

石油暨石油科技產業科技學術合作

八十九年度期末報告

先進型無機薄膜與奈米微粒材料的製作

子計畫一

新型鈦金屬器相沈積前驅物與相關薄膜與奈米微粒
的製備

計畫編號：NSC 89-CPC-7-007-004

執行期間：89年07月01日至90年06月30日

委託單位：中國石油有限公司

子計畫主持人：季 昀

執行單位：國立清華大學化學系

中華民國九十年六月三十日

目 錄

一、緒論	1
二、實驗部分	3
2.1 前驅物之合成	3
2.2 化合物(2)之配位化學實驗	6
2.3 化學氣相沉積實驗	9
三、結果與討論	13
3.1 結構性質	13
3.2 物理性質討論	29
3.3 利用化合物(1)進行薄膜成長行為之探討	32
四、結論	49

一、緒論

鈦(Ru)在現今半導體產業中，是一種令人非常感興趣的金屬，因為其氧化物二氧化鈦(RuO_2)，具備有一般金屬氧化物所沒有的特殊性質，也就是類似金屬的導電性，並且在熱力學上十分的穩定。

一般來說，在 IC 製程中，需要一種能導電，且在高溫下還能不受破壞，保持其功能的薄膜層。舉例來說，像 TiN 及 W 的薄膜，就可以用來當作擴散緩衝層(Diffusion barrier)，防止鋁及矽間相互擴散。但是這兩者有一個嚴重的問題，就是它們對氧非常地敏感。對導電材料來說，其電性若是會隨著環境而改變，那麼，在實際應用上就會出現很大的問題。

相較於前兩者，二氧化鈦是鈦最穩定的氧化物型態，其在超過 200 °C 的溫度下生成後，可耐酸鹼的侵蝕，在空氣下有近 800 °C 的熱穩定性，可用來防止矽及鋁擴散至 600 °C。另外，二氧化鈦與鈦金屬有相似的導電度(resistivity, $\rho_{\text{Ru}} = 6.7 \mu\Omega\text{-cm}$, $\rho_{\text{RuO}_2} = 46 \mu\Omega\text{-cm}$)，甚至於與其他半導體晶圓製作常使用的過渡金屬矽化物擴散緩衝層，如 TaSi_2 ($\rho_{\text{TaSi}_2} = 50 \mu\Omega\text{-cm}$) 的導電度亦非常相近。也因為如此，現階段，有許多的研究工作都投注在相關新式薄膜製程的開發。更有甚

者，在下個世代使用的高記憶體容量隨機存取記憶體元件（DRAM）組成架構裡，鈦金屬與二氧化鈦薄膜亦被廣泛地應用於隔絕矽基板與高介電常數材料 BST 或 PZT 材料之擴散緩衝層、與導電電極材料。

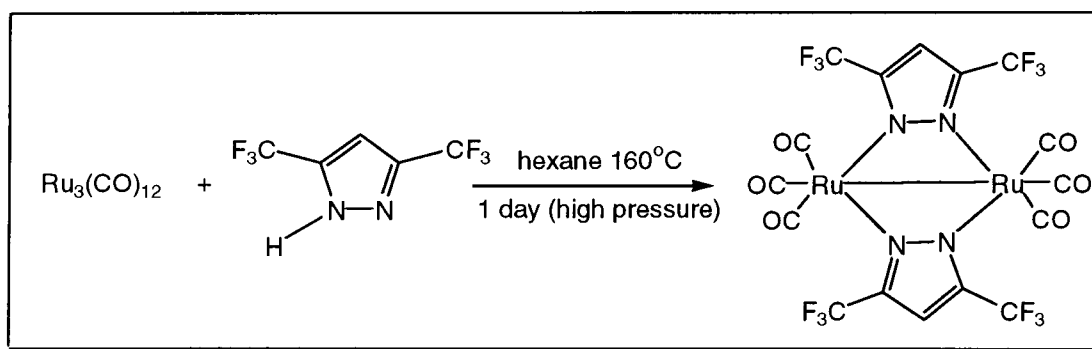
再者，雖然高純度的鈦金屬或二氧化鈦薄膜可藉由其他方法製備，但若須以低成本、高鍍膜效率、高薄膜品質為考慮原則，化學氣相沉積法則變成為獨一無二的選擇。

