



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 07 304 T2** 2007.10.11

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 551 851 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 07 304.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR03/02820**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 798 226.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/029061**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.09.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **08.04.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.07.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **02.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C07F 1/00** (2006.01)

C07F 1/08 (2006.01)

C07F 1/10 (2006.01)

C23C 16/18 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0212059 30.09.2002 FR

(73) Patentinhaber:

**Centre National de la Recherche Scientifique,
Paris, FR**

(74) Vertreter:

**Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,
80539 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(72) Erfinder:

DOPPELT, Pascal, F-93130 Noisy-Le-Sec, FR

(54) Bezeichnung: **FLUORFREIE METALLKOMPLEXE ZUM CHEMISCHE GASPHASENABSCHEIDUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

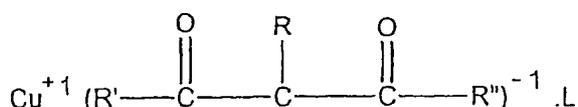
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung sind neue Komplexe von Kupfer (I) oder Silber (I) für das chemische Abscheiden von metallischem Kupfer oder metallischem Silber in der Gasphase, praktisch ohne Verunreinigungen.

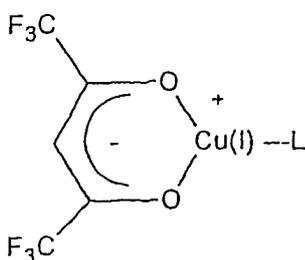
[0002] Die Elektronikindustrie produziert integrierte Schaltkreise, für die die Anforderungen bezüglich Miniaturisierung, Schnelligkeit und Speicherkapazität für Informationen ständig im Steigen sind. Die Herstellung von Metallfilmen zur Verwirklichung der metallischen Verbindungen in den integrierten Schaltkreisen durch ein Verfahren des metallischen Abscheidens in Dampfphase ist dem Fachmann gut bekannt. Ein solches Verfahren wird auch als CVD für „Chemical Vapour Deposition“ bezeichnet. Diese Verfahren verwendet als Ausgangsprodukte Vorläufer dieser Metalle in oxidiertem Zustand (+1).

[0003] Im Stand der Technik kennt man zahlreiche Vorläufer für Kupfer zur Erzeugung von Filmen, die aus reinem Kupfer bestehen. Die vielversprechendsten Vorläufer sind Koordinationskomplexe von Kupfer im oxidierten Zustand (+1), die durch einen Liganden stabilisiert sind, wobei das Kupfer koordinativ an ein β -Diketonat gebunden ist, und zwar entsprechend der folgenden allgemeinen Formel (I):



worin R, R' und R'', die identisch oder unterschiedlich sind, ausgewählt sind unter einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom wie Fluor, einer C₁-C₈-Alkylgruppe, die gegebenenfalls mit einem oder mehreren Fluoratomen substituiert ist.

[0004] Bevorzugte Komplexe sind solche, in denen R ein Wasserstoffatom ist und R' und R'' perfluorierte Alkylgruppen sind und vorteilhafterweise CF₃-Gruppen sind, wobei die Komplexe der folgenden entwickelten Formel entsprechen:



[0005] Derartige Komplexe und ihre Verwendung für CVD werden zum Beispiel in den US-Patenten Nr. 5 085 731, 5 096 737, 5 098 516, 5 144 049, 5 187 300 und in der internationalen Patentanmeldung Nr. 98/40387 beschrieben.

[0006] Die an den Vorläufern durchgeführten Arbeiten zeigen, dass ihre Molekularstruktur für den Erhalt reproduzierbarer Filme mit guter Qualität entscheidend ist (P. Doppelt und T.H. Baum, MRS Bull. XIX(8) 41, 1994, T.Y. Chen, J. Vaisserman, E. Ruiz, J.P. Senateur, P. Doppelt, Chem. Mat. 13, 3993 (2001)).

[0007] Wie dies in den oben zitierten Patenten beschrieben wurde, ist die Bildung des metallischen Kupfers das Resultat einer Dismutation von zwei Kupfermolekülen (1) auf einer Oberfläche, die auf eine Temperatur in der Nähe von 200°C erhitzt ist, und zwar nach dem folgenden Reaktionsschema: $2\text{Cu}(\text{hfac})\text{L} \rightarrow \text{Cu}(\text{II})(\text{hfac})_2 + \text{Cu}(\text{O}) + 2\text{L}$ in der hfac das Hexafluoracetylacetonatanion darstellt und L die Lewisbase oder den Liganden darstellt. Der Mechanismus ist für die anderen Komplexe von Kupfer (I) und für die Komplexe von Silber (I) derselbe.

[0008] Die Natur der Lewisbase L, im Folgenden auch als der Ligand bezeichnet, beeinflusst die Natur der durch CVD erhaltenen Kupferfilme sehr wenig. Die Kupferfilme sind im Allgemeinen sehr rein und insbesondere frei von Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Fluor-Atomen (weniger als 1%). Ein spezifischer elektrischer Widerstand in der Größenordnung von $1 \mu\Omega \times \text{cm}$ wird üblicherweise in den durch CVD erhaltenen Kupferfilmen gefunden; dieser Wert kommt demjenigen sehr nahe, der in massivem Kupfer gefunden wird ($1,67 \mu\Omega \times \text{cm}$).

[0009] Dagegen bestimmt die Natur des Liganden L die Flüchtigkeit des Komplexes und folglich die Ge-

schwindigkeit der Kupferabscheidung.

[0010] In den Dokumenten des Standes der Technik, insbesondere in US-5,098,516 und US-5,144,049 wird die Präferenz in Allgemeinen Komplexen aus Kupfer (I) und Anionen, die Träger von Fluoratomen sind, insbesondere aufgrund ihrer Flüchtigkeit gegeben, die es ermöglicht eine metallische Abscheidung bei tieferen Temperaturen als wenn das Anion kein fluoriertes Molekül ist, durchzuführen, und auch in Folge der größten Stabilität dieser Komplexe.

[0011] Die Technologie, die für die Metallisierung elektronischer Bauteile durch Kupfer vorgesehen ist, impliziert, dass das Kupfer auf einem Sperrfilm abgeschieden wird, der verhindert, dass Kupfer in das Dielektrikum diffundiert und der die Integrität des elektrischen Kontaktes ermöglicht.

[0012] Diese Barriere bzw. Sperre wird unter Materialien wie TiN, TaN oder WN (bzw. Titanitrid, Tantalitrid oder Wolframnitrid) oder Ta-Metall ausgewählt. Gegebenenfalls können andere Materialien verwendet werden.

