

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93110729

※申請日期：93-4-16

※IPC 分類：C07C251/02, C07F1/08
(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以原子層沉積法沉積銅薄膜用之揮發性銅(I)複合物

VOLATILE COPPER(I) COMPLEXES FOR DEPOSITION OF COPPER
FILMS BY ATOMIC LAYER DEPOSITION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街 1007 號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898 U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 亞歷山大 塞克 布來得里

BRADLEY, ALEXANDER ZAK

2. 傑佛瑞 史考特 湯普森

THOMPSON, JEFFERY SCOTT

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 美國賓州卓克賽崗市橋街 174 號

174 BRIDGE STREET, DREXEL HILL, PENNSYLVANIA 19026,
U.S.A.

2. 美國德來懷州威明頓市康橋路 98 號

98 CAMBRIDGE DRIVE, WILMINGTON, DELAWARE 19803, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1. 2. 均美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003 年 04 月 16 日；60/463,170

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於新穎1,3-二亞胺銅複合物及在原子層沈積方法中在基材上或在多孔固體內部或其上面沈積銅所用之1,3-二亞胺銅複合物的應用。

【先前技術】

如M. Ritala及M. Leskela於"Atomic Layer Deposition", **Handbook of Thin Film Materials**, H. S. Nalwa, Editor, Academic Press, San Diego, 2001年, 第1卷, 第2章中所述, 原子層沈積(ALD)方法適用於薄膜之創造。該等薄膜(尤其金屬及金屬氧化物薄膜)係電子電路及裝置之製造的關鍵元件。

在用於沈積銅薄膜之ALD方法中, 交替將銅前驅體及還原劑引入於反應腔室中。在將該銅前驅體引入於該反應腔室中且允許其吸附於基材上之後, 自該腔室抽汲或淨化過量的(未吸附之)前驅體蒸汽。在此方法之後引入了與基材表面上的該銅前驅體反應之還原劑以形成銅金屬及游離態配位基。若需要, 則可重複此循環以達成所要之薄膜厚度。

此方法與金屬複合物的分解化學中之化學氣相沈積(CVD)不同。在CVD方法中, 該複合物一旦與表面接觸即分解以產生所要之薄膜。在ALD方法中, 複合物即使與表面接觸, 亦不會分解為金屬。相反地, 該金屬薄膜之形成發生於引入第二試劑時, 該第二試劑與該沈積金屬複合物發生反應。自銅(I)複合物來製備銅薄膜時, 該第二試劑為還

原劑。歸功於前驅體在該方法之第一步驟中對基材表面之自限制吸附性，ALD方法之優勢包含對覆蓋範圍之薄膜厚度及改良正形性(improved conformality)進行控制的能力。

為了適用於ALD方法，銅複合物必須充分具有揮發性以不產生熱分解即可汽化。通常使用含三氟甲基之配位基來增加銅複合物之揮發性。然而，因為剩餘鹵化物對場效電晶體之特性造成不利影響，所以此方法在該場效電晶體之製備中存在缺點。

用於該ALD方法之該等配位基亦必須對於分解穩定，且能夠以金屬游離態自該複合物脫附。該配位基隨著銅之還原而釋出，且必須自該表面移除以阻止其併入將要形成之金屬層中。

US 5,464,666描述了1,3-二亞胺銅複合物在氫之存在下進行分解以形成銅。此專利案亦描述了1,3-二亞胺銅複合物在用於產生銅鋁合金之化學氣相沈積方法中的應用。

DE 4202889描述了1,3-二亞胺金屬複合物較佳藉由化學氣相沈積方法來沈積塗層之應用。該金屬複合物在還原氣氛(較佳為氫)中之分解亦得以揭示。

S.G. McGeachin, Canadian Journal of Chemistry, 46, 1903-1912(1968)描述了1,3-二亞胺及該等配位基的金屬複合物之合成，該等金屬複合物包含形態 ML_2 之雙螯合劑或同萊普提(homoleptic)複合物。

