(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/029061 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] : C07F 1/00, 1/08, 1/10, C23C 16/18

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002820

(22) Date de dépôt international :
25 septembre 2003 (25.09.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/12059 30 septembre 2002 (30.09.2002) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant *(pour US seulement)* : **DOPPELT, Pascal** [FR/FR]; 66 avenue Hoche, F-93130 Noisy-Le-Sec (FR).

(74) Mandataires : **ORES, Béatrice** etc.; Cabinet Ores, 36 rue de Saint Petersbourg, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés *(national)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(régional)* : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) **Title:** FLUORINE-FREE METALLIC COMPLEXES FOR GAS-PHASE CHEMICAL METAL DEPOSITION

(54) **Titre :** COMPLEXES METALLIQUES EXEMPTS DE FLUOR POUR LE DEPOT CHIMIQUE DE METAUX EN PHASE GAZEUSE

(57) **Abstract:** The invention concerns novel copper (I) or silver (I) complexes and their use for gas-phase chemical deposition of metal copper or silver almost free of impurities.

(57) **Abrégé :** L'Invention a pour objet de nouveaux complexes de cuivre (I) ou d'argent (I) et leur utilisation pour le dépôt chimique en phase gazeuse de cuivre ou d'argent métalliques pratiquement exempts d'impuretés.

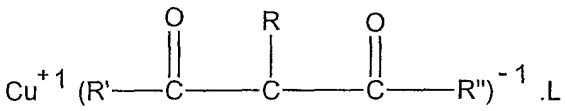
WO 2004/029061 A1

NOUVEAUX COMPLEXES METALLIQUES EXEMPTS DE FLUOR POUR LE DEPOT CHIMIQUE DE METAUX EN PHASE GAZEUSE

L'Invention a pour objet de nouveaux complexes de cuivre (I) ou d'argent (I) et leur utilisation pour le dépôt chimique en phase gazeuse de cuivre ou d'argent métalliques pratiquement exempts d'impuretés.

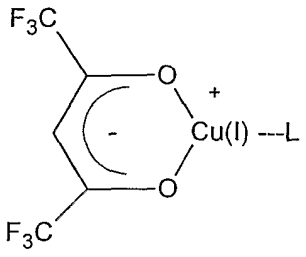
L'industrie électronique produit des circuits intégrés pour lesquels l'exigence en termes de miniaturisation, de rapidité et de capacité de stockage de l'information est toujours plus grande. La fabrication de films métalliques pour réaliser les interconnexions métalliques dans les circuits intégrés par un procédé de dépôt métallique en phase vapeur est bien connue de l'homme du métier. Un tel procédé est généralement désigné CVD pour « Chemical Vapour Deposition ». Cette méthode utilise des précurseurs de ces métaux sous forme oxydée (+1) comme produits de départ.

On connaît dans l'art antérieur de nombreux précurseurs du cuivre pour l'élaboration de films constitués de cuivre 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 groupement alkyle en C_1-C_8 éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor.

Des complexes préférés sont ceux dans lesquels R est un atome d'hydrogène et R' et R" sont des alkyles perfluorés et avantageusement des groupes – CF_3 répondant à la formule développée suivante :



De tels complexes et leur utilisation pour la 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 et dans la Demande Internationale No 98/40387.

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, T. Y. Chen, J. Vaissermann, E. Ruiz, J. P. Senateur, P. Doppelt, *Chem. Mat.* **13**, 3993 (2001)).

Comme cela a été décrit dans les Brevets cités ci-dessus, la formation du cuivre métallique est le résultat d'une dismutation de deux molécules de cuivre (1) sur une surface chauffée à une température voisine de 200°C suivant le schéma réactionnel suivant :

$$2Cu(hfac)L \longrightarrow Cu(II)(hfac)_2 + Cu(O) + 2L$$

dans lequel hfac représente l'anion hexafluoro acétylacétonate et L représente la base de Lewis ou Ligand. Le mécanisme est le même pour les autres complexes de cuivre (I) et pour les complexes de l'argent (I).

La nature de la base de Lewis L, aussi désignée ci-après le ligand, influence très peu la nature des films de cuivre obtenus par CVD. Les films de cuivre sont généralement très purs, et notamment exempts d'atomes de carbone, d'oxygène et de fluor (moins de 1%). Une résistivité de l'ordre de 1.8 μΩ.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 μΩ.cm).

En revanche la nature du Ligand L détermine la volatilité du complexe et en conséquence la vitesse du dépôt de cuivre.

Dans les documents de l'art antérieur, notamment dans US-5,098,516 et US-5,144,049, la préférence est généralement donnée à des complexes de cuivre (I) et d'anions porteurs d'atomes de fluor, en particulier en raison de leur volatilité, qui permet d'effectuer le dépôt métallique à des températures plus basses que lorsque l'anion n'est pas une molécule fluorée, et également en raison de la plus grande stabilité de ces complexes.

La technologie prévue pour la métallisation par le cuivre de composants électroniques implique que le cuivre soit déposé sur un film barrière qui empêche le cuivre de diffuser dans le diélectrique et permet l'intégrité du contact électrique.

Cette barrière est choisie parmi des matériaux tels que TiN, TaN ou WN (respectivement nitrure de titane, de tantale ou de tungstène) ou Ta métal. D'autres matériaux peuvent éventuellement être utilisés.

Or, dans certains cas, en particulier lorsque le film de cuivre est déposé su TiN, Ta ou TaN, comme le demande la technologie, même si le film de cuivre ne contient qu'une quantité très faible de fluor, ce fluor diffuse et se trouve concentré à l'interface entre le cuivre et la barrière.