[0013] In bestimmten Fällen, insbesondere wenn der Kupferfilm auf TiN, Ta oder TaN abgeschieden wird, wenn es die Technologie erfordert, selbst wenn der Kupferfilm nur eine sehr schwache Menge an Fluor enthält, diffundiert dieses Fluor und wird konzentriert an der Grenzfläche zwischen dem Kupfer und der Barriere gefunden.

[0014] Dieses Phänomen wurde insbesondere von K. Weiss, S. Riedel, S.E. Schultz, T. Gessner, AMC 1998, MRS Proceedings Seite 171 beschrieben.

[0015] Dies hat zur Folge:

- 1) Eine Unterbrechung bei der elektrischen Leitfähigkeit zwischen dem Basistransistor und dem Kupferfilm, was allgemein den spezifischen elektrischen Widerstand des Kontaktes in Folge des isolierenden Charakters des an Fluor reichen Films erhöht;
- 2) eine unzureichende Adhäsion des Kupferfilms an dem Barrierefilm.

[0016] Die Verbindungen, die in der WO 98/40387 beschrieben sind, bringen eine erste Reaktion auf dieses Problem.

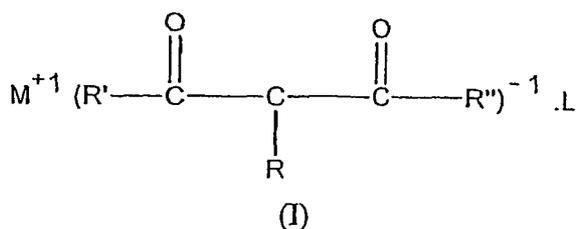
[0017] Jedenfalls besteht weiterhin ein Bedarf an einem Komplex von Kupfer (I) oder Silber (I) für die reproduzierbare Herstellung von elektronischen Schaltkreisen auf der Basis dünner Filme aus Kupfer oder Silber, die die Auffüllung von Leitungen und vertikalen Zwischenverbindungen ohne Fehler und mit schwachem spezifischem elektrischen Widerstand und guter thermischer Langzeitstabilität ermöglichen.

[0018] Es besteht insbesondere weiterhin der Bedarf für einen Vorläufer, der vollständig frei von Fluoratomen ist, dennoch flüchtig und ausreichend stabil ist, um industriell verwertet zu werden.

[0019] Schließlich muss sich dieser Vorläufer thermisch nach der Dismutationsreaktion, die vorstehend angegeben ist, zersetzen, um eine große Reinheit für den abgeschiedenen Metallfilm sicher zu stellen.

[0020] Die Anmelderin hat neue Verbindungen ausgearbeitet, die Komplexe von Kupfer (I) oder Silber (I) sind, die frei von Fluor sind, die Vorläufer für Kupfer oder Silber im Verfahren des metallischen Abscheidens in Gasphase sind, wobei diese Verbindungen die Unzulänglichkeiten des Standes der Technik mildern.

[0021] Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind dadurch gekennzeichnet, dass sie der folgenden Formel (I) entsprechen:



in der

- M ein Kupferatom oder ein Silberatom darstellt;
- R' und R'', die identisch oder unterschiedlich sind, eine Gruppe darstellen, die aus einem C₁-C₈-Alkyl, einer

- Gruppe -OR^{'''}, worin R^{'''} ein C₁-C₈-Alkyl darstellt, ausgewählt sind;
 – R eine Gruppe darstellt, die aus einer Gruppe -OR^{''''}, worin R^{''''} ein C₁-C₈-Alkyl darstellt, einer Nitrogruppe: NO₂; einer Aldehydfunktion: -CHO; einer Esterfunktion: -COOR^{''''}, worin R^{''''} eine C₁-C₈-Alkylgruppe darstellt, ausgewählt ist;
 – L einen Stabilisierungsliganden dieses Komplexes darstellt.

[0022] L kann unter den Liganden, die im Stand der Technik als Stabilisatoren von Kupfer (I)-Komplexen verwendet werden, insbesondere den Liganden, die in den oben bereits zitierten Schriften beschrieben werden, ausgewählt werden.

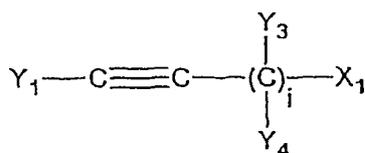
[0023] Unter den Liganden, die in der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind, kann man nennen:

- a- Kohlenmonoxid
 b- Ungesättigte Kohlenwasserstoffliganden, die wenigstens eine nicht-aromatische Ungesättigkeit enthalten, und insbesondere unter diesen letztgenannten: Ethylen, Acetylen, Octen, Isobutylen, 1,5-Cyclooctadien, Stilben, Diphenylacetylen, Styrol, Cycloocten, 1,5,9-Cyclododecatrien, 1,3-Hexadien, Isopropylacetylen, 1-Decen, 2,5-Bicycloheptadien, 1-Octadecen, Cyclopenten, Octalin, Methylcyclohexan, Diphenylfulven, 1-Octadecin, Benzylcinnamat, Benzalacetophenon, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid, Ölsäure, Linolsäure, Acrylsäure, Methylmethacrylat, Diethylmaleat, Methyl-1,5-cyclooctadien, Dimethyl-1,5-cyclooctadien, Methylcycloocten, Cyclooctatetraen, Norbornen, Norboradien, Tricyclo[5.2.1.0]-deca-2,6-dien, 1,4-Cyclohexadien, [4,3,0]Bicyclo-nona-3,7-dien;
 c- Isonitrile, zum Beispiel insbesondere Methylisocyanid, Butylisocyanid, Cyclohexylisocyanid, Phenylethylisocyanid, Phenylisocyanid;
 d- Phosphine, wie zum Beispiel Trimethylphosphin, Triethylphosphin,
 e- Verbindungen, die der folgenden Formel (II) entsprechen: (R¹)(R²)C=C(R³)Si(R⁴)(R⁵)(R⁶) worin
 – R¹ ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₈-Alkylgruppe oder eine SiR⁴R⁵R⁶-Gruppe darstellt;
 – R² und R³, die identisch oder unterschiedlich sind, ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₈-Alkylgruppe darstellen;
 – R⁴, R⁵ und R⁶, die identisch oder unterschiedlich sind, eine Phenylgruppe oder eine C₁-C₈-Alkylgruppe darstellen;
 f- Verbindungen, die der folgenden Formel (III) entsprechen:

