甲基鈦 4.39g(10mmol)，在室溫進行 4 小時攪拌。反應終了後得到經濃縮的泥狀反應混合物。以己烷進行萃取，以將氧化鋁作為載體，將己烷作為溶離液之管柱層析法進行純化。進一步進行昇華純化後得到目的物之二羰基 (N,N'-二異丙基-1,4-二氮雜丁二烯)(四羰基鈷) 甲基鈦 (Co-Ru) 2.42g(5.0 mmol)(產率 50%)。

[0041] 實施例 4：製造出第 1 過渡金屬為鈦，第 2 過渡金屬為錳之異種複核錯合物 (五羰基 [二羰基 (乙基)(N,N'-二異丙基-1,4-二氮雜丁二烯)鈦] 錳 (Mn-Ru))。合成反應式如下所示。以下對於製造步驟進行詳細說明。

【化 1 2】



[0042] 於放有四氫呋喃 250ml 之燒瓶中，加入十羰基二錳 1.95g(5mmol)與金屬鈉 0.23g(10mmol)。將該溶液在室溫進行 24 小時攪拌後，加入溶解於四氫呋喃 250ml 之二羰基乙基碘 (N,N'-二異丙基-1,4-二氮雜丁二烯) 鈦 4.53g(10mmol)，在室溫進行 4 小時攪拌。反應終了後，得到經濃縮的泥狀反應混合物。以己烷進行萃取，以將氧

化鋁作為載體，將己烷作為溶離液之管柱層析法進行純化。進一步進行昇華純化後得到目的物之五羰基[二羰基(乙基)(N,N'-二異丙基-1,4-二氮雜丁二烯)鈦]錳(Mn-Ru) 2.98g(5.7mmol)(產率 57%)。

[0043] 異種複核錯合物之物性評估：對於在實施例 1 及實施例 4 所製造之異種複核錯合物，藉由 TG 進行物性評估。分析為以 BRUKER 公司製 TG- DTA2000SA，在氮環境下將錯合物試料(5mg)以昇溫速度 5°C/min，觀察測定溫度範圍之室溫～450°C 加熱時的試料之重量變化。對於實施例 1，將壓力設定在 5torr，進行加熱錯合物試料之分析(減壓 TG 測定)。結果如圖 1 所示。

[0044] 由圖 1 得知，實施例 1 及實施例 4 的錯合物為，在 130°C 程度之加熱下產生錯合物之氣化與分解，其分解溫度為低可進行低溫成膜。又，藉由減壓 TG 測定之結果，實施例 1 之錯合物在成膜時的壓力下不會分解，表示全量經氣化。

[0045] 成膜試驗：其次，將在實施例 1 所製造的錯合物作為原料化合物，藉由 CVD 法進行複合金屬薄膜之成膜試驗。

[0046] 金屬薄膜為於矽基板上使用四乙氧基矽烷(TEOS)於推積氧化矽膜的基板(15mm×15mm)上成膜。成膜裝置為使用熱壁式熱 CVD 裝置。反應氣(氫)為使用質量流量控制器以一定流量流動。成膜條件如以下所示。圖 2 表示將金屬薄膜截面由 SEM 觀察之結果。

[0047]

基板： SiO_2

成膜溫度 250°C

試料溫度： 100°C

成膜壓力： 5torr

反應氣(氬)流量： 10sccm

成膜時間：60 分

[0048] 藉由以上所形成的金屬薄膜係為具有光澤之純白色，且膜厚為 47.2nm 者。又，由圖 2 得知，形成於 SiO_2 上之金屬薄膜其為表面平滑且均勻者。

[0049] M_1/M_2 比率：對於在上述所形成之金屬薄膜，藉由 X 線光電子分光(XPS)法，作為金屬元素之存在量分析其 Ru/Mn 比率。測定裝置為使用(股)島津製作所製之 KRATOS Axis Nova。該測定為對於薄膜(膜厚 47.2nm)，自表面附近至與 SiO_2 膜的界面附近前，分析其深度方向。與 SiO_2 膜之界面附近因受到 Si 或 O 之影響而不容易正確地分析 Ru/Mn 比率，故分析至較少該影響之範圍為止。結果如圖 3 所示。圖 3 的橫軸如上述，相當於自薄膜表面至與 SiO_2 膜的界面附近之前，且約膜厚(47.2nm)。