Ce phénomène a été décrit notamment par K. Weiss, S. Riedel, S. E. Schultz, T. Gessner, *AMC 1998, MRS Proceedings page 171.*

Il a pour conséquence :

1) une rupture dans la conductivité électrique entre le transistor de base et le film de cuivre qui augmente globalement la résistivité du contact, en raison du caractère isolant du film riche en fluor ;

2) une adhésion insuffisante du film de cuivre sur le film barrière.

Les composés décrits dans le document WO 98/40387 apportaient une première réponse à ce problème.

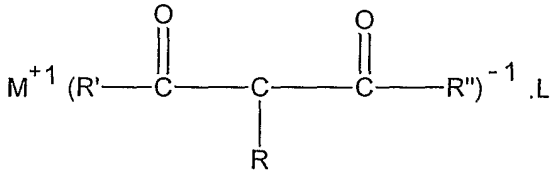
Toutefois, il subsiste le besoin d'un complexe de cuivre (I) ou d'argent (I) pour la fabrication reproductible de circuits électroniques à base de films minces de cuivre ou d'argent permettant le remplissage de lignes et interconnexions verticales sans défaut et avec une faible résistivité et une bonne stabilité thermique à long terme.

En particulier, il subsiste le besoin d'un précurseur qui soit complètement exempt d'atomes de fluor, tout en étant volatil et suffisamment stable pour être industriellement exploité.

Enfin, ce précurseur doit se décomposer thermiquement suivant la réaction de dismutation donnée précédemment pour assurer une grande pureté au film métallique déposé.

La Demanderesse a mis au point de nouveaux composés, qui sont des complexes de cuivre (I) ou d'argent (I), dépourvus de fluor, précurseurs du cuivre ou de l'argent dans le procédé de dépôt métallique en phase gazeuse, ces composés remédiant aux inconvénients de l'art antérieur.

Les composés selon l'Invention sont caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule (I) ci-dessous :



(I)

dans laquelle

- M représente un atome de cuivre ou un atome d'argent ;
- R' et R", identiques ou différents représentent un groupement choisi parmi : un alkyle en C_1-C_8 ; un groupement –OR'", dans lequel R'" représente un alkyle en C_1-C_8 ;
- R représente un groupement choisi parmi : un groupement –OR"", dans lequel R"" représente un alkyle en C_1-C_8 ; un groupement nitro : NO_2 ; une

fonction aldéhyde : -CHO ; une fonction ester –COOR$^{''''}$, dans laquelle R$^{''''}$ représente un groupement alkyle en C_1-C_8 ;

- L représente le ligand de stabilisation de ce complexe.

L peut être choisi parmi les ligands utilisés dans l'art antérieur comme stabilisateurs des complexes de cuivre (I), notamment les ligands décrits dans les documents déjà cités ci-dessus.

Parmi les ligands utilisables dans la présente Invention, on peut citer :

a- le monoxyde de carbone,

b- les ligands hydrocarbonés insaturés comportant au moins une insaturation non aromatique, et notamment parmi ces derniers : l'éthylène, l'acétylène, le 1-octène, l'isobutylène, le 1,5-cyclooctadiène, le stilbène, le diphénylacétylène, le styrène, le cyclooctène, le 1,5,9-cyclododécatriène, le 1,3-hexadiène, l'isopropylacétylène, le 1-décène, le 2,5-bicycloheptadiène, le 1-octadécène, le cyclopentène, l'octaline, le méthylène cyclohexane, le diphénylfulvène, le 1-octadécyne, le benzylcinnamate, le benzal acétophénone, l'acrylonitrile, l'anhydride maléique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide acrylique, le méthacrylate de méthyle, le maléate de diéthyle, le méthyl-1,5-cyclooctadiène, le diméthyl-1,5-cyclooctadiène, le méthylcyclooctène, le cycloocta tétraène, le norborène, le norboradiène, le tricyclo [5.2.1.0]-déca-2,6-diène, le 1,4-cyclohexadiène, le [4,3,0]bicyclo-nona-3,7-diène ;

c- les isonitriles tels que notamment le méhyl isocyanide, le butyl isocyanide, le cyclohexyl isocyanide, le phényl éthyl isocyanide, le phényl isocyanide ;

d- les phosphines, tels que par exemple la tri-méthyl phosphine, la tri-éthyl phosphine,

e- les composés répondant à la formule (II) ci-dessous :

$$(R^1)(R^2)C = C(R^3)Si(R^4)(R^5)(R^6)$$

dans laquelle

- R^1 représente l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C_1-C_8, ou un groupement $SiR^4R^5R^6$.
- R^2 et R^3, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C_1-C_8,
- R^4, R^5 et R^6, identiques ou différents, représentent un groupement phényle ou alkyle en C_1-C_8 ;

f- les composés répondant à la formule (III) ci-dessous :

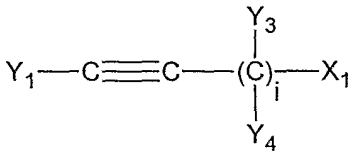
$$R^7—C\equiv C—Si(R^8)(R^9)(R^{10})$$

(III)

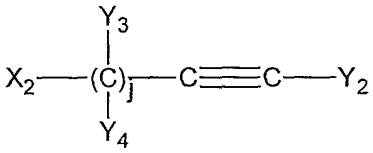
dans laquelle

- R^7 représente un groupement alkyle en C_1-C_8, phényle, ou $Si(R^8)(R^9)(R^{10})$;
- R^8, R^9, R^{10}, identiques ou différents, représentent un groupement alkyle en C_1-C_8 ou phényle ;

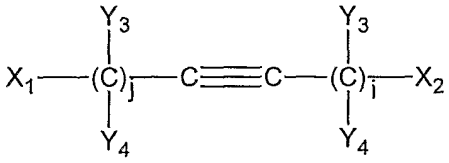
g- les composés répondant à l'une des formules (IV), (V) et (VI) ci-dessous :



(IV)



(V)



(VI)

dans lesquelles Y_1, Y_2, Y_3 et Y_4, identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1-C_8, un groupe $-Si(R_5)_3$ où R_5 est un alkyle en C_1-C_8, i et j représentent un entier choisi parmi 0, 1, 2, 3, et X_1 et X_2, identiques ou différents, représentent un groupement attracteur d'électrons tels que notamment un alcényle en C_1-C_8 ; des exemples de produits répondant aux formules (IV), (V) et (VI) sont illustrés dans la Demande Internationale WO 98/40387.