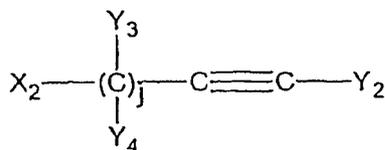


in der

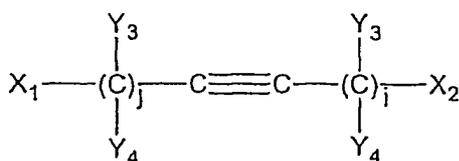
- R⁷ eine C₁-C₈-Alkylgruppe, Phenyl, oder Si(R⁸)(R⁹)(R¹⁰) darstellt;
 – R⁸, R⁹, R¹⁰, die identisch oder unterschiedlich sind, eine C₁-C₈-Alkylgruppe oder Phenyl darstellen;
 g- Verbindungen, die einer der folgenden Formeln (IV), (V) und (VI) entsprechen:



(IV)



(V)



(VI)

in denen Y₁, Y₂, Y₃ und Y₄, die identisch oder unterschiedlich sind, unter einem Wasserstoffatom, einem

C_1 - C_8 -Alkyl, einer $-Si(R_5)_3$ -Gruppe, worin R_5 ein C_1 - C_8 -Alkyl ist, ausgewählt sind, i und j eine ganze Zahl, ausgewählt aus 0, 1, 2, 3, darstellen und X_1 und X_2 , die identisch oder unterschiedlich sind, eine elektronenanziehende Gruppe, wie insbesondere ein C_1 - C_8 -Alkenyl darstellen; Beispiele für Produkte, die den Formeln (IV), (V) und (VI) entsprechen, sind in der internationalen Anmeldung WO 98/40387 veranschaulicht.

[0024] Im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff Alkyl lineare, verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffreste. Es ist selbstverständlich, dass zwei Alkylreste eines selben Moleküls unter Bildung eines cyclischen Moleküls verbunden sein können.

[0025] Die bevorzugten Moleküle der vorliegenden Erfindung sind solche, die der Formel (I) entsprechen, für die eine oder mehrere der unten stehenden Bedingungen erfüllt sind:

- M stellt das Kupferatom dar,
- R' oder R" stellen eine Gruppe dar, ausgewählt aus CH_3 und C_2H_5 ,
- R stellt eine Gruppe dar, ausgewählt aus NO_2 und OCH_3 ,
- L stellt einen Liganden dar, ausgewählt aus 1,5-Cycooctadien und Bis(trimethylsilyl)acetylen.

[0026] Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung können durch ein Verfahren hergestellt werden, das bereits im Stand der Technik beschrieben ist: P. Doppelt, T.H. Baum, L. Richard, Inorg. Chem. 35, 1286, 1996.

[0027] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zum chemischen Abscheiden eines Metalls, ausgewählt aus Kupfer und Silber, in Gasphase auf einem Träger. Der Träger kann aus einem Material bestehen, das insbesondere unter Si, AsGa, InP, SiC, SiGe ausgewählt wird. Die Kupferschicht kann auf dem genannten Träger als erste Schicht oder als n.-Schicht einer Metallisierung für elektronische Vorrichtungen, die mehrere Metallisierungslevel benötigen, wobei n eine ganze Zahl über oder gleich 2 ist, abgeschieden werden. Der Träger kann aus einem der vorher genannten Materialien als solchem oder aus einem dieser Materialien, das eine oder mehrere Zwischenschichten trägt, bestehen. Als Beispiele für Zwischenschichten kann man die Diffusionsschichten nennen, die aus wenigstens einem Material bestehen, das aus TiN, TiSiN, Ta, TaN, TaSiN, WN, WSiN ausgewählt ist. Das Verfahren gemäß der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum chemischen Abscheiden in Gasphase, oder CVD, das im Stand der Technik bereits bekannt ist, auf Vorläuferverbindungen von Kupfer und Silber, die oben beschrieben wurden, anzuwenden.

[0028] Dieses Verfahren erlaubt es insbesondere, eine selektive Abscheidung des gewählten Metalls auf der elektrisch leitfähigen Oberfläche des Trägers durchzuführen, indem eine Abscheidung auf den isolierenden Teilen desselben Trägers wie zum Beispiel den Teilen aus Siliciumdioxid von Trägern integrierter Schaltkreise vermieden wird.

[0029] Vorteilhafterweise wird dieses Verfahren bei einer Temperatur von 120 bis 300°C durchgeführt.

[0030] Gegebenenfalls wird die Verbindung der Erfindung rein verwendet, wenn diese Verbindung bei Umgebungstemperatur eine Flüssigkeit ist, oder sie wird in Lösung verwendet, wenn diese Verbindung bei Umgebungstemperatur fest ist.

[0031] Die festen Verbindungen werden vorteilhafterweise in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, insbesondere in einem cyclischen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel wie zum Beispiel Cyclohexan oder Tetrahydrofuran, oder aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol oder Mesitylen, gelöst. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in einer Standardvorrichtung für CVD, wie sie üblicherweise in der Elektronikindustrie verwendet wird, eingesetzt werden. Sie bieten den Vorteil, schädliche Verbindungen, die ein Substrat für einen Schaltkreis schädigen können oder seine Selektivität vermindern können, nicht auszusalzen.

[0032] Während der Durchführung des Verfahrens der Abscheidung von Kupfer- oder Silberschichten auf einem Träger wird die Zusammensetzung, die den Metallvorläufer enthält, in eine Verdampfungsvorrichtung eingeführt, mittels der er in den Reaktor eingeführt wird, der den Träger enthält, auf dem die Kupfer- oder Silberschicht abgeschieden werden muss. Vor ihrer Ankunft in der Verdampfungsvorrichtung wird die Zusammensetzung im Allgemeinen in einem Vorratsbehälter bei Raumtemperatur gehalten. Die Verdampfung der Vorläuferzusammensetzung kann mit Hilfe verschiedener Vorrichtungen, die dem Fachmann bekannt sind, durchgeführt werden. Als bevorzugtes Beispiel kann man die Vorrichtung nennen, die in dem Dokument T.Y. Chen, J. Vaissermann, E. Ruiz, J.P. Senateur, P. Doppelt, Chem. Mat. 2001, 13, 3993 beschrieben ist. Die genannte Vorrichtung, die von der Firma Jipelec unter der Bezeichnung „TriJet Liquid Precursor Delivery and Evaporation System“ im Handel ist, umfasst drei Hauptteile: den Vorratsbehälter, einen Injektor und einen Verdampfer. Die Lösung des Silberkomplexes (I), die sich in dem Vorratsbehälter befindet, der unter einem Druck von 1 bar

gehalten wird, wird mittels Injektor durch Druckunterschied in den Verdampfer getrieben, welcher unter Vakuum gehalten wird. Die Injektionsmenge wird durch ein Mikroelektroventil kontrolliert, welches durch einen Computer gesteuert wird. Der Verdampfer sowie der Rest des Aufbaus, der hauptsächlich aus einer Reaktionskammer für einen einzelnen Träger besteht, werden bei derselben Temperatur gehalten.