二、實驗部分

pz = pyrazole

2.1 前驅物之合成

2.1.1 $\text{Ru}_2(\text{CO})_6[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{pz}]_2$ (**1**) 的合成



取一當量 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (1g , 1.56 mmol) 與 3 當量的 $[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{pz}]$ (0.96g , 4.69mmol) 於高壓反應瓶中，加入 100ml hexane 為溶劑，反應溫度設定在 160°C ，令其在高壓下反應一天。冷卻後洩壓，可得鮮黃色澄清溶液。利用管柱層析法移除未反應之配位基，抽乾溶液可得黃色粉末，利用再結晶純化，可得產物 1.24g，產率 68 %。昇華條件： 70°C ，200 mtorr。

$\text{Ru}_2(\text{CO})_6[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{pz}]_2$ (**1**) 之光譜資料：

⊙ 質譜測定：MS (EI, ^{102}Ru) m/z 748 (M-CO^+)

⊙ ^1H 核磁共振光譜測定：(400 MHz , $\text{d}_1\text{-chloroform}$)

δ 6.789 (s , 2H)

⊙ ^{13}C 核磁共振光譜測定：(100 MHz , $\text{d}_1\text{-chloroform}$)

δ 197.9 (4C , CO) , δ 180.5 (2C , CO) , δ 143.5 (q , $^2J_{\text{CF}} = 40$ Hz , 4C , CN) , δ 119.8 (q , $^1J_{\text{CF}} = 267$ Hz , 4C , CF_3) , δ 107.3 (2C , CH)

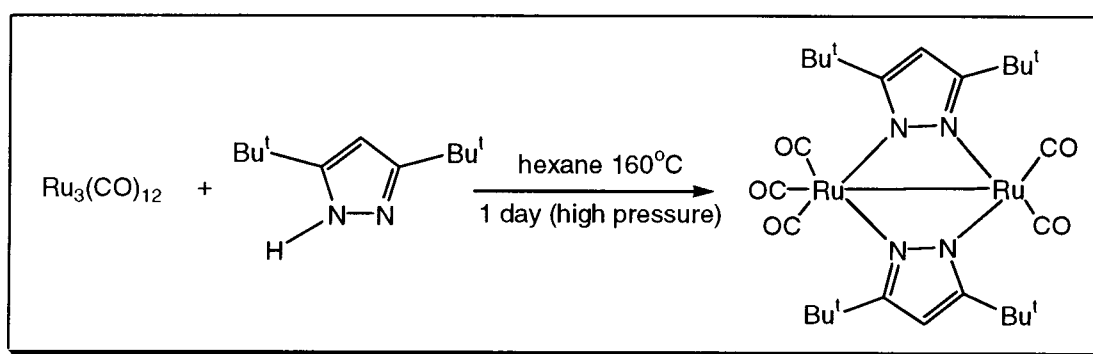
⊙ 元素分析(EA)：

理論值：N- 7.22 % ; C- 24.75 % ; H- 0.26 %

實際值：N- 7.67 % ; C- 25.00 % ; H- 0.38 %

⊙ IR：2113 (s) , 2090 (s) , 2053 (s) , 2032 (s)

2.1.2 $\text{Ru}_2(\text{CO})_5[3,5\text{-(Bu}^t)_2\text{pz}]_2$ (2)的合成



取一當量 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (1 g , 1.56 mmol)與 3 當量的 $[3,5\text{-(Bu}^t)_2\text{pz}]$

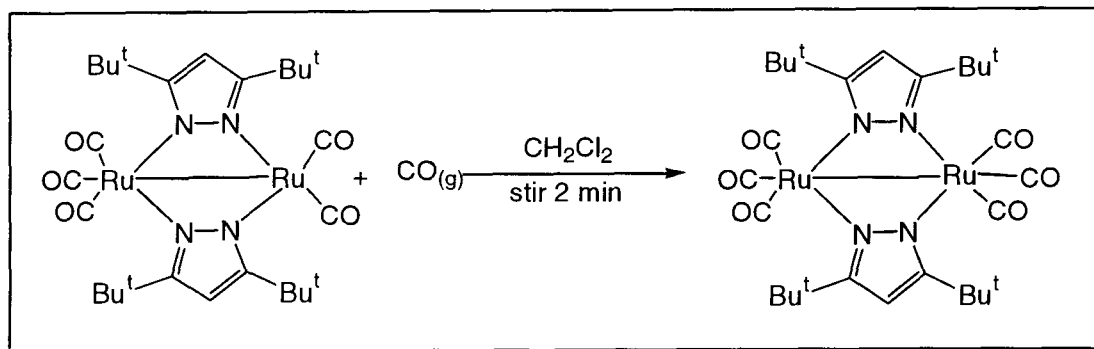
(0.85 g, 4.7 mmol) 於高壓反應瓶中，加入 100ml hexane 為溶劑，反應溫度設定在 160 °C，令其在高壓下反應一天。冷卻後洩壓，可得紅色澄清溶液。抽乾溶液可得紅色粉末，利用昇華移除未反應 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ，利用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{MeOH}$ 再結晶純化，可得產物 1.02 g，產率 65 %。昇華條件：110 °C，50 mtorr。

