公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：96119873

※ 申請日期：96.06.01　　※IPC 分類：C07C 16/30 (2006.01)
C07F 7/21 (2006.01)
C07F 7/30 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

形成介電膜之方法、新穎前驅物及其在半導體製造上的用途
METHOD OF FORMING DIELECTRIC FILMS, NEW PRECURSORS AND THEIR USE IN THE SEMI-CONDUCTOR MANUFACTURING

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

液態空氣喬治斯克勞帝方法研究開發股份有限公司
L'AIR LIQUIDE- SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE

代表人：（中文/英文）

提瑞 蘇奧爾 / SUEUR, THIERRY

住居所或營業所地址：（中文/英文）

法國 75007 巴黎市凱道賽 75 號

75, Quai d'Orsay, 75007 Paris, FRANCE

國　籍：（中文/英文）

法國 / FRANCE

三、發明人：（共 4 人）

姓　名：（中文/英文）

1.克里斯均 杜薩拉特 / DUSSARRAT, CHRISTIAN

2.尼可拉斯 布拉斯寇 / BLASCO, NICOLAS

3.奧德莉 嬪洽特 / PINCHART, AUDREY

4.克里斯多夫 拉巧德 / LACHAUD, CHRISTOPHE

國　籍：（中文/英文）

1.2.3.4.法國 / FRANCE

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，

其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

PCT、2006.06.02、PCT/EP2006/062893

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於將一含金屬之介電膜沈積於一基板上之方法，該介電膜包含式（I）化合物：

$(M^1_{1-a}\ M^2_a)\ O_b\ N_c$，　　（I）

其中 $0 \leq a < 1$，$0 < b \leq 3$，$0 \leq c \leq 1$，M^1 表示選自（Hf）、（Zr）及（Ti）之金屬，且 M^2 表示金屬原子；該方法包含下列步驟：

步驟 a）：提供一基板於一反應腔室中；

步驟 b）：蒸發含有 M^1 金屬之式（II）前驅物以形成第一氣相金屬源：

$(R^1_yOp)_x\ (R^2_tCp)_z\ M^1\ R'_{4-x-z}$　　（II）

其中 $0 \leq x \leq 3$，較佳 $x = 0$ 或 1，$0 \leq z \leq 3$，較佳 $z = 1$ 或 2，$1 \leq (x + z) \leq 4$，$0 \leq y \leq 7$，較佳 $y = 2$，$0 \leq t \leq 5$，較佳 $t = 1$，（R^1_yOp）表示未經取代或經取代之戊二烯基配位基，（R^2_tCp）表示未經取代或經取代之環戊二烯基（Cp）配位基；

步驟 c）：將該第一氣相金屬源引入反應腔室中，以促使其與該基板接觸，從而在該基板上產生包含如上文所定義之式（I）化合物的含金屬介電膜之沈積。本發明亦係關於式（II_1）化合物：

$(R^2_tCp)\ M^1\ [N\ (R^{39})\ (R^{40})]_3$　　（II_1），

其對應於如申請專利範圍第 1 項之式（II），其中 $x = 0$，$z = 1$ 且 R'表示基團 $N\ (R^{39})\ (R^{40})$。

六、英文發明摘要：

Method of deposition on a substrate, of a metal containing dielectric film comprising a compound of the formula (I):

$(M^1_{1-a}\ M^2_a)\ O_b\ N_c$, (I)

wherein $0 \leq a < 1$, $0 < b \leq 3$, $0 \leq c \leq 1$, M^1 represents a metal selected from (Hf), (Zr) and (Ti); and M^2 represents a metal atom atoms, which comprises the following steps:

- A step a) of providing a substrate into a reaction chamber;

- A step b) of vaporizing a M^1 metal containing precursor of the formula (II):

$(R^1_yOp)_x\ (R^2_tCp)_z\ M^1\ R'_{4-x-z}$ (II)

wherein $0 \leq x \leq 3$, preferably $x = 0$ or 1, $0 \leq z \leq 3$, preferably $z = 1$ or 2, $1 \leq (x + z) \leq 4$, $0 \leq y \leq 7$, preferably $y = 2$ $0 \leq t \leq 5$, preferably $t = 1$, (R^1_yOp) represents a pentadienyl ligand, which is either unsubstituted or substituted; (R^2_tCp) represents a cyclopentadienyl (Cp) ligand, which is either unsubstituted or substituted, to form a first gas phase metal source;