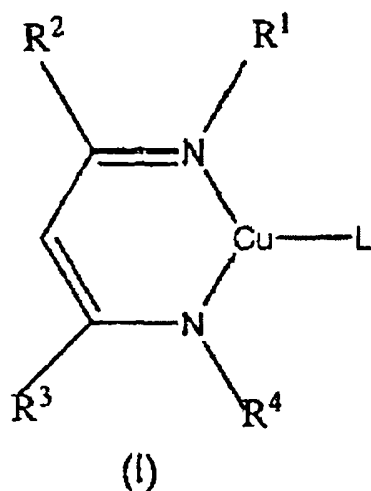
US 6,464,779揭示了Cu原子層CVD方法，其需要以氧化劑來處理含有氧及氟之銅前驅體以形成銅氧化物，繼而以

還原劑來處理該表面。

【發明內容】

本發明描述一種用於在基材上形成銅沈積物之方法，其包括：

a. 使銅複合物(I)與基材接觸以在基材上形成銅複合物之沈積物；及



b. 使還原劑與已沈積之銅複合物接觸，其中

L為包括2-15個碳之烯烴；

R^1 及 R^4 係獨立選自由氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、異丁基及新戊基組成之群；

R^2 及 R^3 係獨立選自由苯基及 C_1 - C_{10} 烷基組成之群；及

該還原劑係選自由下列各物組成之群：9-BBN(9-硼二環[3.3.1]壬烷)；二硼烷；形態 BR_xH_{3-x} 之硼烷，其中 $x=0$ 、1或2，且R係獨立選自由苯基及 C_1 - C_{10} 烷基組成之群；二氫苯并呋喃；吡唑啉；二矽烷；形態 SiR'_yH_{4-y} 之矽烷，其中 $y=0$ 、1、2或3，且 R' 係獨立選自由苯基及 C_1 - C_{10} 烷基組成之

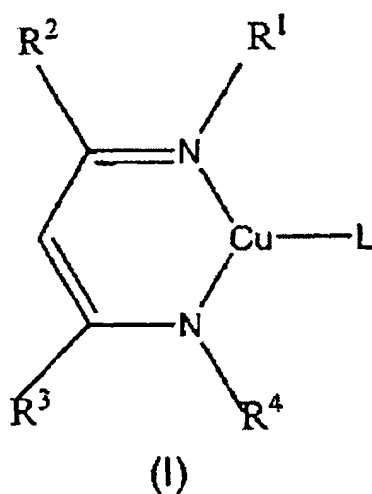
群；及形態 $\text{GeR}^n_z\text{H}_{4-z}$ 之鍍烷，其中 $z = 0、1、2$ 或 3 ，且 R^n 係獨立選自由苯基及 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基組成之群。

【實施方式】

申請者已經發現適用於銅薄膜的創造之原子層沈積 (ALD) 方法，該等銅薄膜在積體電路中之銅互連形成中用作晶種層或用於裝飾或催化應用。此方法使用具有揮發性、熱穩定性及衍生自僅由 C、H、Si 及 N 組成的配位基之銅 (I) 複合物。選擇該等配位基以形成雖然在適當的溫度範圍內具揮發性但在此溫度範圍內不會分解為銅金屬之銅 (I) 複合物；相反地，該等複合物在添加適當的還原劑時分解為金屬。進一步選擇該等配位基以使得其在該銅複合物暴露於還原劑時將不分解即脫附。已經證明藉由易得之還原劑所進行的該等銅複合物至銅金屬之還原係在適中溫度下清潔地進行。

在本發明之方法中，藉由以下步驟在基材上沈積銅：

- a. 使基材與銅複合物 (I) 接觸以在該基材上形成銅複合物之沈積物；及



b.使所沈積之銅複合物與還原劑接觸，其中

L為包括2-15個碳之烯烴；

R^1 及 R^4 係獨立選自由氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、異丁基及新戊基組成之群；