Au sens de la présente Invention, le terme alkyle désigne les radicaux hydrocarbonés linéaires, ramifiés ou cycliques. Il est entendu notamment que deux radicaux alkyle d'une même molécule peuvent être joints pour former une molécule cyclique.

Les molécules préférées de la présente Invention sont celles répondant à la formule (I) pour lesquelles une ou plusieurs des conditions ci-dessous sont remplies :

- M représente l'atome de cuivre
- R' ou R" représentent un groupement choisi parmi CH_3 et C_2H_5,
- R représente un groupement choisi parmi NO_2 et OCH_3,
- L représente un ligand choisi parmi le 1,5--cyclooctadiène et le bis(triméthylsilyl)acétylène.

Les composés de la présente Invention peuvent être préparés par un procédé déjà décrit dans l'art antérieur : P. Doppelt, T. H. Baum, L. Richard, *Inorg. Chem.* **35**, 1286, 1996.

L'Invention a également pour objet un procédé pour le dépôt chimique en phase gazeuse d'un métal choisi parmi le cuivre et l'argent sur un support. Le support peut être constitué par un matériau choisi notamment parmi Si, AsGa, InP, SiC, SiGe. La couche de cuivre peut être déposée sur ledit support comme première couche ou comme $n^{ième}$ couche de métallisation pour les dispositifs électroniques nécessitant plusieurs niveaux de métallisation, n étant un entier supérieur ou égal à 2. Le support peut être constitué par l'un des matériaux précités pris tel quel, ou bien par l'un de ces matériaux portant une ou plusieurs couches intermédiaires. A titre d'exemple de couches intermédiaires, on peut citer les couches de diffusion constituées par au moins un matériau choisi par exemple parmi TiN, TiSiN, Ta, TaN, TaSiN, WN, WSiN. Le procédé selon l'Invention consiste à appliquer un procédé de dépôt chimique en phase gazeuse, ou CVD, déjà connu de l'art antérieur aux composés précurseurs de cuivre et d'argent décrits ci-dessus.

Ce procédé permet notamment de faire un dépôt sélectif du métal choisi sur la surface électriquement conductrice du support tout en évitant de le déposer sur les portions isolantes de ce même support, telles que par exemple les portions en dioxyde de silicone des supports de circuits intégrés.

Avantageusement, ce procédé est mis en œuvre à une température allant de 120 à 300°C.

Selon le cas, le composé selon l'Invention est utilisé pur lorsque ce composé est un liquide à température ambiante, ou en solution si ce composé est solide à température ambiante.

Les composés solides sont avantageusement dissous dans un solvant hydrocarboné, notamment dans un solvant hydrocarboné cyclique tel que par exemple le cyclohexane ou le tétrahydrofuranne ou des solvants aromatiques comme le toluène, le

xylène ou le mésitylène. Les composés selon l'Invention peuvent être utilisés dans un équipement standard pour CVD tel qu'utilisé couramment dans l'industrie électronique. Ils présentent l'avantage de ne pas relarguer de composés nocifs susceptibles d'endommager un substrat pour circuit intégré ou de diminuer sa sélectivité.

Lors de la mise en œuvre du procédé de dépôt de couches de cuivre ou d'argent sur un support, la composition contenant le précurseur de métal est envoyée dans un dispositif de vaporisation par l'intermédiaire duquel elle est introduite dans le réacteur qui contient le support sur lequel la couche de cuivre ou d'argent doit être déposée. Avant son arrivée dans le dispositif de vaporisation, la composition est généralement maintenue dans un réservoir à température ambiante. La vaporisation de la composition de précurseur peut être effectuée à l'aide de divers dispositifs connus de l'homme de métier. A titre d'exemple préféré, on peut citer le dispositif décrit dans le document T. Y. Chen, J. Vaissermann, E. Ruiz, J. P. Sénateur, P. Doppelt, *Chem. Mat.* 2001, **13,** 3993. Ledit dispositif commercialisé par la société Jipelec sous le nom de « TriJet Liquid Precursor Delivery and Evaporation System» comprend trois parties principales : le réservoir, un injecteur et un évaporateur. La solution de complexe de cuivre (I) qui est située dans le réservoir maintenue à une pression de 1 bar, est propulsée grâce à l'injecteur par différence de pression dans l'évaporateur qui est maintenu sous vide. Le débit d'injection est contrôlé par une micro-électrovanne commandée par un ordinateur. L'évaporateur ainsi que le reste du montage qui consiste principalement en une chambre de réaction pour un seul support, sont maintenus à la même température.

L'épaisseur de cuivre qui se dépose sur le support dépend de la concentration de la composition de précurseur, du débit de cette composition lors du passage dans le dispositif de vaporisation, de la durée de la vaporisation, des températures respectives dans le réacteur et sur le support. De manière générale, on utilise des compositions moins concentrées et/ou des débits plus faibles pour l'obtention de couches fines, et des compositions plus concentrées et/ou des débits plus élevés pour l'obtention de couches épaisses. Par couche fine, on entend généralement une couche ayant une épaisseur inférieure à ou égale à 50 nm, dite couche de nucléation. Par couche épaisse, on entend généralement une couche ayant une épaisseur entre 50 nm et 1 µm. Le procédé selon l'Invention permet de réaliser à partir de précurseurs des métaux sous forme oxydée (+1) les interconnexions et métallisation de circuits intégrés d'une épaisseur allant de 0,2 à 500 nm, préférentiellement de 0,2 à 50 nm.