- A step c) of introducing the first gas phase metal source in the reaction chamber, in order to provoke their contact with said substrate, to generate the deposition of a metal containing dielectric film comprising a compound of

the formula (I) as hereinbefore defined, on said substrate. Compound the formula (II_1):

$$(R^2{}_tCp)\ M^1\ [N(R^{39})\ (R^{40})]_3 \qquad (II_1)$$

corresponding to the formula (II) as hereinabove defined in Claim 1, wherein x = 0, z = 1 and R' represents the group N (R^{39}) (R^{40}).

>>8

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

$$(M^1_{1-a}\, M^2_a)\, O_b\, N_c, \qquad (I)$$

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種形成諸如鉿或鋯之氧化物或氮氧化物的高k介電膜之方法及其用於製造半導體之用途。

【先前技術】

隨著未來產生之半導體裝置的臨界尺寸減小，需要引入新材料，尤其是具有高介電常數之新穎材料。在CMOS架構中，需要高k介電體以替換達到其物理極限之SiO_2，該等介電體通常具有約1 nm之SiO_2等效厚度。

類似地，在RAM應用之金屬-絕緣體-金屬架構中亦需要高k介電體。多種金屬組合物已被認為滿足材料需求（介電常數、漏電流、結晶溫度、電荷收集）及整合需求（界面處之熱穩定性、乾式蝕刻可行性...）。

最有希望之材料為基於第IV族之材料，諸如HfO_2、$HfSiO_4$、ZrO_2、$ZrSiO_4$、$HfZrO_4$、$HfLnO_x$（Ln係選自由釔、釓及稀土元素所組成之群組）及更通常HfMOx及ZrMOx，M為選自第II族、第IIIa族及第IIIb族之元素或過渡金屬。此外，第IV族金屬組合物亦可考慮用於電極及/或Cu擴散障壁應用，諸如用於中間能隙金屬閘極之TiN及用於MIM電極之HfN、ZrN、HfSi、ZrSi、HfSiN、ZrSiN、TiSiN。

使得能夠沈積具有合理產量及可接受純度之該等薄膜之主要工業選擇為氣相沈積技術，諸如MOCVD（金屬-有機化學氣相沈積）或ALD（原子層沈積）。該等沈積方法需要必須滿足適當工業用途之極端需求之金屬前驅物。該

等方法需要金屬-有機物或金屬-鹵化物前驅物。多種鉿及鋯之金屬-有機化合物已被視為能夠實現此類沈積之前驅物。

諸如 $HfCl_4$、$ZrCl_4$ 之鹵化物為最常見 Hf/Zr 前驅物且已得到廣泛描述。Kim 等人揭示了 $HfCl_4$ 在以 ALD 使 HfO_2 沈積上之用途（Kim 等人，Electrochem Soc Proceedings 2005-05， 397，2005）。然而，沈積過程中所產生諸如 HCl 或 Cl_2 之一些副產物可引起會對最終特性有害之表面/界面粗糙度。視所用氧源而定，其他可能的副產物亦可能有害。舉例而言，已偵測出根據 QMS 經由 OCl 片段產生之 OCl_2 為 $HfCl_4$ 與 O_3 之間反應之副產物。此外，在高 k 氧化物之情形下，Cl 或 F 雜質對最終電學特性極其有害。

Triyoso 等人及 Chang 等人分別研究了 $Hf(OtBu)_4$ 用於 HfO_2 MOCVD 及 ALD 之用途[Triyoso 等人；J. Electrochem. Soc.，152 (3)，G203-G209 (2005)；Chang 等人; Electrochem. Solid. State Let.，7 (6), F42-F44 (2004)]。Williams 等人已評估了用於 HfO_2 MOCVD 之 $Hf(mmp)_4$ 及 $Hf(OtBu)_2(mmp)_2$。在 WO2003035926 中，Jones 等人揭示了經供體官能化烷氧基配位基（1-甲氧基-2-甲基-丙醇酸鹽[$OCMe_2CH_2OMe$, mmp]）改良之固體 Ti、Hf、Zr 及 La 前驅物，該烷氧基配位基有助於抑制 Zr 及 Hf 醇鹽化合物之寡聚化且增加其對抗濕氣之穩定性。然而，如 Potter 等人所建議，所有彼等醇鹽前驅物均具有無法在 ALD 方法中實現自我限制型沈積之缺點（R. J. Potter, P. R. Chalker, T. D.