R^2 及 R^3 係獨立選自由苯基及 C_1 - C_{10} 烷基組成之群；及

該還原劑係選自由下列各物組成之群：9-BBN；二硼烷； BR_xH_{3-x} 形態之硼烷，其中 $x=0$ 、1或2，且R係獨立選自由苯基及 C_1 - C_{10} 烷基組成之群；二氫苯并呋喃；吡啶；二矽烷； SiR'_yH_{4-y} 形態之矽烷，其中 $y=0$ 、1、2或3，且 R' 係獨立選自由苯基及 C_1 - C_{10} 烷基組成之群；及 GeR''_zH_{4-z} 形態之鍺烷，其中 $z=0$ 、1、2或3時，且 R'' 係獨立選自由苯基與 C_1 - C_{10} 烷基組成之群。

本發明之沉積方法因為可使用較低溫度且產生較高品質、更均勻之薄膜，而較技術界所述方法改善。本發明之該方法亦提供得到銅薄膜之更直接路徑，以避免中間氧化物薄膜之形成。

在本發明之該銅沉積方法中，銅可沉積在該基材之表面上或在其多孔結構之內部或表面。適當之基材包含導電、半導體及絕緣基材，其包含以障壁層所塗佈之銅、矽晶圓、用於超大規模積體電路製造中之晶圓、以具有比二氧化矽低的介電常數之介電材料所製備之晶圓及二氧化矽及低k基材。阻止銅漂移之障壁層包含鈮、氮化鈮、鈦、氮化鈦、氮化鈮矽、氮化鈦矽、碳氮化鈮及氮化鈮。

此方法可在溶液中進行，意即藉由使該銅複合物之溶液

與該還原劑接觸。然而，最好使該基材暴露於該銅複合物之蒸汽，且隨後在使已沈積之複合物暴露於該還原劑的蒸汽之前藉由真空或淨化來移除任何過量的銅複合物(意即未沈積之複合物)。在該銅複合物之還原以後，可藉由真空、淨化、加熱、以適當溶劑漂洗或該等步驟之組合來移除游離態該配位基。

可重複此方法以逐步建立銅之較厚層或消除孔洞。

該銅複合物之沈積通常在0至200°C下進行。該銅複合物之還原通常在類似溫度(0至200°C)下進行。

在本發明之方法中，最初銅複合物沈積於該基材上。在該銅複合物暴露於該還原劑之前不會出現金屬銅薄膜之形成。

需要侵蝕性還原劑以迅速且完全地還原該銅複合物。還原劑必須具揮發性且在加熱時不分解。其亦必須具有足夠還原能力以在與沈積於該基材表面上之該銅複合物接觸時迅速反應。已經識別了一組以前未用於ALD方法中銅(I)還原之適當的還原劑。該等試劑之一個特徵為質子供體之存在。該試劑必須能夠轉移至少一個電子以還原該複合物之銅離子及至少一個質子以使該配位基質子化。必須能夠自該新形成的銅沈積物之表面容易地移除該經氧化之還原劑及該質子化之配位基。

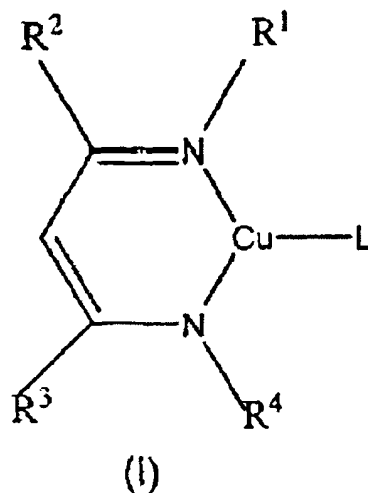
用於本發明的該銅沈積方法之適當還原劑包含9-BBN、硼烷、二硼烷、二氫苯并呋喃、吡啶、鋅烷、二乙基矽烷、二甲基矽烷、乙基矽烷、苯基矽烷、矽烷及二矽烷。