L'utilisation des compositions selon l'invention pour l'élaboration de couches de cuivre par CVD permet d'obtenir des couches de cuivre de bonne qualité ayant une bonne adhérence au support sur lequel elles sont déposées.

PARTIE EXPERIMENTALE :

Abréviations utilisées :

acac : anion de l'acétylacétone.

COD : 1,5-cyclooctadiène.

BTMSA : bis-(triméthylsilyl)-acétylène.

EDTA : éthylènediaminetétracétique disodique.

GCMS : Gas Chromatography Mass Spectroscopy

3-NO_2-acac : anion de la 3-nitro-acétylacétone

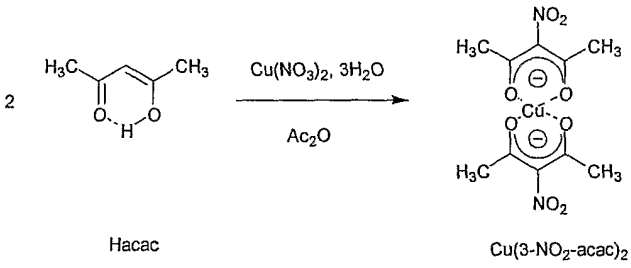
3-MeO-acac : anion de la 3-MeO-acétylacétone

I- Synthèses des β-dicétones non fluorées

I-1. Synthèse de la 3-NO_2-acac :

La synthèse de NO_2-acac se déroule en deux étapes comme décrit dans la littérature par Z. Yoshida, H. Ogoshi and T. Tokumitsu, *Tetrahedron*, 1970, **26**, 5691. La première étape consiste à former le complexe de cuivre (II) : bis-(3-nitro-2,4-pentanediono)-cuivre (II) ($Cu(NO_2\text{-}acac)_2$), la deuxième à isoler la β-dicétone par décomplexation en utilisant de l'EDTA.

a- Synthèse du $Cu(NO_2\text{-}acac)_2$:



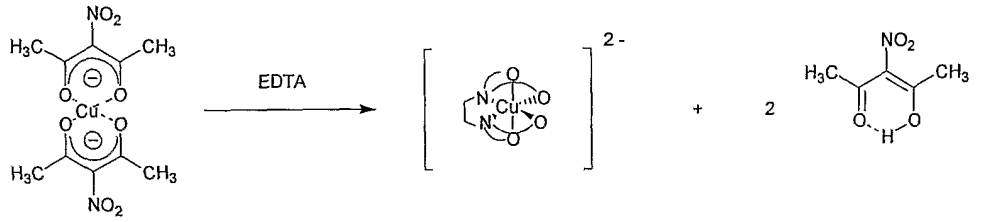
Hacac $Cu(3\text{-}NO_2\text{-}acac)_2$

Dans un ballon, on introduit 50 ml d'anhydride acétique et 10ml (0.09 mol) d'acétylacétone. Sous agitation et à 0°C (bain eau/glace), on ajoute alors 7,89g (33 mmol) de nitrate de sodium trihydraté (en plusieurs fractions car la réaction est exothermique). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant deux heures à 0°C puis dix-huit heures à température ambiante.

La solution de couleur verte est ensuite traitée avec une solution acétate de sodium/eau glacée (environ 100 ml) qui donne un précipité vert en suspension qui est filtré sur Büchner puis séché sous P_2O_5. Le rendement est de 42%.

Point de fusion : 240°C (déc.). IR (cm^{-1}) : 1586 (γ C=O), 1525 (γ_{as} NO_2), 1336 ($\gamma_s NO_2$). Sublimation à T = 100°C sous P = 4.10^{-2} mbar.

b- Synthèse de la 3-NO_2-acac :



$Cu(3\text{-}NO_2\text{-}acac)_2$ CU(EDTA) H(3-NO_2-acac)

M = 145g.mol^{-1}

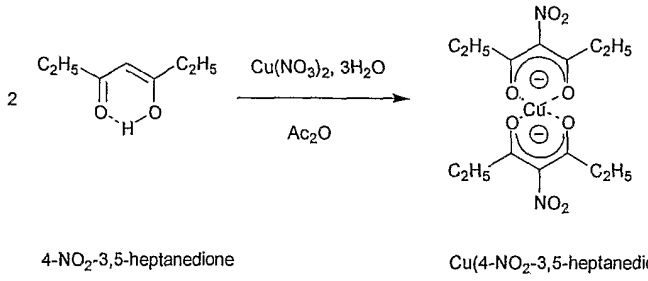
Dans un ballon de 500 mL, on introduit 9,3g (22.8 mmol) de Cu(NO_2-acac)$_2$ en suspension dans 120 ml de dichlorométhane. On ajoute 120 ml d'eau et on obtient deux phases : la phase organique colorée (où se solubilise le complexe de cuivre (II)) et la phase aqueuse (où se forme le complexe cuivre/EDTA). On additionne de l'EDTA jusqu'à l'obtention d'une phase organique décolorée. La phase organique est séparée de la phase aqueuse par décantation et séchée sur MgSO4. La dicétone nitrée est obtenue par évaporation du solvant et purifiée par distillation sous pression réduite (P = 10-1 mbar, T = 45°C). Le rendement est de 77%.