Manning, H. C. Aspinall, Y. F. Loo, A. C. Jones, L. M. Smith, G. W. Critchlow, M. Schumacher, Chem. Vap. Deposition, 2005, 11, N° 3, 159-167）。

文獻中已廣泛揭示諸如 Hf $(NEtMe)_4$、Hf $(NMe_2)_4$、Hf $(NEt_2)_4$ 之烷基醯胺前驅物[Senzaki 等人, J. Vac. Sci. Technol. A 22 (4), 2004 年 7 月/8 月；Haussmann 等人, Chem. Mater. 2002, 14, 4350-4353；Kawahara 等人, J. Appl. Phys., 第 43 卷, N°7A, 2004, 第 4129-4134 頁；Hideaki 等人, JP 2002-093804; Metzner 等人, US 6,858,547; Dip 等人, US 2005/0056219 A1]。第 IV 族烷基醯胺對 ALD 及 MOCVD 方法均適合。此外，一些烷基醯胺在室溫下為液體（Hf $(NEt_2)_4$ 及 Hf $(NEtMe)_4$）且具有足夠揮發性，且其允許在低溫下發生自我限制型 ALD 以用於受限熱預算之程序。然而，第 IV 族烷基醯胺（尤其 Zr 化合物之烷基醯胺）亦具有多種缺陷，其中：其可能會在分布期間分解至導致進料管線或蒸發器可能堵塞之程度，其可能會在沈積期間產生顆粒，其可能會在深溝槽沈積過程期間產生非均一組合物，及其僅允許狹窄的自我限制型 ALD 溫度窗口，因此縮減程序窗口。詳言之，Zr $(NEtMe)_4$ 可在分布管線中分解且在常用分布溫度 170℃以上產生顆粒。Hf $(NEtMe)_4$ 更具熱穩定性，然而因熱分解而無法在 300℃以上提供自我限制型原子層沈積。

在 WO 2007/055088 中，Thenappan 等人揭示胍基鉿及鋯錯合物及其氣相沈積應用。Hf $(NEt_2)_2$ [$(NiPr\text{-}CNEt_2)_2$ 作

為實例給出。然而，胍基鉿及鋯通常為具有極其有限揮發性之固體。如熱解重量分析所例示，在無熱分解及後續顆粒產生之風險下，無法獲得氣相 $Hf(NEt_2)_2[(NiPr\text{-}CNEt_2)_2$。

Lehn 等人（Chem. Vap. Deposition, 2006, 12, 280-284）揭示肆（三甲基肼基）鋯[$Zr(NMeNMe_2)_4$]及鉿以及其用於低溫 CVD 之用途。該等例示化合物具有可接受之揮發性（據報導，在 0.06 托（Torr）、90℃下昇華），但其在室溫下為固體。

Carta 等人揭示雙(環戊二烯基)雙二甲基鉿[$HfCp_2Me_2$]（Carta 等人揭示於 Electrochem Soc Proceedings, 260, 2005-09, 2005 中），且多名作者（Codato 等人, Chem Vapor Deposition, 159, 5, 1995; Putkonen 等人, J Mater Chem, 3141, 11, 2001；Niinisto 等人, Langmuir, 7321, 21, 2005）提議將一類新穎 Zr 及 Hf 化合物用作鉿及鋯烷基醯胺之替代物：雙（環戊二烯基）雙二甲基鉿、雙（環戊二烯基）雙二甲基鋯，其允許 ALD 窗口高達 400℃之有效 ALD 沈積程序且在以 H_2O 作為共反應物之最適化條件下獲得具有小於 0.2% C 之薄膜。然而，$HfCp_2Me_2$ 及 $ZrCp_2Me_2$ 均具有在室溫下為固體產物之缺點（$HfCp_2Me_2$ 熔點為 57.5℃）。此使得 IC 製造者無法以工業方式使用彼等前驅物（即，使用非定域容器填充），且會帶來簡便性與製程方面的問題。