$\text{Ru}_2(\text{CO})_5[3,5\text{-(Bu}^t)_2\text{pz}]_2$ (**2**) 之光譜資料：

- ⊙ 質譜測定：MS (EI, ^{102}Ru) m/z 673 (M-CO)⁺
- ⊙ ^1H 核磁共振光譜測定：(400 MHz, d_1 -chloroform)
 δ 5.88 (s, 2H, CH), δ 1.40 (s, 9H, CH_3) δ 1.27 (s, 9H, CH_3)
- ⊙ ^{13}C 核磁共振光譜測定：(100 MHz, d_1 -chloroform)
 δ 202.6 (s, 2C, CO), δ 201.7 (s, 1C, CO), δ 200.7 (s, 1C, CO), δ 181.3 (s, 1C, CN), δ 161.0 (s, 4C, CN), δ 100.6 (s, 1C, CH), δ 32.1 (s, 6C, CH_3), δ 31.5 (s, 2C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), δ 31.0 (s, 6C, CH_3), δ 30.8 (s, 2C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
- ⊙ 元素分析(EA)：
理論值：N- 8.00 %；C- 46.28 %；H- 5.47 %
實際值：N- 7.93 %；C- 46.05 %；H- 5.46 %
- ⊙ IR：2093 (m)，2028 (m)，2011 (s)，1942 (m)

2.2 化合物(2)之配位化學實驗

2.2.1 $\text{Ru}_2(\text{CO})_6[3,5\text{-(Bu}^t)_2\text{pz}]_2$ (3) (通入 $\text{CO}_{(g)}$)



取化合物 (2) (100mg, 0.142mmol) 溶於 dichloromethane 中，通入一氧化碳氣體，令其攪拌兩分鐘，可觀察到溶液顏色由深紅色轉為淡黃色。在一氧化碳存在的環境下利用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{MeOH}$ 再結晶，可得淡黃色晶體 98mg，產率約為 95%。

$\text{Ru}_2(\text{CO})_6[3,5\text{-(Bu}^t)_2\text{pz}]_2$ (3) 之光譜資料：

◎ ^1H 核磁共振光譜測定：(400 MHz, $\text{d}_1\text{-chloroform}$)

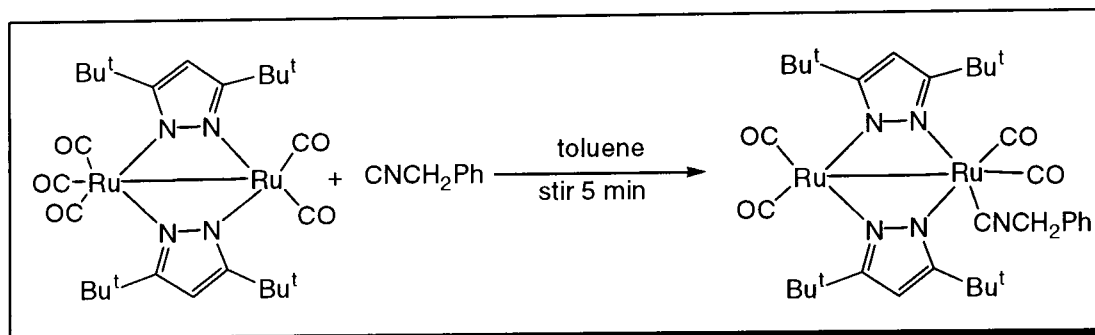
δ 5.86 (s, 2H, CH), δ 1.41 (s, 18H, CH_3)

◎ ^{13}C 核磁共振光譜測定：(100 MHz, $\text{d}_1\text{-chloroform}$)