[0033] Die Kupferdicke, die sich auf dem Träger abscheidet, hängt von der Konzentration der Vorläuferzusammensetzung, der Abgabemenge dieser Zusammensetzung während der Passage in der Verdampfungsvorrichtung, der Dauer der Verdampfung, den jeweiligen Temperaturen im Reaktor und auf dem Träger ab. Im Allgemeinen verwendet man weniger konzentrierte Zusammensetzungen und/oder schwächere Abgabemengen für den Erhalt von feinen Schichten und konzentriertere Zusammensetzungen und/oder höhere Abgabemengen für den Erhalt von dicken Schichten. Unter dünner Schicht versteht man im Allgemeinen eine Schicht, die eine Dicke von weniger oder gleich 50 nm hat, die Nukleierungsschicht genannt wird. Unter einer dicken Schicht versteht man im Allgemeinen eine Schicht mit einer Dicke zwischen 50 nm und 1 µm. Das Verfahren gemäß der Erfindung ermöglicht es, ausgehend von Vorläufern der Metalle in oxidiert Form (+1) die Verbindungen und die Metallisierung von integrierten Schaltkreisen mit einer Dicke von 0,2 bis 500 nm, vorzugsweise 0,2 bis 50 nm, durchzuführen.

[0034] Die Verwendung der Zusammensetzungen gemäß der Erfindung zur Entwicklung von Kupferschichten durch CVD erlaubt es, Kupferschichten guter Qualität mit einer guten Adhäsion am Träger, auf dem sie abgedehnt sind, zu erhalten.

EXPERIMENTELLER TEIL:

Verwendete Abkürzungen:

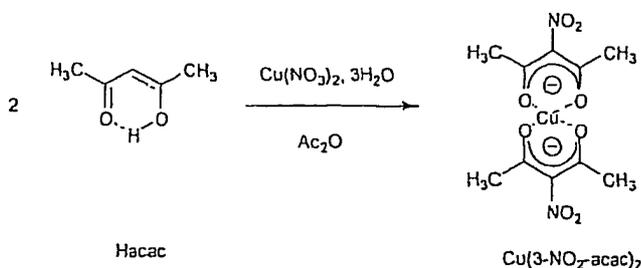
acac:	Anion von Acetylaceton
COD:	1,5-Cyclooctadien
BTMSA:	Bis-(trimethylsilyl)-acetylen
EDTA:	Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz
GCMS:	Gaschromatographie-Massenspektroskopie
3-NO ₂ -acac:	Anion von 3-Nitro-acetylaceton
3-MeO-acac:	Anion von 3-MeO-acetylaceton.

I- Synthese von nicht-fluorierten β-Diketonen

I-1. Synthese von 3-NO₂-acac:

[0035] Die Synthese von NO₂-acac spielt sich in zwei Stufen ab, wie es in der Literatur von Z. Yoshida, H. Ogoshi und T. Tokumitsu, Tetrahedron, 1970, 26, 5691 beschrieben ist. Die erste Stufe besteht in der Bildung des Komplexes von Kupfer (II): Bis-(3-nitro-2,4-pentandion)-kupfer (II) (Cu(NO₂-acac)₂). Die zweite in der Isolierung des β-Diketonen durch Dekomplexierung unter Verwendung von EDTA.

a- Synthese von Cu(NO₂-acac)₂:



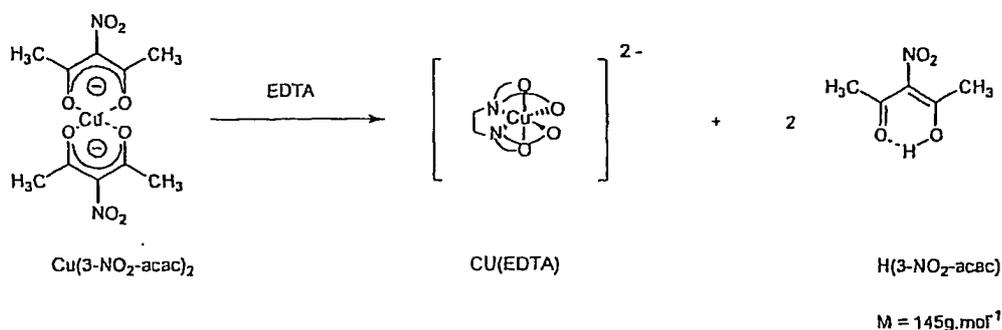
[0036] In einen Kolben führt man 50 ml Essigsäureanhydrid und 10 ml (0,09 mol) Acetylaceton ein. Unter Rühren und bei 0°C (Wasser/Eis-Bad) fügt man dann 7,89 g (33 mmol) Natriumnitrattrihydrat zu (in mehreren Fraktionen, da die Reaktion exotherm ist). Das Reaktionsmedium lässt man während zwei Stunden bei 0°C, dann achtzehn Stunden bei Umgebungstemperatur unterrühren.

[0037] Die Lösung mit grüner Farbe wird dann mit einer Natriumacetat/Wasser-Eis-Lösung (etwa 100 ml) behandelt, was ein grünes Präzipitat in Suspension ergibt, das mit einem Büchner-Trichter filtriert wird, danach

mit P_2O_5 getrocknet wird. Die Ausbeute ist 42%.