在 US 6,743,473 中，Parkhe 等人揭示將 $(Cp(R)_n)_x MH_{y-x}$ 用於製造金屬及/或金屬氮化物層之用途，其中 M 係選自鉭、釩、鈮及鉿，Cp 為環戊二烯基，R 為有機基團。僅揭

示環戊二烯基鉭及鈮化合物之實例。然而，並未揭示液體前驅物或熔點低於 50℃之前驅物。

Heys 等人近來已在 WO 2006/131751 A1 中提議液體雙（環戊二烯基）衍生物。然而，其亦呈現有限揮發性之缺點且亦可能存在可能會使所達成生長速率受到限制之大的位阻。

現今，需要提供液體或低熔點（< 50℃）第 IV 族前驅物化合物，且詳言之 Hf 及 Zr 化合物，其將同時允許適當分布（在分布溫度下之物理狀態、熱穩定性）、寬的自我限制型 ALD 窗口及藉由 ALD 或 MOCVD 來沈積純薄膜。

【發明內容】

根據本發明，已發現某些基於環戊二烯基或戊二烯基之第 IV 族金屬-有機前驅物適於藉由 ALD 或 MOCVD 方法來沈積含第 IV 族金屬之薄膜，且具有下列優勢：

- 其在室溫下為液體或具有低於 50℃之熔點；

- 其為熱穩定的，而能夠在無顆粒產生下適當的分布（氣相或直接液體注射）；

- 其為熱穩定的以允許寬的自我限制型 ALD 窗口；4) 允許藉由使用共反應物（選自由 H_2、NH_3、O_2、H_2O、O_3、SiH_4、Si_2H_6、Si_3H_8、TriDMAS、BDMAS、BDEAS、TDEAS、TDMAS、TEMAS、$(SiH_3)_3N$、$(SiH_3)_2O$、TMA 或含鋁前驅物、TBTDET、TAT-DMAE、PET、TBTDEN、PEN、含鑭系前驅物，諸如 Ln $(tmhd)_3$...所組成之群組）之一或其組合來沈積多種含第 IV 族金屬之薄膜，包括三級材料或

四級材料。

根據第一具體實例，本發明係關於一種將含至少一種金屬之介電膜沈積於基板上之方法，該介電膜包含式（I）化合物：

$$(M^1_{1-a} M^2_a) O_b N_c, \qquad (I)$$

其中：

$0 \leq a < 1$；

$0 < b \leq 3$，較佳 $1.5 \leq b \leq 2.5$；

$0 \leq c \leq 1$；

M^1 表示選自鉿（Hf）、鋯（Zr）及鈦（Ti）之金屬；且

M^2 表示選自下列各物之金屬原子：鎂（Mg）、鈣（Ca）、鋅（Zn）、硼（B）、鋁（A）、銦（In）、矽（Si）、鍺（Ge）、錫（Sn）、鉿（Hf）、鋯（Zr）、鈦（Ti）、釩（V）、鈮（Nb）、鉭（Ta）；及鑭系原子，更特定言之，鈧（Sc）、釔（Y）及鑭（La）及稀土金屬原子；

該方法包含下列步驟：

步驟 a）：提供基板於反應腔室中；

步驟 b）：蒸發含有至少一種 M^1 金屬之式（II）前驅物以形成第一氣相金屬源；

$$(R^1_y Op)_x (R^2_t Cp)_z M^1 R'_{4-x-z} \qquad (II)$$

其中：

M^1 係如上文所定義；

$0 \leq x \leq 3$，較佳 $x = 0$ 或 1；

$0 \leq z \leq 3$，較佳 $z = 1$ 或 2；

$1 \leq (x + z) \leq 4$；

$0 \leq y \leq 7$，較佳 $y = 2$；$0 \leq t \leq 5$，較佳 $t = 1$；

（R^1_yOp）表示未經取代或經一或多個 R^1 基團取代之戊二烯基（Op）配位基，y 表示該戊二烯基配位基上取代性 R^1 基團的數目；

（R^2_tCp）表示未經取代或經一或多個 R^2 基團取代之環戊二烯基（Cp）配位基，t 表示該環戊二烯基配位基上之取代性 R^1 基團的數目；

R^1 及 R^2 相同或不同，且係獨立地選自由下列各物組成之群：氫；具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或支鏈烷基；N-烷基胺基，其中該烷基為直鏈或支鏈且具有 1 至 4 個碳原子；N,N-二烷基胺基，其中各烷基彼此相同或不同，為直鏈或支鏈且具有 1 至 4 個碳原子；具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或支鏈烷氧基；烷基矽烷基醯胺基；胰基；及羰基；