二乙基矽烷及矽烷為較佳。

在該銅沈積方法之一實施例中，於溫度、時間及壓力條件下將該銅複合物添加於一反應器中以達到複合物至該基材表面之適當積分通量。熟習此項技術者應瞭解該等變量之選擇將取決於個別腔室與系統設計及所要之處理速率。在至少一部分該銅複合物已沈積於該基材上(如經塗佈之矽晶圓)以後，自該腔室抽汲或淨化該未沈積之複合物蒸汽且以大約50至760毫托(mTorr)之壓力將該還原劑引入於該腔室中以還原該經吸附之銅複合物。在還原期間使該基材保持於大約0至200°C之間之溫度。隨著銅複合物及還原劑之適當組合，此還原迅速且完全。還原劑暴露時間可為少於一秒鐘至若干分鐘。重要的是該反應之產物在該等還原條件下容易自該基材表面移除。

在本發明之一實施例中，該銅複合物為銅1,3-二亞胺複合物(I)，其中R¹及R⁴為異丁基，R²及R³為甲基，且L=乙烯基三甲基矽烷，且該還原劑為二乙基矽烷。

本發明亦提供新穎1,3-二亞胺銅複合物(I)，



其中L為包括2-15個碳之烯烴；

R^1 及 R^4 係獨立選自由氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、異丁基及新戊基組成之群；且

R^2 及 R^3 係獨立選自由苯基及 C_1 - C_{10} 烷基組成之群。

在一實施例中，L為直鏈末端烯烴。關於4-15個碳之烯烴，L亦可為順式或反式構型之內烯烴；順式為較佳。L可為環狀或雙環狀烯烴。L亦可由如甲矽烷基來取代。適當之烯烴包含乙烯基三甲基矽烷、烯丙基三甲基矽烷、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3,3-二甲基-1-丁烯及降冰片烯。

以下實例1提供了適用於製作本發明的該銅複合物之一特定配位基之合成。其它配位基同樣可自類似之胺基銅來製備。

在另一實施例中，本發明提供了包括沈積於基材上的1,3-二亞胺銅複合物(I)之物品。適當之基材包含：以障壁層所塗佈之銅、矽晶圓、用於超大規模積體電路製造中之晶圓、以具有比二氧化矽低的介電常數之介電材料所製備之晶圓及二氧化矽及低k基材。障壁層可用於阻止銅漂移。適當之障壁層包含：鈮、氮化鈮、鈦、氮化鈦、氮化鈮矽、氮化鈦矽、碳氮化鈮及氮化鈮。

實例

所有有機試劑均可自Sigma-Aldrich Corporation (Milwaukee, WI, USA)獲得。 $[Cu(CH_3CN)_4]SO_3CF_3$ 可根據T. Ogura, Transition Metal Chemistry, 1, 179-182(1976)所述之方法來製備。

實例 1

乙烯基三甲基矽烷(N,N' -二異丁基-2,4-戊二酮亞胺)銅之
製備及還原

在氮氣氛下之乾燥箱中，將4-(異丁基胺基)-3-戊烯-2-酮(36.9 g, 237 mmole)及硫酸二甲酯(30.0 g, 237 mmole)饋入250 mL圓底燒瓶中。將該反應溶液攪拌5分鐘，且隨後不攪拌，使其整夜靜置。該黃色混合物變成橙色且黏稠。藉由附加漏斗來添加異丁胺(18 g, 246 mmole)，同時劇烈攪拌。將該溶液攪拌一小時直至其凝固。不分離中間鹽，而依下述方式直接轉化為游離胺(基於該中間鹽之理論產量)。