Schmelzpunkt: 240°C (Zers.). IR (cm^{-1}): 1586 (ν C=O), 1525 (ν_{as} NO_2), 1336 (ν_s NO_2). Sublimation bei $T = 100^\circ C$ unter $P = 4 \times 10^{-2}$ mbar.

b- Synthese von 3- NO_2 -acac:



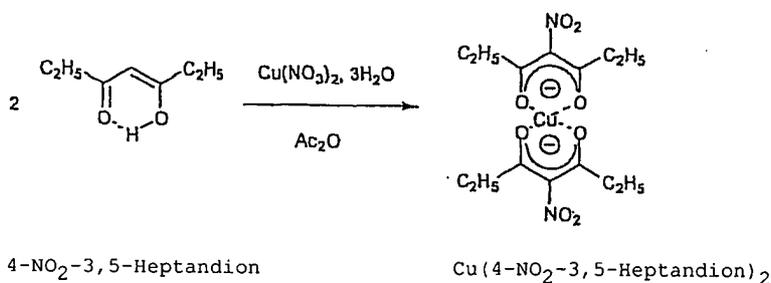
[0038] In einen 500 ml-Kolben füllt man 9,3 g (22,8 mmol) $Cu(NO_2-acac)_2$ in Suspension in 120 ml Dichlormethan. Man fügt 120 ml Wasser zu und erhält zwei Phasen: Die gefärbte organische Phase (in der sich der Kupfer (II)-Komplex solubilisiert) und die wässrige Phase (in der sich der Komplex Kupfer/EDTA bildet). Man setzt EDTA bis zum Erhalt einer entfärbten organischen Phase zu. Die organische Phase wird von der wässrigen Phase durch Dekantieren getrennt und über $MgSO_4$ getrocknet. Das nitrierte Diketon wird durch Verdampfung des Lösungsmittels erhalten und durch Destillation unter verringertem Druck gereinigt ($P = 10-1$ mbar, $T = 45^\circ C$). Die Ausbeute ist 77%.

GCMS: 1 Peak für $m/z = 145$. NMR ($CDCl_3$, $T = 297$ K): 1H δ (ppm) 15,11 (s, 1H, -C-O-H... O=C-), 2,50 (s, 6H, 2 - CH_3), ^{13}C δ (ppm): 192,4 (s, -C=O), 134,7 (s, =C- NO_2), 24,8 (s, - CH_3)

I-2. Synthese von 4- NO_2 -3,5-Heptandion:

a- Synthese von 4- $Cu(NO_2-3,5-Heptandion)_2$:

[0039] Der Arbeitsmodus ist identisch dem, der die Herstellung von $Cu(NO_2-acac)_2$ ermöglichte.



[0040] Das Reaktionsgemisch besteht aus:

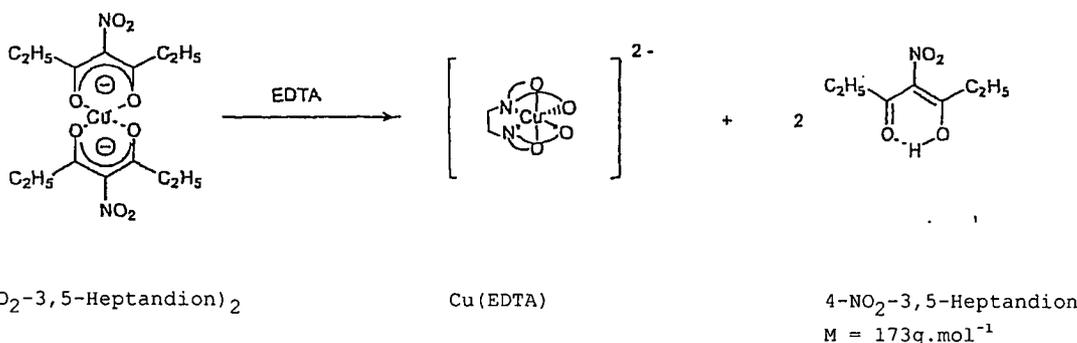
- 10 g (78 mmol) 3,5-Heptandion in 50 ml Essigsäureanhydrid,
- 6,91 g (29 mmol) Natriumnitrattrihydrat.

[0041] Das erhaltene Produkt ist ein tiefgrüner Feststoff. Die Rohausbeute ist 60-65%. Die Verbindung kann in einem Hexan/Methanol-Gemisch (30 ml/10 ml) umkristallisiert werden.

Schmelzpunkt: 252°C. IR (cm^{-1}): 1582 (ν C=O), 1523 (ν_{as} NO_2), 1343 (ν_s NO_2). Sublimation bei $T = 120^\circ C$ unter $P = 5 \times 10^2$ mbar.

b- Herstellung von 4- NO_2 -3,5-Heptandion:

[0042] Der Arbeitsmodus ist identisch dem bei der Herstellung von 3- NO_2 -acac:



[0043] Das Reaktionsgemisch besteht aus:
 – 7,72 g (17,7 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_2\text{-3,5-Heptandion})_2$,
 – 100 ml Dichlormethan und 100 ml Wasser,
 – EDTA.

[0044] Das Diketon wird durch Destillation unter reduziertem Druck gereinigt ($P = 10^{-1}$ mbar, $T = 150^\circ\text{C}$). Die Ausbeute ist 58%.

CGMS: 1 einzelner Peak für $m/z = 173$. NMR (CDCl_3 , $T = 297 \text{K}$), ^1H δ (ppm): 15, 17 (s, 1H, $-\text{C}-\text{O}-\text{H} \dots \text{O}=\text{C}-$), 2, 18 (q, 4H, $J_{\text{H-H}}^3 = 7,35 \text{ Hz}$, 2 $-\text{CH}_2-$), 1,23 (t, 6H, $J_{\text{H-H}}^3 = 7,35 \text{ Hz}$, 2 $-\text{CH}_3$), ^{13}C δ (ppm): 194,9 (s, $-\text{C}=\text{O}$), 135,3 (s, $=\text{C}-\text{NO}_2$), 29,9 (s, $-\text{CH}_2-$), 8,9 (s, $-\text{CH}_3$)

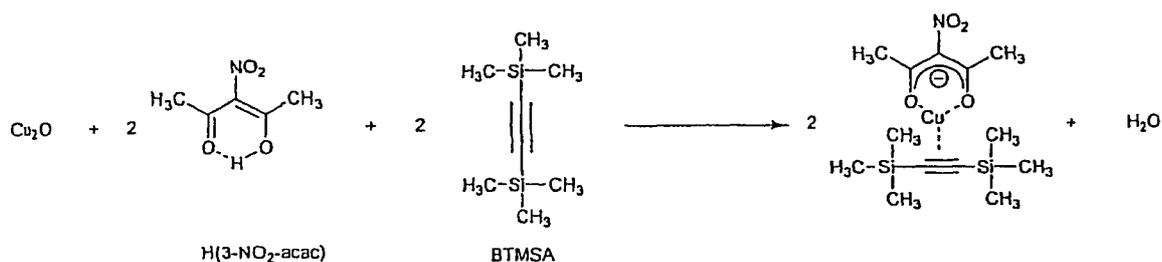
I-3. Synthese von 3-MeO-acac:

[0045] Bei der Herstellung dieses Liganden folgten wir dem Arbeitsmodus, der von R.M. Moriarty, R.K. Vaid, V.T. Ravikumar, B.K. Vaid und T.E. Hopkins, Tetrahedron, 1988, 44, 1603 beschrieben wurde.