R'表示獨立地選自由下列各物組成之群之配位基：氫、氟、氯、溴或碘原子；具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或支鏈烷基；N-烷基胺基，其中該烷基為直鏈或支鏈且具有 1 至 4 個碳原子；N,N-二烷基胺基，其中各烷基彼此相同或不同，為直鏈或支鏈且具有 1 至 4 個碳原子；具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或支鏈烷氧基；烷基矽烷基胺基，其中該烷基為直鏈或支鏈且具有 1 至 4 個碳原子；二烷基矽烷基胺基，其中各烷基彼此相同或不同，為直鏈或支鏈且具有 1 至 4 個碳原子；三烷基矽烷基胺基，其中各烷基彼此相同

或不同，為直鏈或支鏈且具有 1 至 4 個碳原子；胂基；及羰基；應瞭解，若該式（II）包含一個以上 R'基團，則各 R'可彼此相同或不同；

視情況，步驟 b'）：蒸發含至少一種 M^2 金屬之前驅物，M^2 係如上文所定義；以形成視情況需要之第二氣相金屬源；

步驟 c）：將該第一氣相金屬源及該視情況需要之第二氣相金屬源引入反應腔室中，以促使其與該基板接觸，從而在該基板上產生包含如上文所定義之式（I）化合物的含金屬介電膜之沈積；

其限制條件在於，若欲形成之含至少一種金屬之介電膜包含式（I'）化合物：

$$M^1{}_1 O_2 \qquad (I')，$$

其對應於如上文所定義之式（I），其中 a = 0，b = 2 且 c = 0；且若步驟 b）中所涉及之含 M^1 金屬之前驅物為式（II'）化合物：

$$(R^2{}_tCp)_2 M^1 R'_2 \qquad (II')$$

其對應於如上文所定義之式（II），其中 x = 0 且 z = 2，則在該式（II'）中，在兩個（$R^2{}_tCp$）配位基中之至少一者中 t > 0。

在如上文所定義之方法中，含至少一種金屬之式（II）前驅物及必要時含至少一種 M^2 金屬之前驅物具有通常低於 50℃、較佳低於 35℃之熔點，且其在室溫下較佳為液體。

根據如上文所定義之方法之一特定具體實例，蒸發步

驟 b）及必要時蒸發步驟 b'）係藉由將載氣引入經加熱之容器中而實現，該容器含有該含至少一種 M^1 金屬之式（II）前驅物：

$$(R^1{}_yOp)_x\,(R^2{}_tCp)_z\,M^1\,R'_{4-x-z} \qquad (II)$$

及必要時也含至少一種 M^2 金屬之前驅物。該容器較佳在允許獲得該等液相金屬源之溫度下及在足夠蒸氣壓力下經加熱。必要時，可將一種或該兩種金屬前驅物混合至溶劑或溶劑混合物及/或穩定劑中。舉例而言，該溶劑係選自辛烷、己烷、戊烷或四甲基矽烷。溶劑或溶劑混合物中金屬前驅物之濃度通常在 0.01 M 與 0.5 M 之間，且更特定言之為約 0.05 M。載氣係選自（但不限於）Ar、He、H_2、N_2 或其混合物。必要時，可在介於 80-110℃範圍內之溫度下加熱容器。熟習此項技術者應考慮，可調節容器溫度以控制所欲蒸發之前驅物之量。

載氣流量通常介於 10 sccm(標準立方公分)與 500 sccm 之間。較佳地，載氣流量介於 50 sccm 與 200 sccm 之間。

根據如上文所定義之方法之另一特定具體實例，蒸發步驟 b）及必要時蒸發步驟 b'）係藉由將液體形式的含 M^1 金屬之式（II）前驅物：

$$(R^1{}_yOp)_x\,(R^2{}_tCp)_z\,M^1\,R'_{4-x-z} \qquad (II)$$

及必要時含 M^2 金屬之前驅物引入使其蒸發之蒸發器中而實現。必要時，可將一種或該兩種金屬前驅物混合至溶劑或溶劑混合物及/或穩定劑中。舉例而言，該溶劑係選自辛烷、己烷、戊烷或四甲基矽烷。溶劑或溶劑混合物中