GCMS : 1 pic à m/z = 145. RMN ($CDCl_3$, 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. Synthèse de la 4-NO_2-3,5-heptanedione :

a- Synthèse de la 4-Cu(NO_2-3.5-heptanedione)$_2$:

Le mode opératoire est identique à celui permettant la préparation de Cu(NO_2-acac)$_2$.



4-NO_2-3,5-heptanedione Cu(4-NO_2-3,5-heptanedione)$_2$

Le mélange réactionnel est constitué de :

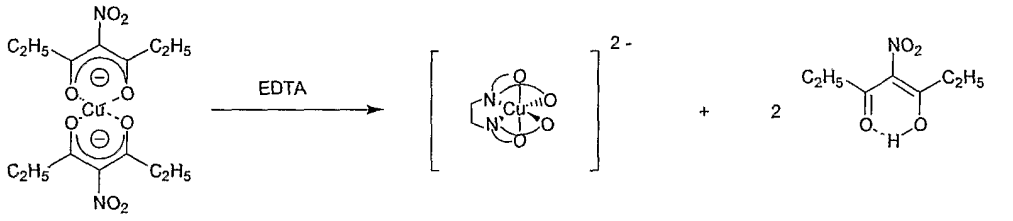
- 10 g (78 mmol) de 3.5-heptanedione dans 50 ml d'anhydride acétique.
- 6.91g (29 mmol) de nitrate de sodium trihydraté.

Le produit obtenu est un solide vert foncé. Le rendement brut est de 60-65%. Le composé peut être recristallisé dans un mélange hexane/méthanol (30 ml/10ml).

Point de fusion : 252°C. IR (cm^{-1}) : 1582 (γ C=O), 1523 (γ_{as} NO_2), 1343 (γ_s NO_2). Sublimation à T = 120°C sous P = 5.10^{-2} mbar.

b- préparation de la 4-NO_2-3,5-heptanedione :

Le mode opératoire est identique à celui de la préparation de la 3-NO_2-acac :



Cu(4-NO_2-3,5-heptanedione)$_2$ Cu(EDTA) 4-NO_2-3,5-heptanedione

M = 173g.mol^{-1}

Le mélange réactionnel est constitué de :

- 7,72 g (17.7 mmol) de Cu (NO_2-3,5-heptanedione)$_2$
- 100 ml de dichlorométhane et 100 ml d'eau.
- EDTA.

La dicétone est purifiée par distillation sous pression réduite (P = 10^{-1} mbar, T = 150°C). Le rendement est de 58%.

GCMS : 1 pic unique pour m/z = 173 . RMN ($CDCl_3$, T=297 K), ^1H δ(ppm) : 15.17 (s, 1H, -C-O-H...O=C-), 2.18 (q, 4H, J^3_{H-H} = 7.35 Hz, 2 -CH_2), 1.23 (t, 6H, J^3_{H-H} = 7.35 Hz, 2 -CH_3), ^{13}C δ(ppm) : 194.9 (s, -C=O), 135.3 (s, =C-NO_2), 29.9 (s, -CH_2-), 8.9 (s, -CH_3)

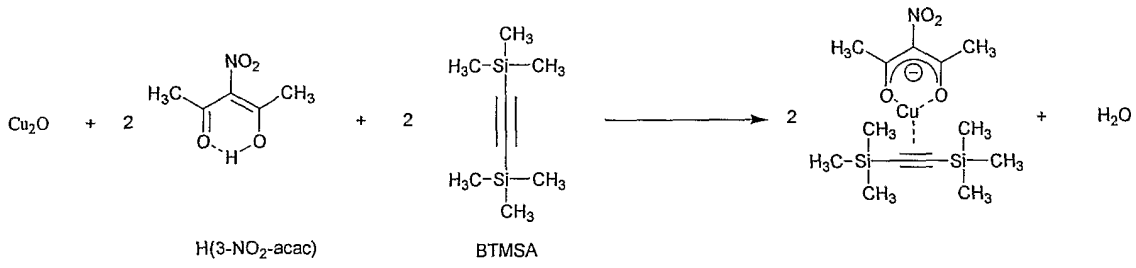
I-3. Synthèse de la 3-MeO-acac :

Nous avons suivi le mode opératoire de préparation de ce ligand qui a été décrit par R. M. Moriarty, R. K. Vaid, V. T. Ravikumar, B. K. Vaid and T. E. Hopkins, *Tetrahedron*, 1988, **44**, 1603.

II– Synthèse des complexes de cuivre (I)

Pour les complexes de cuivre (I) contenant le groupement NO_2- ou le groupement -OMe, nous avons choisi la synthèse utilisant la réaction de la β-dicétone sur l'oxyde de cuivre (I) en présence de base de Lewis comme décrit précédemment par P. Doppelt, T. H. Baum, *MRS Bulletin*, 1994, XIX(8), 41, car les β -dicétones correspondantes ont un caractère acide suffisant pour que la réaction se produise avec un bon rendement. Dans tous les cas il a fallu travailler sous atmosphère contrôlée (sous azote).

II-1. Préparation du (3-NO_2-acac)Cu(BTMSA) :



H(3-NO_2-acac) BTMSA

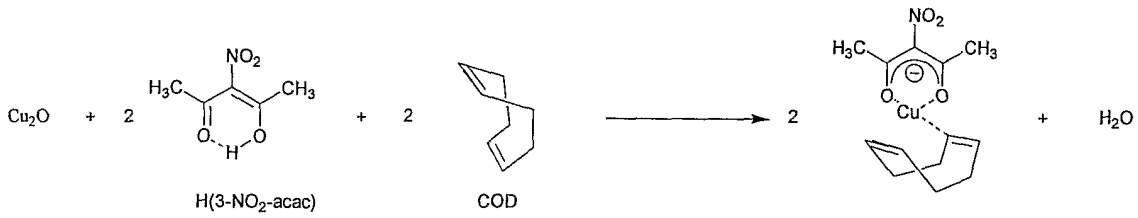
Dans un ballon de 100 mL, 1,03g (7.22 mmol) de Cu_2O et 1,6 ml (7 mmol) de BTMSA sont agités sous flux d'azote dans 20 ml de dichlorométhane. On ajoute goutte à goutte à la seringue 1g soit 6.9mmol de 3-NO_2-acac. Très rapidement, la solution prend une couleur jaune-vert . On laisse l'agitation sous N_2 pendant deux heures.