II- Synthese von Komplexen von Kupfer (I)

[0046] Für die Komplexe von Kupfer (I), die die Gruppe NO_2- oder die Gruppe $-\text{OMe}$ enthalten, wählten wir die Synthese, die die Reaktion des β -Diketons mit Kupfer (I)-Oxid in Gegenwart einer Lewisbase verwendet, wie es früher von P. Doppelt, T.H. Baum, MRS Bulletin, 1994, XIX(8), 41 beschrieben wurde, denn die entsprechenden β -Diketone haben einen ausreichend sauren Charakter, damit die Reaktion mit guter Ausbeute abläuft. In allen Fällen muss unter kontrollierter Atmosphäre (unter Stickstoff) gearbeitet werden.

II-1. Herstellung von $(3\text{-NO}_2\text{-acac})\text{Cu}(\text{BTMSA})$:



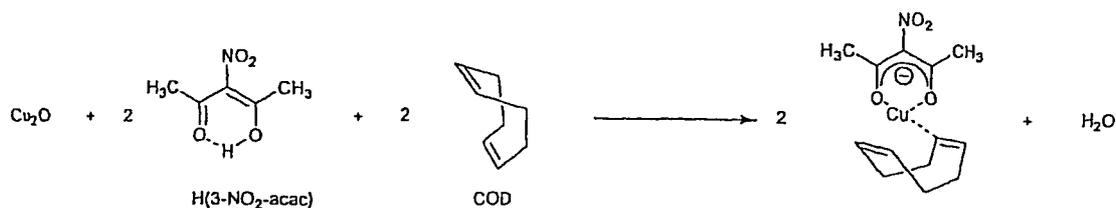
[0047] In einem 100 ml-Kolben werden 1,03 g (7,22 mmol) Cu_2O und 1,6 ml (7 mmol) BTMSA unter Stickstoffstrom in 20 ml Dichlormethan gerührt. Tropfenweise fügt man mit einer Spritze 1 g bzw. 6,9 mmol 3- NO_2 -acac zu. Die Lösung nimmt sehr schnell eine gelb-grüne Farbe an. Man lässt unter N_2 während zwei Stunden rühren.

[0048] Nach Filtration unter Stickstoff wird die Lösung durch eine Siliciumdioxidsäule (Innendurchmesser 3 cm, Höhe 4 cm) geleitet. Nach Verdampfung im Vakuum erhält man einen gelben Feststoff. Dieser Komplex ist in Luft ausreichend stabil, muss aber unter Stickstoff gelagert werden. Die Ausbeute ist 90%.

Schmelzpunkt = 100°C . IR (cm^{-1}): 1582 ($\nu \text{C}=\text{O}$), 1511 ($\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$), 1349 ($\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$). NMR (CDCl_3 , $T = 297 \text{K}$) ^1H δ (ppm): 2,26 (s, 6H, 2 $-\text{CH}_3$ von $\text{NO}_2\text{-acac}$), 0,31 (s, 18H, 6 $-\text{CH}_3$ von BTMSA) ^{13}C δ (ppm): 189,0 (s, $-\text{C}=\text{O}$), 139,0 (s, $=\text{C}-\text{NO}_2$), 27,6 (s, $-\text{CH}_3$ an $\text{NO}_2\text{-acac}$), 0,0 (s, $-\text{CH}_3$ von BTMSA). Sublimation bei $T = 50^\circ\text{C}$ bis 60°C unter $P = 5 \times 10^{-2}$ mbar.

II-2. Herstellung von (3-NO₂-acac)Cu(COD):

[0049] Man verwendet denselben Arbeitsmodus wie für die Herstellung von (3-NO₂-acac)Cu(BTMSA).



[0050] Das Reaktionsgemisch besteht aus:

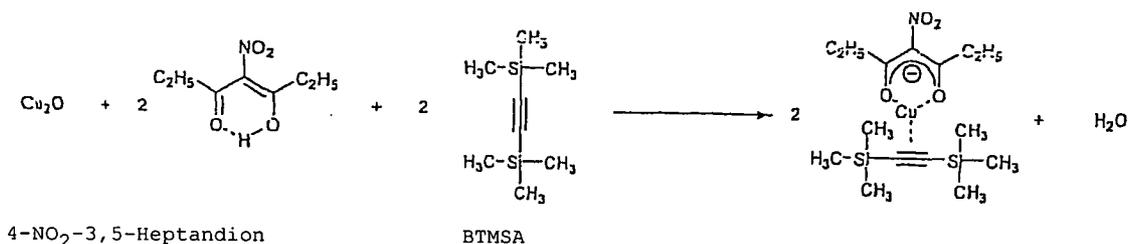
- 0,83 g (5,79 mmol) Cu₂O.
- 0,7 ml (5,64 mmol) COD.
- 0,8 g (5,52 mmol) 3-NO₂-acac.
- 30 ml CH₂Cl₂.

[0051] Das erhaltene Produkt ist ein gelber Feststoff. Die Ausbeute ist 60%.

Schmelzpunkt: 145°C (Zers.). NMR (CDCl₃, T = 297 K) ¹H δ(ppm): 5,46 (s, 4H, 2 -HC=CH- von COD), 2,43 (s, 8H, 4 -CH₂- von COD), 2,22 (s, 6H, 2 -CH₃ von NO₂-acac), ¹³C δ(ppm): 188,4 (s, -C=O), 138,5 (s, =C-NO₂), 114,7 (s, =CH-), 28,0 (s, -CH₂-), 24,9 (s, -CH₃). Sublimation bei T = 60°C für P = 2 × 10⁻¹ mbar.

II-3. Herstellung von (4-NO₂-3,5-Heptandionat)Cu(BTMSA):

[0052] Man verwendet denselben Arbeitsmodus wie den, den man für die Herstellung von (NO₂-acac)Cu(BTMSA) verwendet:



[0053] Das Reaktionsgemisch besteht aus:

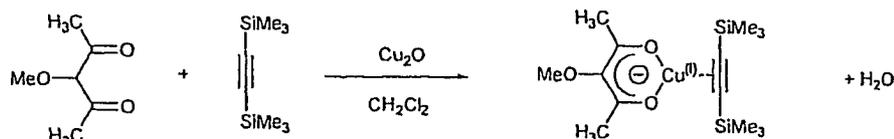
- 0,598 g (4,18 mmol) Cu₂O,
- 0,95 ml (4,08 mmol) BTMSA,
- 0,69 g (3,99 mmol) NO₂-3,5-Heptandion,
- 20 ml CH₂Cl₂.