金屬前驅物之濃度通常在 0.01 M 與 0.5 M 之間，且更特定言之為約 0.05 M。

根據一更特定具體實例，將蒸發步驟 b)及蒸發步驟 b') 組合於兩種金屬源之一個蒸發步驟 b"）中。

在如上文所定義之方法之步驟 c）中，將經蒸發之含金屬前驅物引入使其與基板接觸之反應腔室中。

在本發明之上下文中，基板意謂半導體製造中所用之任何基板，其因技術功能而需要經含金屬之薄膜塗覆。舉例而言，該等基板不僅選自矽基板（Si）、矽石基板（SiO_2）、氮化矽基板（SiN）或氮氧化矽基板（SiON），且亦選自鎢基板（W）或貴金屬基板，諸如鉑基板（Pt）、鈀基板（Pd）、銠基板（Rh）或金基板（Au）。

將基板加熱至所需溫度以獲得具有足夠生長速率及所要物理狀態與組成之所要薄膜。

步驟 c）期間之溫度通常在 150℃至 600℃之範圍內。該溫度較佳低於或等於 450℃。

控制反應腔室中之壓力以獲得具有足夠生長速率的所要含金屬薄膜。步驟 c)期間之壓力通常在約 1 毫托（mTorr）（0.1333224 Pa）至約 100 托（13332.24 Pa）範圍內。

在本發明之上下文中，含 M^2 金屬之前驅物係選自由下列各物組成之群：

矽衍生物或其鍺同系物，諸如：

二矽氧烷、三矽烷基胺、二矽烷、三矽烷、式（III_1）之烷氧基矽烷：

$SiH_x(OR^3)_{4-x}$，　　（III_1）

其中：$0 \leq x \leq 3$ 且 R^3 表示具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或支鏈烴基；

式（III_2）之矽烷醇衍生物：

$Si(OH)_x(OR^4)_{4-x}$　　（III_2）

其中：$1 \leq x \leq 3$ 且 R^4 表示具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或支鏈烷基，較佳為 $Si(OH)(OR^4)_3$ 且更佳為 $Si(OH)(OtBu)_3$；

式（III_3）之胺基矽烷衍生物：

$SiH_x(NR^5R^6)_{4-x}$　　（III_3）

其中：$0 \leq x \leq 3$，且 R^5 及 R^6 相同或不同且獨立地表示氫原子或具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或支鏈烷基，較佳為 $SiH(NMe_2)_3$ (TriDMAS)、$SiH_2(NHtBu)_2$（BTBAS）、$SiH_2(NEt_2)_2$ (BDEAS)及其混合物；

鋁衍生物，諸如三甲基鋁[$Al(CH_3)_3$]、氫化二甲基鋁[$AlH(CH_3)_2$]、式（IV_1）之烷氧基鋁烷：

$AlR^8_x(OR^7)_{3-x}$　　（IV_1）

其中：$0 \leq x \leq 3$，且 R^7 表示具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或支鏈烷基，且 R^8 與 R^7 相同或不同且表示氫原子或較佳 $AlR^9R^{10}(OR^7)$，其中 R^9 及 R^{10} 相同或不同且獨立地表示具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或支鏈烷基，最佳為 $AlMe_2(OiPr)$；

式（IV_2）之醯胺基鋁烷(amidoalane)：

$AlR^{11}_x(NR^{12}R^{13})_{3-x}$　　（IV_2）

其中：$0 \leq x \leq 3$，且 R^{12} 及 R^{13} 相同或不同且表示氫原子或具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或支鏈烷基，且 R^{11} 與 R^{7} 相同或不同且表示氫原子或具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或支鏈烷基；