δ 200.2 (s, 2C, CO), δ 186.5 (s, 2C, CO), δ 159.5 (s, 4C, CN), δ 102.3 (s, 1C, CH), δ 31.5 (s, 4C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), δ 31.2 (s, 12C, CH_3)

◎ IR : 2088 (m), 2054 (m), 2013 (s), 1994 (m)

2.2.2 $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CNCH}_2\text{Ph})[3,5\text{-(Bu}^t)_2\text{pz}]_2$ (4) (加入 CNCH_2Ph)



取一當量化合物(2) (57mg, 0.081 mmol)溶於 toluene 中，慢慢打入一當量 $\text{CNCH}_2(\text{Ph})$ (0.01mg, 0.085 mmol)，令其攪拌 5 分鐘，可觀察到溶液由深紅色轉為黃色，抽乾溶劑，利用色層分析法純化分離，可得到黃橘色產物，利用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{MeOH}$ 再結晶，可得橙色晶體 45 mg，產率約為 70%。

$\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CNCH}_2\text{Ph})[3,5\text{-(Bu}^t)_2\text{pz}]_2$ (4) 之光譜資料：

⊙ ^1H 核磁共振光譜測定：(400 MHz, $\text{d}_1\text{-chloroform}$)

δ 7.30 ~ 7.28 (m, 3H, C_6H_6), δ 6.93 ~ 6.91 (m, 3H, C_6H_6), δ 5.89 (s, 1H, $\text{CH}_{(\text{pz})}$), δ 5.80 (s, 1H, $\text{CH}_{(\text{pz})}$), δ 4.90 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 16.8 \text{ Hz}$, CH_2), δ 4.70 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 16.4 \text{ Hz}$, CH_2), δ 1.38 (s, 9H, CH_3), δ 1.32 (s, 9H, CH_3), δ 1.26 (s, 9H, CH_3), δ 1.23 (s, 9H, CH_3)

⊙ ^{13}C 核磁共振光譜測定：(100 MHz, $\text{d}_1\text{-chloroform}$)

δ 202.6 (s, 1C, CO), δ 201.7 (s, 1C, CO), δ 200.7 (s, 1C, CO), δ 181.3 (s, 1C, CO), δ 160.6 (s, 2C, CN_(pz)), δ 160.4 (s, 2C, CN_(pz)), δ 131.6 (s, 1C, C₆H₅), δ 129.0 (s, 2C, C₆H₅), δ 128.5 (s, 1C, C₆H₅), δ 126.7 (s, 2C, C₆H₅), δ 99.9 (s, 2C, CH), δ 48.5 (s, 1C, CH₂), δ 32.3 (s, 3C, CH₃), δ 32.2 (s, 3C, CH₃), δ 31.5 (s, 2C, C(CH₃)₃), δ 30.9 (s, 6C, CH₃), δ 30.7 (s, 2C, C(CH₃)₃)

⊙ IR : 2192 (w), 2041 (s), 1992 (s), 1979 (w), 1920 (m)

2.3 化學氣相沉積實驗

2.3.1 晶圓的清洗

所使用的晶圓為 P-type Si (100)晶圓，電阻值為 1.00 ~ 3.00 $\Omega\cdot\text{cm}$ 。晶圓的清洗採用 RCA 標準清洗方法，步驟如下：

1. 將切割好的矽晶片浸泡於 trichloroethylene 溶液中，超音波振盪 10 分鐘後，以去離子水沖洗 5 分鐘。
2. 在 85°C 下， $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_4\text{OH} = 4 : 1 : 1$ 混合溶液中煮 10 分鐘後，以去離子水沖洗 5 分鐘。
3. 繼續在 $\text{H}_2\text{O} : \text{HF} = 50 : 1$ 混合溶液中攪動 10 分鐘後，以去離子水沖洗 3 分鐘。
4. 在 85°C 下， $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HCl} = 4 : 1 : 1$ 混合溶液中煮 10 分鐘後，以去離子水沖洗 3 分鐘。
5. 最後在 $\text{H}_2\text{O} : \text{HF} = 50 : 1$ 混合溶液中攪動 10 分鐘後，以去離子水沖洗至少 6 分鐘。
6. 以氮氣槍將晶片表面吹乾，置於乾燥箱內。