[0054] Es wird ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 81% erhalten. Seine Stabilität ist mit der von (3-NO₂-acac)Cu(BTMSA) vergleichbar.

Schmelzpunkt: 90°C. IR (cm⁻¹): 1587 (γ C=O), 1513 (γ_{as} NO₂), 1342 (γ_s NO₂). NMR (CDCl₃, T = 297 K) ¹H δ(ppm): 2,53 (q, 4H, J³_{H,H} = 7,35 Hz, 2 -CH₂- von Diketon), 1,12 (t, 6H, J³_{H,H} = 7,35 Hz, 2 -CH₃ von Diketon), 0,32 (s, 18H, 6 -CH₃ von BTMSA), ¹³C δ(ppm): 191,2 (s, -C=O), 138,7 (s, =C-NO₂), 31,5 (s, -CH₂), 10,0 (s, -CH₃ an Diketon), 0,0 (s, -CH₃ an BTMSA). Sublimation bei T = 60°C unter P = 5 × 10⁻² mbar.

[0055] Es ist uns gelungen, für diesen Komplex Monokristalle zu erhalten, die verwendet wurden, um die Struktur des Komplexes durch Röntgendiffraktion zu bestimmen. Diese Struktur ist in [Fig. 1](#) dargestellt. Die Struktur kommt derjenigen der entsprechenden Komplexe, die Fluor enthalten, und die von P. Doppelt, T.H. Baum, J. Organomet. Chem. 1996, 517, 53 beschrieben wurden, sehr nahe. Es wurde keine intermolekulare Wechselwirkung bewiesen, die die Verdampfung des Komplexes behindern könnte.

II-4. Herstellung von (3-MeO-acac)Cu(BTMSA):



[0056] Zu einer Suspension von Cu_2O (1,03 g, 7,22 mmol) in 40 ml Dichlormethan gibt man unter Stickstoff 1,6 ml (7 mmol) BTMSA. Nach 30 Minuten fügt man tropfenweise 915 mg (7 mmol) 3-Methoxy-2,4-pentandion hinzu. Die Lösung wird schnell gelb-orange und wird bei Umgebungstemperatur während 3 Stunden unter Rühren gelassen und mit Hilfe einer PTFE-Kanüle filtriert. Nach Verdampfung des Lösungsmittels wird ein orangefarbener Rückstand erhalten. Dieser Rückstand wird in einem Minimum an Dichlormethan wieder aufgelöst und durch eine Siliciumdioxid-Säule (Innendurchmesser 3 cm, Höhe 4 cm) geleitet. Auf diese Weise erhält man einen weißen Feststoff.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$: 3,45 (s, 3H, O- CH_3), 2,05 (s, 6H, $2 \times \text{C}-\text{CH}_3$), 0,2 (s, 18H, $6 \times \text{Si}-\text{CH}_3$); IR (cm^{-1}): 1583 (C=O), 1921 (C \equiv C).

III. CVD-Abscheidungen unter Verwendung der Lösungen von (4- NO_2 -3,5-Heptandionat)Cu(BTMSA)

[0057] Die hierin beschriebenen Kupferkomplexe sind Feststoffe, sie können in einem Brenner rein verwendet werden oder vorzugsweise in einem neutralen Lösungsmittel wie Cyclohexan, Tetrahydrofuran oder aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol oder Mesitylen gelöst verwendet werden.

[0058] (4- NO_2 -3,5-Heptandionat)Cu(BTMSA) wurde getestet: Die Zersetzungsreaktion des Komplexes ist die folgende Dismutationsreaktion: $2(\beta\text{-Diketonat})\text{CuL}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(0) + \text{Cu}(\beta\text{-Diketonat})_2(\text{II}) + 2\text{L}$

[0059] Die Reaktion benötigt keine Wirkung eines reaktiven Gases, die gebildeten Arten $\text{Cu}(\beta\text{-Diketonat})_2(\text{II})$ und L sind flüchtig und werden aus dem System evakuiert.

[0060] Wir haben eine ausreichend hohe Konzentration von 1 g Komplex in 10 g Cyclohexan verwendet. Es können höhere Konzentrationen verwendet werden, wobei der Komplex in der Mehrzahl organischer Lösungsmittel sehr löslich ist. Schwächere Konzentrationen können verwendet werden, wenn die Anwendung eher ein Kupferfilm als Nukleierungsschicht für eine elektrochemische Abscheidung ist, wie es weiter oben angegeben wurde.

[0061] Um die Stabilität der Lösung zu erhöhen, wurden außerdem 100 mg BTMSA zugesetzt. Diese letzte Stufe ist nicht zwingend und kann weggelassen werden, wenn das Produkt genügend stabil ist.

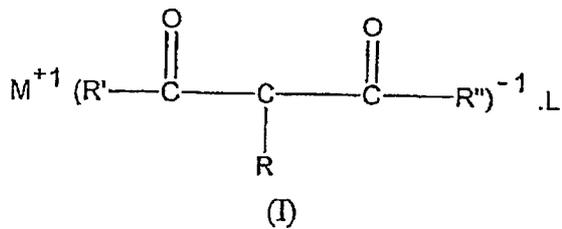
[0062] Mit Hilfe dieser Zusammensetzung von (4- NO_2 -3,5-Heptandionat)Cu(BTMSA) wurde ein Kupferfilm auf einem Träger abgeschieden, der bei 250°C gehalten wurde, und in einem Reaktor mit 100°C unter einem Druck 5 Torr platziert war. Die (4- NO_2 -3,5-Heptandionat)Cu(BTMSA)-Zusammensetzung wird gleichzeitig mit Stickstoffgas in eine Verdampfungsvorrichtung gebracht. Die Stickstoffabgabe war 100 sccm (Standardkubikzentimeter-Minute).

[0063] In einem ersten Versuch war der Träger ein Siliciumplättchen, das einen Durchmesser von 4 Zoll hatte und das mit einem TiN-Film einer Dicke von 200 nm bedeckt war, und die Abgabemenge der Vorläuferzusammensetzung war 0,4 ml/min. In einem zweiten Versuch war der Träger ein Siliciumplättchen, das einen Durchmesser von 8 Zoll hatte und mit einem TiN-Film mit einer Dicke von 200 nm bedeckt war, und die Abgabemenge der Vorläuferzusammensetzung war 2,4 ml/min.