Après filtration sous azote, la solution est passée dans une colonne de silice (diamètre intérieur 3 cm, hauteur 4 cm). Après évaporation sous vide, on obtient un solide jaune. Ce complexe est assez stable à l'air mais doit être stocké sous azote. Le rendement est de 90%.

Point de fusion = 100°C. IR (cm^{-1}) : 1582 (γ C=O), 1511 (γ_{as} NO_2), 1349 (γ_s NO_2). RMN ($CDCl_3$, T=297 K) ^1H δ(ppm) : 2.26 (s, 6H, 2 -CH_3 de NO_2-acac), 0.31 (s, 18 H, 6 -CH_3 de BTMSA) ^{13}C δ(ppm) : 189.0 (s, -C=O), 139.0 (s, =C-NO_2), 27.6 (s, -CH_3 sur NO_2-acac), 0.0 (s, -CH_3 de BTMSA). Sublimation à T = 50°C - 60°C sous P = 5.10^{-2} mbar.

II-2. Préparation du (3-NO_2-acac)Cu(COD) :

On utilise le même mode opératoire que pour la préparation du (3-NO_2-acac)Cu(BTMSA)



H(3-NO_2-acac) COD

Le mélange réactionnel est constitué de :

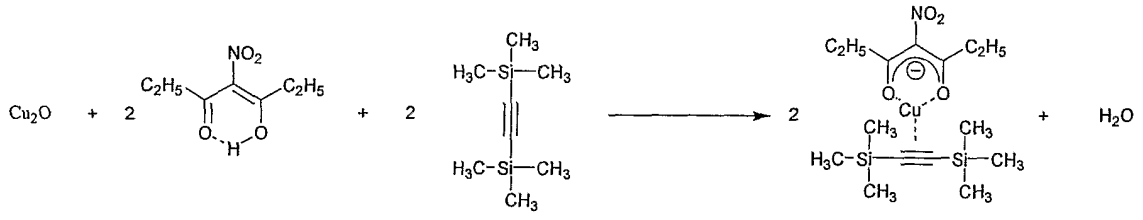
- 0,83g (5.79 mmol) de Cu_2O.
- 0,7 ml (5.64 mmol) de COD.
- 0,8g (5.52 mmol) de 3-NO_2-acac.
- 30 ml de CH_2Cl_2.

Le produit obtenu est un solide jaune. Le rendement est de 60%.

Point de fusion : 145°C (déc). RMN ($CDCl_3$, T=297 K) ^1H δ(ppm) : 5.46 (s, 4H, 2 -HC=CH- du COD), 2.43 (s, 8H, 4 -CH_2- du COD), 2.22 (s, 6H, 2 -CH_3 de NO_2-acac), ^{13}C δ(ppm) : 188.4 (s, -C=O), 138.5 (s, =C-NO_2), 114.7 (s, =CH-), 28.0 (s, -CH_2-), 24.9 (s, -CH_3). Sublimation à T = 60°C pour P = 2.10^{-1} mbar.

II-3. Préparation du (4-NO_2-3,5-heptanedionato)Cu(BTMSA) :

On utilise un mode opératoire identique à celui employé pour la préparation de (NO2-acac)Cu(BTMSA).:



4-NO_2-3,5-heptanedione BTMSA

Le mélange réactionnel est constitué de :

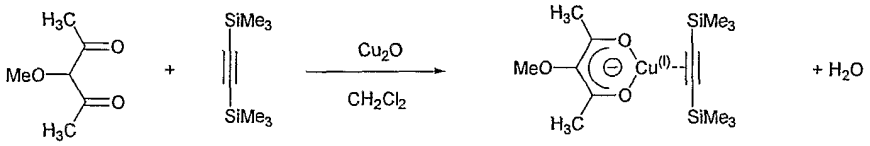
- 0,598g (4.18 mmol) de Cu_2O,
- 0,95 ml (4.08 mmol) de BTMSA,
- 0,69g (3.99 mmol) de NO_2-3,5-heptanedione,
- 20 ml de CH_2Cl_2.

Un solide jaune est obtenu avec un rendement de 81%. Sa stabilité est comparable à celle de (3-NO_2-acac)Cu(BTMSA).

Point de fusion : 90°C. IR (cm^{-1}) : 1587 (γ C=O), 1513 (γ_{as} NO_2), 1342 (γ_s NO_2). RMN ($CDCl_3$, T=297 K) ^1H δ(ppm) : 2.53 (q, 4H, J^3_{H-H} =7.35 Hz, 2 -CH_2- de dicétone), 1.12 (t, 6H, J^3_{H-H} =7.35 Hz, 2 -CH_3 de dicétone), 0.32 (s, 18H, 6 –CH_3 de BTMSA), ^{13}C δ(ppm) : 191.2 (s, -C=O), 138.7 (s, =C-NO_2), 31.5 (s, -CH_2), 10.0 (s, -CH_3 sur dicétone), 0.0 (s, -CH_3 sur BTMSA). Sublimation à T= 60°C sous P = 5.10^{-2} mbar.