將NaOMe(12.8 g, 237 mmole)之MeOH(大約40 mL)溶液添加於該中間鹽且攪拌一小時。在真空下移除該溶劑以產生黃色油，該黃色油以戊烷萃取、過濾及濃縮，以產生基於質子NMR資料確定由所要產物(N,N' -二異丁基-2,4-戊二酮亞胺)(大約75%)及未反應起始材料(大約25%)所組成之黃色油。藉由分餾來分離該產物以產生黃色油(35.4 g, 72%產率)。

在該乾燥箱中，將 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{SO}_3\text{CF}_3$ (1.0 g)、乙烯基三甲基矽烷(26.0 mmole)及二乙醚(20 mL)饋入100-mL圓底燒瓶中。在另一個100-mL圓底燒瓶中，將1.5 M的第三丁基鋰(1.7 mL)添加於如上述所製備之 N,N' -二異丁基-2,4-戊二酮亞胺(0.550 g)中。0.5小時以後，結合該等溶液。在吸收所有固體以後，該經結合之溶液由渾濁白色懸浮液變為金黃褐色澄清溶液。2小時以後，將該溶液濃縮為固體/淤渣、

以戊烷(3 x 15 mL)萃取、過濾及濃縮以產生黏稠油(0.600 g, 62%產率)。

實例2

將作為實例1之最終產物來分離之黏性油用作銅前驅體以在基材上創造銅薄膜。該基材由具有250-Å的鉭層及100 Å的銅層之二氧化矽晶圓組成。該晶圓具有幾乎無法辨別之銅色。

在乾燥箱中將大約0.040 g之銅前驅體加載於瓷製船形器皿中。將該船形器皿及晶圓(約1 cm²)大約相隔3.5英吋置放於一玻璃管中。自該乾燥箱中移除該玻璃管，且將其連接至一真空管線。將加熱旋管附著於圍繞該瓷製船形器皿周圍域及該晶圓片周圍域之該玻璃管；此構型允許此兩個區域保持不同溫度。隨著該系統之排空創造出通過該管之氬流，其首先通過該船形器皿中之樣品且隨後通過該晶圓。在該管內部之壓力保持在150-200毫托。將該晶圓周圍之區域加熱至110°C。大約1小時以後，該樣品船形器皿周圍之區域的溫度上升至55°C。將該等溫度及該Ar氣體流保持約2.5小時。隨後，將該樣品船形器皿周圍域冷卻至室溫。將該管排空至約10毫托之壓力，且以二乙基矽烷反填充。在110°C之該管域迅速變為銅色。冷卻該裝置，且將其返回至該乾燥箱。感覺該銅色較暗。重複該方法以產出具有平滑金屬銅薄膜之晶圓。

五、中文發明摘要：

本發明係關於新穎1,3-二亞胺銅複合物，及1,3-二亞胺銅複合物在原子層沈積方法中用以在基材上或在多孔固體內部或表面沈積銅的應用。

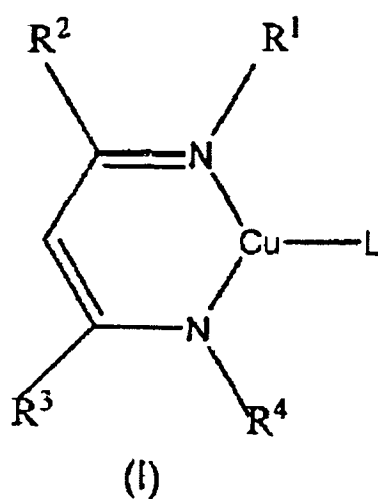
六、英文發明摘要：

The present invention relates to novel 1,3-diimine copper complexes and the use of 1,3-diimine copper complexes for the deposition of copper on substrates or in or on porous solids in an Atomic Layer Deposition process.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