[0064] In jedem Fall wurde ein anhaftender Kupferfilm guter Qualität mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von 1 bis 5 nm/min erhalten.

Patentansprüche

1. Verbindungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie der folgenden Formel (I) entsprechen:



in der

- M ein Kupferatom oder ein Silberatom darstellt;
- R' und R'', die identisch oder unterschiedlich sind, eine Gruppe darstellen, die aus einem C₁-C₈-Alkyl, einer Gruppe -OR''', worin R''' ein C₁-C₈-Alkyl darstellt, ausgewählt sind;
- R eine Gruppe darstellt, die aus einer Gruppe -OR''''', worin R'''' ein C₁-C₈-Alkyl darstellt; einer Nitrogruppe: NO₂; einer Aldehydfunktion: -CHO; einer Esterfunktion: -COOR''''', worin R'''' eine C₁-C₈-Alkylgruppe darstellt; ausgewählt ist;
- L einen Stabilisierungsliganden darstellt.

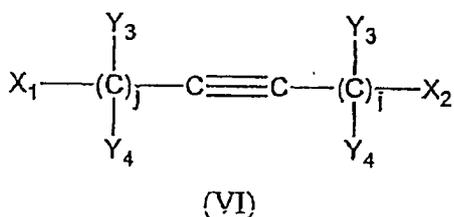
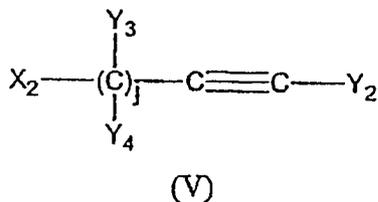
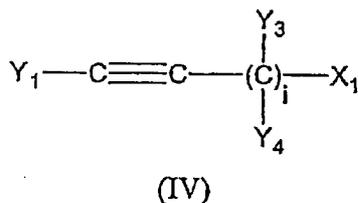
2. Verbindung der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass L ausgewählt ist aus:

- a- Kohlenmonoxid,
- b- ungesättigten Kohlenwasserstoffliganden, die wenigstens eine nicht-aromatische Ungesättigkeit enthalten,
- c- Isonitrilen,
- d- Phosphinen,
- e- Verbindungen, die der folgenden Formel (II) entsprechen: (R¹)(R²)C=C(R³)Si(R⁴)(R⁵)(R⁶) worin
 - R¹ ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₈-Alkylgruppe oder eine SiR⁴R⁵R⁶-Gruppe darstellt;
 - R² und R³, die identisch oder unterschiedlich sind, ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₈-Alkylgruppe darstellen;
 - R⁴, R⁵ und R⁶, die identisch oder unterschiedlich sind, eine Phenylgruppe oder eine C₁-C₈-Alkylgruppe darstellen;
- f- Verbindungen, die der folgenden Formel (III) entsprechen:



in der

- R⁷ eine C₁-C₈-Alkylgruppe, Phenyl oder Si (R⁸) (R⁹) (R¹⁰) darstellt;
- R⁸, R⁹, R¹⁰, die identisch oder unterschiedlich sind, eine C₁-C₈-Alkylgruppe oder eine Phenylgruppe darstellen;
- g- Verbindungen, die einer der folgenden Formeln (IV), (V) und (VI) entsprechen:



in denen Y_1, Y_2, Y_3 und Y_4 , die identisch oder unterschiedlich sind, unter einem Wasserstoffatom, einem C_1-C_8 -Alkyl, einer $-Si(R_5)_3$, worin R_5 ein C_1-C_8 -Alkyl ist, ausgewählt sind, i und j eine ganze Zahl, ausgewählt aus 0, 1, 2, 3, darstellen und X_1 und X_2 , die identisch oder unterschiedlich sind, eine elektronenanziehende Gruppe wie insbesondere ein C_1-C_8 -Alkenyl, darstellen.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass M ein Kupferatom darstellt.

4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R' oder R'' eine Gruppe, ausgewählt aus CH_3 und C_2H_5 , darstellt.

5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R eine Gruppe, ausgewählt aus NO_2 und OCH_3 , darstellt.

6. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass L einen Liganden darstellt, der aus 1,5-Cyclooctadien und Bis(trimethylsilyl)acetylen ausgewählt ist.

7. Verfahren zum chemischen Abscheiden eines Metalls, ausgewählt aus Kupfer und Silber, in Gasphase auf einem Träger, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Vorläufer des Kupfers oder des Silbers verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger aus einem Material besteht, das aus Si, AsGa, InP, SiC, SiGe ausgewählt ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger eine oder mehrere Zwischenschichten enthält, die aus wenigstens einem Material bestehen, das unter TiN, TiSiN, Ta, TaN, TaSiN, WN, WSiN ausgewählt ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es bei einer Temperatur von 120 bis 300°C durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Vorläufer von Kupfer oder Silber rein verwendet wird.

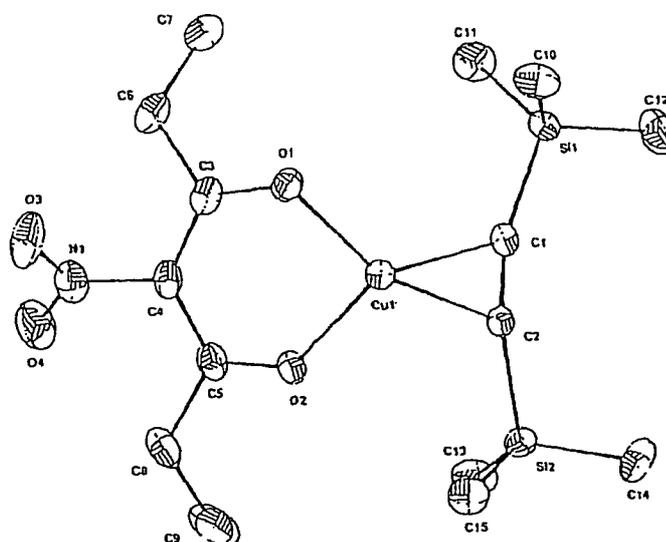
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Vorläufer von Kupfer oder Silber in Lösung in einem Lösungsmittel verwendet wird.

13. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 7 bis 12 zur Abscheidung einer Schicht aus Kupfer oder Silber mit einer Dicke von 0,2 bis 500 nm.

14. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 7 bis 12 zur Herstellung eines integrierten Schaltkreises.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur 1: Molekulare Struktur des Komplexes (4-NO₂-3,5-Heptandionat)Cu(BTMSA), erhalten durch Röntgendiffraktion an einem Einkristall.