使用前所有的矽基板以 2% 氫氟酸浸泡約 20 秒，用水沖洗過後，置入 120°C 烘爐中乾燥 10 分鐘。

2.3.2 玻璃的清洗

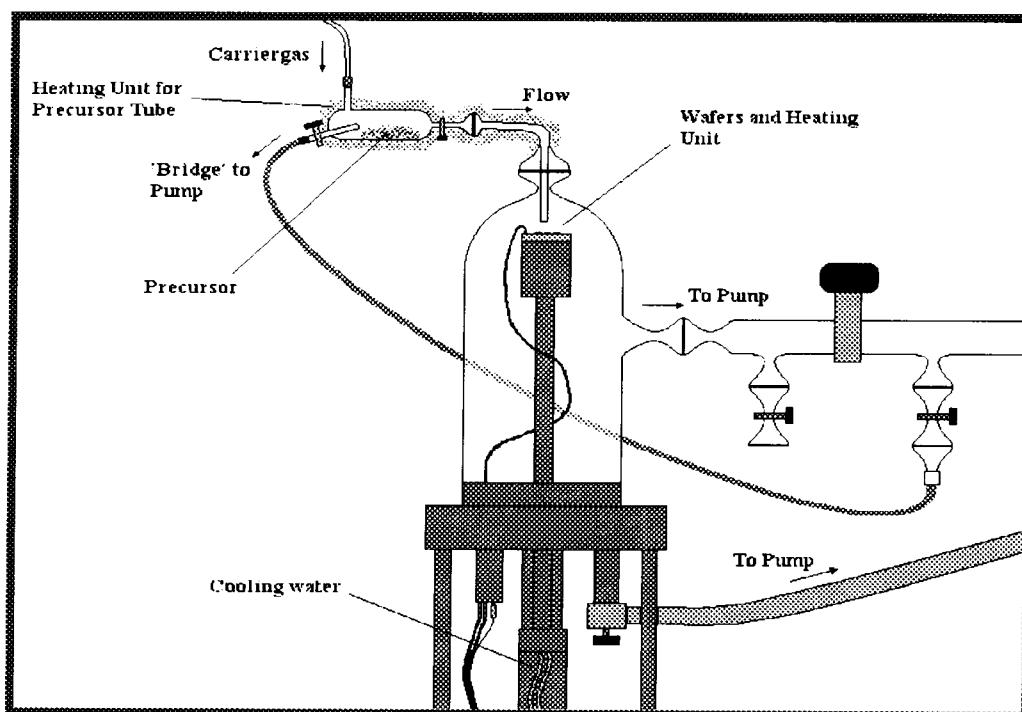
所使用的玻璃器具以及鍍膜用的玻璃片，皆為 pyrex 材質的玻璃，在鍍膜前皆需先清洗，其步驟如下：

1. 先用一般的家庭清潔劑清洗。
2. 再用一般的水沖洗。
3. 將玻璃泡入 $\text{H}_2\text{O} : \text{HF} = 4 : 1$ 溶液中十五分鐘。
4. 最後再用去離子水沖洗後，放入 120°C 烘爐中乾燥 10 分鐘。

2.3.3 化學氣相沉積實驗

本實驗裝置如下圖一所示。

先將洗滌乾淨的基板置於反應器之基座上，再接上樣品槽，此時將系統抽真空，然後開始加熱基板。等基板到達設定溫度後，開始加熱前驅物，並同時通入載流氣體，微調系統壓力。等前驅物到達設定溫度後，開始計算時間，進行薄膜之沉積。



圖(一)冷壁式化學氣相沉積反應器

表一、沉積條件

前驅物	$\text{Ru}_2(\text{CO})_6[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{pz}]_2$
基板溫度	300~450°C
前驅物溫度	80°C
載流氣體	H_2 5~15 sccm O_2 (or N_2) 10 sccm
系統壓力	1.5 torr
沉積時間	40 min

三、結果與討論

3.1 結構性質

3.1-1 Ru₂(CO)₆[3,5-(CF₃)₂pz]₂ (1)