Nous avons réussi à obtenir pour ce complexe des monocristaux qui ont été utilisés pour déterminer la structure du complexe par diffraction des rayons-X. Cette structure est représentée sur la figure 1. La structure est très proche de celle des complexes correspondants contenant du fluor et qui ont été décrits par P. Doppelt, T. H. Baum, *J. Organomet. Chem.* 1996, **517**, 53. Aucune interaction intermoléculaire susceptible de gêner la vaporisation du complexe n'a été mise en évidence.

II-4. Préparation du (3-MeO-acac)Cu(BTMSA) :



A une suspension de Cu_2O (1,03g, 7.22 mmol) dans 40 ml de dichlorométhane, on ajoute sous azote 1,6 ml (7 mmol) de BTMSA. Après 30 minutes, on ajoute goutte à goutte 915 mg (7 mmol) de 3-méthoxy-2,4-pentanedione. La solution devient rapidement jaune orange et est laissée sous agitation à température ambiante pendant 3 heures et filtrée à l'aide une canule en PTFE. Après évaporation du solvant, un résidu orange est obtenu. Ce solide est redissout dans un minimum de dichlorométhane et passé sur une colonne de silice (diamètre intérieur 3 cm, hauteur 4 cm). On obtient ainsi un solide blanc.

^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): 3.45 (s, 3H, O-CH_3), 2.05 (s, 6H, 2x C-CH3), 0.2 (s, 18 H, 6x Si-CH_3); IR (cm^{-1}): 1583 (C=O), 1921 (C≡C).

III. Dépôts CVD utilisant des solutions de (4-NO_2-3,5-heptanedionato)Cu(BTMSA)

Les complexes de cuivre décrits ici étant des solides, ils peuvent être utilisés purs dans un bulleur ou préférentiellement dissous dans un solvant neutre comme

le cyclohexane, le tétrahydrofuranne ou des solvants aromatiques comme le toluène, le xylène ou le mésitylène.

Le (4-NO_2-3,5-heptanedionato)Cu(BTMSA) a été testé :

La réaction de décomposition du complexe est la réaction de dismutation suivante :

2 (β-dicétonate)CuL (I) ⟶ Cu (0) + Cu(β-dicétonate)$_2$ (II) + 2 L

La réaction ne nécessite pas l'action d'un gaz réactif, les espèces formées Cu(β-dicétonate)$_2$ (II) et L sont volatiles et évacuées du système.

Nous avons utilisé une concentration assez élévée de 1g de complexe dans 10 g de cyclohexane. Des concentrations plus élevées peuvent être utilisées, le complexe étant très soluble dans la plupart des solvants organiques. Des concentrations plus faibles peuvent être utilisées si l'application est plutôt un film de cuivre comme couche de nucléation pour dépôt électrochimique comme indiqué plus haut.

De plus, pour augmenter la stabilité de la solution, 100 mg de BTMSA ont été ajoutés. Cette dernière étape n'est pas obligatoire et peut être annulée si le produit est suffisament stable.

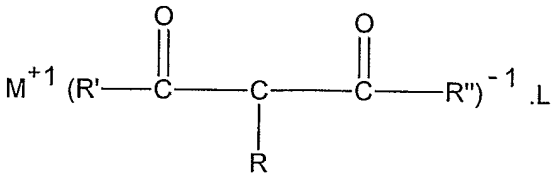
A l'aide de cette composition de (4-NO_2-3,5-heptanedionato)Cu(BTMSA), on a déposé un film de cuivre sur un support maintenu à 250°C et placé dans un réacteur à 100°C sous une pression de 5 Torr. La composition de (4-NO_2-3,5-heptanedionato)Cu(BTMSA) est envoyée dans un dispositif de vaporisation en même temps que de l'azote gazeux. Le débit de l'azote était de 100 sccm (standard cubic centimeter minute).

Dans un premier essai, le support était une plaquette de silicium qui a un diamètre de 4 pouces et qui est recouverte d'un film de TiN ayant une épaisseur de 200 nm, et le débit de composition de précurseur était de 0,4 ml/min. Dans un second essai, le support était une plaquette de silicium qui a un diamètre de 8 pouces et qui est recouverte d'un film de TiN ayant une épaisseur de 200 nm, et le débit de composition de précurseur était de 2,4 ml/min.

On a obtenu dans chaque cas un film de cuivre adhérent de bonne qualité avec une vitesse de croissance de 1 à 5 nm/min.

REVENDICATIONS

1) Composés caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule (I) ci-dessous :



(I)

dans laquelle

- M représente un atome de cuivre ou un atome d'argent ;
- R' et R", identiques ou différents représentent un groupement choisi parmi : un alkyle en C_1-C_8 ; un groupement –OR'", dans lequel R'" représente un alkyle en C_1-C_8 ;
- R représente un groupement choisi parmi : un groupement –OR"", dans lequel R"" représente un alkyle en C_1-C_8 ; un groupement nitro : NO_2 ; une fonction aldéhyde : -CHO ; une fonction ester –COOR"", dans laquelle R"" représente un groupement alkyle en C_1-C_8 ;
- L représente un ligand de stabilisation.