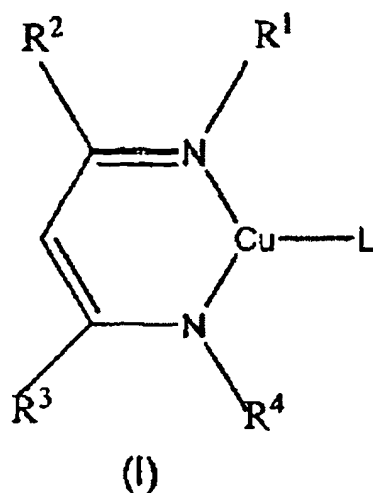
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

十、申請專利範圍：

1. 一種用於在基材上形成銅沈積物之方法，其包括：

a. 使基材與銅複合物(I)接觸以在該基材上形成銅複合物之沈積物；及



b. 使所沈積之銅複合物與還原劑接觸，其中

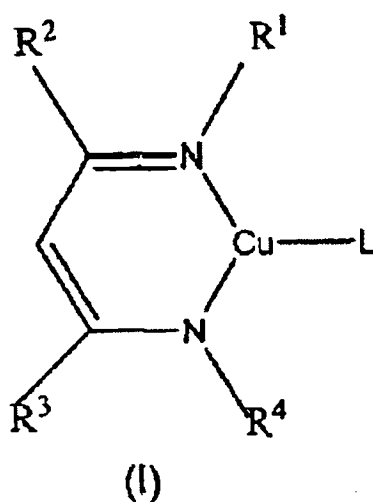
L為包括2-15個碳之烯烴；

R^1 及 R^4 係獨立選自由氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、異丁基及新戊基組成之群；

R^2 及 R^3 係獨立選自由苯基及 C_1 - C_{10} 烷基組成之群；及

該還原劑係選自由以下各物組成之群：9-硼二環[3.3.1]壬烷(9-BBN)；二硼烷； BR_xH_{3-x} 形態之硼烷，其中 $x=0$ 、1或2，且R係獨立選自由苯基及 C_1 - C_{10} 烷基組成之群；二氫苯并呋喃；吡啶；二矽烷； SiR'_yH_{4-y} 形態之矽烷，其中 $y=0$ 、1、2或3，且 R' 係獨立選自由苯基及 C_1 - C_{10} 烷基組成之群；及 GeR''_zH_{4-z} 形態之鍮烷，其中 $z=0$ 、1、2或3，且 R'' 係獨立選自由苯基及 C_1 - C_{10} 烷基組成之群。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中 R^2 及 R^3 為甲基，且 R^1 及 R^4 為異丁基。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中L為乙烯基三甲基矽烷。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該基材係選自由以障壁層所塗佈之銅、矽晶圓及二氧化矽組成之群。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該基材係暴露於該銅複合物之蒸汽下。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該沈積係在0至200°C下進行。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該還原劑係為矽烷或二乙基矽烷。
8. 一種1,3-二亞胺銅複合物(I)，



其中

L為包括2-15個碳之烯烴；

R^1 及 R^4 係獨立選自由氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、異丁基及新戊基組成之群；



R^2 及 R^3 係獨立選自由苯基及 C_1-C_{10} 烷基組成之群。

9. 如申請專利範圍第8項之1,3-二亞胺銅複合物，其中

L為乙烯基三甲基矽烷；

R^1 及 R^4 係選自由氫、異丁基及新戊基組成之群；

R^2 為甲基；及

R^3 係選自由甲基、乙基及苯基組成之群。

10. 一種藉由使基材與如申請專利範圍第8項之1,3-二亞胺銅複合物接觸所製得之物品，其係於該基材上形成該銅複合物之沈積。

11. 如申請專利範圍第10項之物品，其中該基材係選自由塗佈有障壁層之銅、矽晶圓及二氧化矽組成之群。

12. 如申請專利範圍第11項之物品，其中該障壁層係選自由鈿、氮化鈿、鈦、氮化鈦、氮化鈿矽、氮化鈦矽、碳氮化鈿及氮化鈦組成之群。