Empirical formula	C ₁₄ H ₂ F ₁₂ N ₄ O ₅ Ru ₂
Formula weight	736.74
Temperature	294(K)
Wavelength	0.71073
Crystal system	Tetragonal
Space group	P-42(1)m
Unit cell dimensions	a = 11.9815(8) b = 11.9815(8) c = 8.2072(9)
Volume	1178.20(17) ₃
Z	2
Density (calculated)	2.076 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.409 mm ⁻¹
F(000)	700
Theta range for data collection	2.40 to 28.28
Index range	-8 ≤ h ≤ 15 , -15 ≤ k ≤ 15 , -10 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	7454
Independent reflection	1529 [R(int) = 0.0271]
Completeness to theta = 28.28	99.4 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ₂
Data / restraints / parameters	1529 / 0 / 98
Goodness-of-fit on F ₂	1.013
Final R indices [I > 2 sigma(I)]	R1=0.0150, wR2=0.0396
R indices (all data)	R1=0.0154, wR2=0.0399
Absolute structure parameter	0.11(3)
Extinction coefficient	0.0096(7)
Largest diff. Peak and hole	0.223 and -0.265 e.Å ⁻³

Bond lengths[Å] and angles[°] for compound(1)

N(1)-C(1)	1.3665(18)	N(1)-C(8)	1.3672(19)
N(2)-C(6)	1.3728(19)	N(2)-C(3)	1.3780(17)
C(1)-C(2)	1.403(2)	C(1)-C(10)	1.448(2)
C(2)-C(3)	1.403(2)	C(2)-C(11)	1.4966(19)
C(3)-C(4)	1.430(2)	C(4)-C(5)	1.360(2)
C(5)-C(6)	1.432(2)	C(6)-C(7)#1	1.403(2)
C(7)-C(8)	1.402(2)	C(7)-C(6)#1	1.403(2)
C(7)-C(17)	1.497(2)	C(8)-C(9)	1.453(2)
C(9)-C(10)	1.342(2)	C(11)-C(12)	1.386(2)
C(11)-C(16)	1.398(2)	C(12)-C(13)	1.386(2)
C(13)-C(14)	1.374(3)	C(14)-C(15)	1.382(3)
C(15)-C(16)	1.386(2)	C(17)-C(22)	1.387(2)
C(17)-C(18)	1.394(2)	C(18)-C(19)	1.384(3)
C(19)-C(20)	1.365(3)	C(20)-C(21)	1.372(4)
C(21)-C(22)	1.394(3)		
C(1)-N(1)-C(8)	106.17(12)	C(4)-C(5)-C(6)	108.01(14)
C(6)-N(2)-C(3)	109.73(12)	N(1)-C(1)-C(2)	126.97(13)
N(1)-C(1)-C(10)	110.03(13)	C(2)-C(1)-C(10)	123.00(13)
C(1)-C(2)-C(3)	125.33(13)	C(3)-C(2)-C(11)	116.91(13)
N(2)-C(3)-C(2)	126.27(13)	N(2)-C(3)-C(4)	106.91(13)
C(2)-C(3)-C(4)	126.69(14)	C(5)-C(4)-C(3)	108.22(13)
C(4)-C(5)-C(6)	108.01(14)	N(2)-C(6)-C(7)#1	126.78(13)
N(2)-C(6)-C(5)	107.11(12)	C(7)#1-C(6)-C(5)	125.99(14)
C(8)-C(7)-C(6)#1	125.01(14)	C(8)-C(7)-C(17)	118.46(13)
C(6)#1-C(7)-C(17)	116.52(13)	N(1)-C(8)-C(7)	125.95(13)
N(1)-C(8)-C(9)	109.96(13)	C(7)-C(8)-C(9)	124.09(14)
C(10)-C(9)-C(8)	106.75(13)	C(9)-C(10)-C(1)	107.07(13)
C(12)-C(11)-C(16)	118.47(14)	C(12)-C(11)-C(2)	121.62(13)
C(16)-C(11)-C(2)	119.89(13)	C(13)-C(12)-C(11)	120.67(15)
C(14)-C(13)-C(12)	120.39(16)	C(13)-C(14)-C(15)	119.91(15)
C(14)-C(15)-C(16)	119.96(15)	C(15)-C(16)-C(11)	120.60(15)
C(22)-C(17)-C(18)	118.35(15)	C(22)-C(17)-C(7)	121.66(15)
C(18)-C(17)-C(7)	119.98(14)	C(19)-C(18)-C(17)	120.09(19)
C(20)-C(19)-C(18)	121.3(2)	C(19)-C(20)-C(21)	119.37(18)
C(20)-C(21)-C(22)	120.40(19)	C(17)-C(22)-C(21)	120.50(19)