2) Composé selon la formule (I), caractérisé en ce que L est choisi parmi :

a- le monoxyde de carbone,

b- les ligands hydrocarbonés insaturés comportant au moins une insaturation non aromatique,

c- les isonitriles,

d- les phosphines,

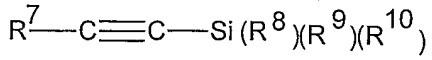
e- les composés répondant à la formule (II) ci-dessous :

$$(R^1)(R^2)C = C(R^3)Si(R^4)(R^5)(R^6)$$

dans laquelle

- R^1 représente l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C_1-C_8, ou un groupement $SiR^4R^5R^6$.
- R^2 et R^3, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C_1-C_8,
- R^4, R^5 et R^6, identiques ou différents, représentent un groupement phényle ou alkyle en C_1-C_8 ;

f- les composés répondant à la formule (III) ci-dessous :

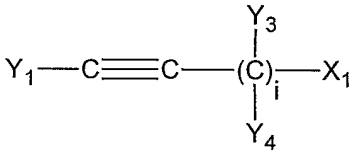


(III)

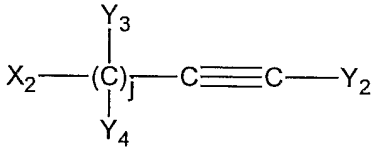
dans laquelle

- R^7 représente un groupement alkyle en C_1-C_8, phényle, ou $Si(R^8)(R^9)(R^{10})$;
- R^8, R^9, R^{10}, identiques ou différents, représentent un groupement alkyle en C_1-C_8 ou phényle ;

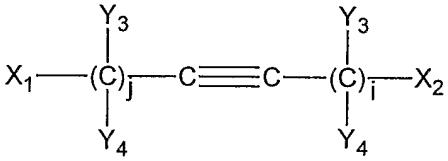
g- les composés répondant à l'une des formules (IV), (V) et (VI) ci-dessous :



(IV)



(V)



(VI)

dans lesquelles Y_1, Y_2, Y_3 et Y_4, identiques ou différents, sont choisis parmi un atome d'hydrogène, un alkyle en C_1-C_8, un groupe $-Si(R_5)_3$ où R_5 est un alkyle en C_1-C_8, i et j représentent un entier choisi parmi 0, 1, 2, 3, et X_1 et X_2, identiques ou différents, représentent un groupement attracteur d'électrons tels que notamment un alcényle en C_1-C_8 .

3) Composé selon la revendication 1 ou la revendication 2 caractérisé en ce que M représente l'atome de cuivre.

4) Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que R' ou R" représentent un groupement choisi parmi CH_3 et C_2H_5.

5) Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que R représente un groupement choisi parmi NO_2 et OCH_3.

6) Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que L représente un ligand choisi parmi le 1,5-cyclooctadiène et le bis(triméthylsilyl)acétylène.

7) Procédé pour le dépôt chimique en phase gazeuse d'un métal choisi parmi le cuivre et l'argent sur un support, ce procédé étant caractérisé en ce que l'on utilise un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 comme précurseur du cuivre ou de l'argent.

8) Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le support est constitué par un matériau choisi parmi Si, AsGa, InP, SiC, SiGe.

9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 8, caractérisé en ce que le support comporte une ou plusieurs couches intermédiaires constituées d'au moins un matériau choisi parmi TiN, TiSiN, Ta, TaN, TaSiN, WN, WSiN.

10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température allant de 120 à 300°C.

11) Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que le précurseur de cuivre ou d'argent est utilisé pur.

12) Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que le précurseur de cuivre ou d'argent est utilisé en solution dans un solvant.

13) Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12 pour le dépôt d'une couche de cuivre ou d'argent d'une épaisseur allant de 0,2 à 500 nm.

14) Utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12 pour la fabrication d'un circuit intégré.

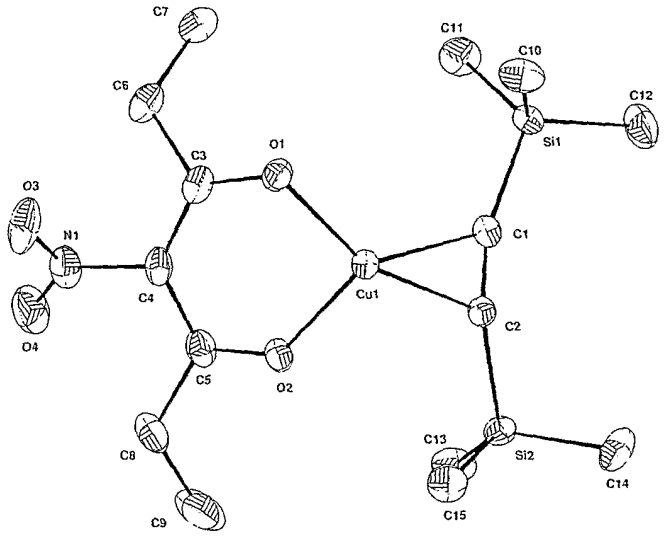


Figure 1 : structure moléculaire du complexe (4-NO_2-3,5-heptanedionato)Cu(BTMSA) obtenue par diffraction des rayons-x sur monocristal.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F1/00 C07F1/08 C07F1/10 C23C16/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07F C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 085 731 A (NORMAN, J.A.T. ET AL.) 4 February 1992 (1992-02-04) cited in the application the whole document -----	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
9 February 2004	17/02/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Rinkel, L

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02820

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5085731 A	04-02-1992	DE 69218478 D1	30-04-1997
		DE 69218478 T2	03-07-1997
		EP 0498269 A2	12-08-1992
		JP 5059551 A	09-03-1993
		JP 6049943 B	29-06-1994
		KR 9411709 B1	23-12-1994
		US 5187300 A	16-02-1993
		US 5144049 A	01-09-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 03/02820

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07F1/00 C07F1/08 C07F1/10 C23C16/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (systeme de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C07F C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 085 731 A (NORMAN, J.A.T. ET AL.) 4 février 1992 (1992-02-04) cité dans la demande le document en entier	1-14

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
9 février 2004	17/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Rinkel, L

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 03/02820

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5085731 A	04-02-1992	DE 69218478 D1	30-04-1997
		DE 69218478 T2	03-07-1997
		EP 0498269 A2	12-08-1992
		JP 5059551 A	09-03-1993
		JP 6049943 B	29-06-1994
		KR 9411709 B1	23-12-1994
		US 5187300 A	16-02-1993
		US 5144049 A	01-09-1992