[0050] 由圖 3 得知，於上述金屬薄膜中，析出 Ru 與 Mn 雙方。又， Ru/Mn 比率於薄膜之表面附近有稍微高的傾向，且約為 0.45 前後之幾乎一定比率。

[產業上可利用性]

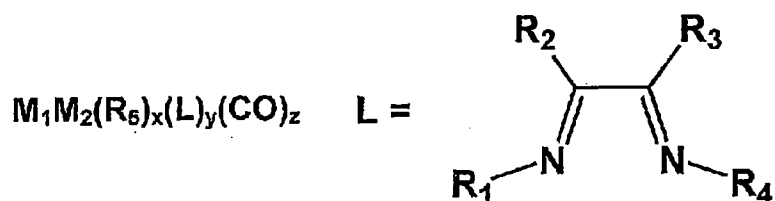
[0051] 依據本發明，藉由化學蒸鍍法可實現由單一原料之複合金屬薄膜形成，使得薄膜之均質化或原料之品質管理變得容易。因此，適用於半導體裝置之銅擴散層等採用層合複數金屬層之結構的用途上。

申請專利範圍

1.一種化學蒸鍍法，其為氣化由異種複核錯合物所成之原料後作為原料氣體，一邊將前述原料氣體導入於基板表面，一邊進行加熱的複合金屬薄膜或複合金屬化合物薄膜之化學蒸鍍法，其特徵為

作為前述原料，使用由於下式所示之中心金屬的第 1 過渡金屬(M_1)及第 2 過渡金屬(M_2)中作為配位子至少配位二亞胺(L)及羰基的異種複核錯合物所成之化學蒸鍍用原料；

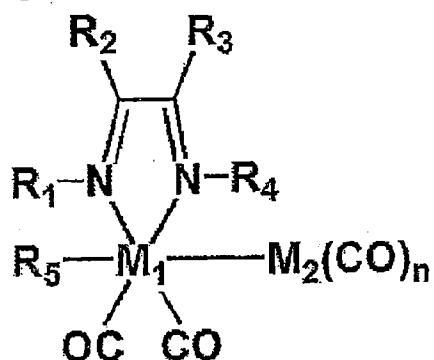
【化 1】



(M_1 為 Ru、Mn、Fe 中任 1 種， M_2 為 Mn、Fe、Co、Ni 中任 1 種， M_1 與 M_2 為相異過渡金屬； x 為 0 以上 2 以下， y 為 1 以上 2 以下， z 為 1 以上 10 以下， x 、 y 、 z 皆為整數； $R_1 \sim R_4$ 各為氫原子、碳數 1 以上 5 以下的烷基中任 1 種； R_5 為氫原子、羰基、碳數 1 以上 7 以下的烷基、烯丙基或烯丙基衍生物)。

2.如請求項 1 之化學蒸鍍法，其係由異種複核錯合物的 $x=1$ 、 $y=1$ 、 $z=n+2$ 之下式所示異種複核錯合物所成者；

【化 2】



(M_1 為 Ru、Mn、Fe 中任 1 種， M_2 為 Mn、Fe、Co、Ni 中任 1 種， M_1 與 M_2 為相異過渡金屬； n 為 3 以上 6 以下； R_1 、 R_4 為碳數 1 以上 4 以下的烷基， R_2 、 R_3 各為氫原子或碳數 1 以上 3 以下的烷基； R_5 為羰基或碳數 1 以上 4 以下的烷基)。

3.如請求項 1 或 2 之化學蒸鍍法，其中異種複核錯合物的 R_1 、 R_4 各為乙基、丙基、丁基中任 1 種。

4.如請求項 1 或 2 之化學蒸鍍法，其中異種複核錯合物的 R_2 、 R_3 各為氫原子、甲基、乙基中任 1 種。

5.如請求項 1 或 2 之化學蒸鍍法，其中異種複核錯合物的 R_5 為羰基、甲基、乙基或丙基。

圖 3