鉭衍生物，諸如 $Ta(OMe)_5$、$Ta(OEt)_5$、$Ta(NMe_2)_5$、$Ta(NEt_2)_5$、$Ta(NEt_2)_5$、式（V_1）之鉭衍生物：

$$Ta(OR^{14})_4[O\text{-}C(R^{15})(R^{16})\text{-}CH_2\text{-}OR^{17}]$$

其中 R^{14}、R^{15}、R^{16} 及 R^{17} 相同或不同且獨立地表示氫原子或具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或支鏈烷基，較佳為 $Ta(OEt)_4(OCMe_2CH_2\text{-}OMe)$ (TAT-DMAE)；式（V_2）之鉭衍生物：

$$Ta(OR^{18})_4[O\text{-}C(R^{19})(R^{20})\text{-}CH_2\text{-}N(R^{21})(R^{22})] \qquad (V_2)$$

其中 R^{18}、R^{19}、R^{20}、R^{21} 及 R^{22} 相同或不同且獨立地表示氫原子或具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或支鏈烷基；式（V_3）之鉭衍生物：

$$Ta(=NR^{24})(NR^{25}R^{26})_3 \qquad (V_3)$$

其中 R^{24}、R^{25} 及 R^{26} 相同或不同且獨立地表示氫原子或具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或支鏈烷基；

鈮衍生物，諸如 $Nb(OMe)_5$、$Nb(OEt)_5$、$Nb(NMe_2)_5$、$Nb(NEt_2)_4$、$Nb(NEt_2)_5$、式（VI_1）之鈮衍生物：

$$Nb(OR^{27})_4(O\text{-}C(R^{28})(R^{29})\text{-}CH_2\text{-}OR^{30}) \qquad (VI_1)$$

其中 R^{27}、R^{28}、R^{29} 及 R^{30} 相同或不同且獨立地表示氫原子或具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或支鏈烷基，較佳為 $Nb(OEt)_4(OCMe_2CH_2\text{-}OMe)$ (NBT-DMAE)；式（VI_2）之鈮衍

生物：

$Nb(OR^{31})_4[O\text{-}C(R^{32})(R^{33})\text{-}CH_2\text{-}N(R^{34})(R^{35})]$ （VI_2）

其中 R^{31}、R^{32}、R^{33}、R^{34} 及 R^{35} 相同或不同且獨立地表示氫原子或具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或支鏈烷基；式（VI_3）之鈮衍生物：

$Nb(=NR^{36})(NR^{37}R^{38})_3$ （VI_3）

其中 R^{36}、R^{37} 及 R^{38} 相同或不同且獨立地表示氫原子或具有 1 至 6 個碳原子之直鏈或支鏈烷基；

鑭系衍生物，諸如鈧衍生物、釔衍生物、鈰衍生物、鐠（praseodinum）衍生物、釹衍生物、鏑衍生物、鉺衍生物、鑥衍生物、具有至少一個 β-二酮酸酯基（diketonate）配位基或至少一個經一或多個具有 1 至 6 個碳原子的直鏈或支鏈烷基取代之環戊二烯基配位基之衍生物：

二價金屬衍生物，諸如具有至少一個 β-二酮酸酯基配位基或至少一個視情況經一或多個具有 1 至 6 個碳原子的直鏈或支鏈烷基取代之環戊二烯基配位基之鍶（Sr）、鋇（Ba）、鎂（Mg）、鈣（Ca）或鋅（Zn）衍生物；

其他金屬衍生物，諸如鎢（W）、鉬（Mo）、鉿（Hf）或鋯（Zr）衍生物，例如烷氧基衍生物、胺基衍生物或含該等物質之加成物，應瞭解該等衍生物並非如上文所定義之式（II）化合物。

根據另一特定具體實例，如上文所定義之方法包含：

- 步驟 d），其中在步驟 c）之前將至少一種含 M^1 金屬之式（II）前驅物及必要時至少一種含 M^2 金屬之前驅物

與至少一種反應物物質混合。

在本發明之上下文中，關於基於目標金屬之薄膜來選擇該至少一種反應物物質。

根據另一具體實例，該反應物物質為氧源且更特定言之為氧氣（O_2）、含氧自由基 O•或 OH•（例如，由遠端電漿產生）、臭氧（O_3）、濕氣（H_2O）及 H_2O_2 及其混合物。

根據另一具體實例，該反應物物質為氮源且更特定言之為氮氣（N_2）、含氮自由基（例如 N•、NH•、NH_2•）、氨（NH_3）、肼（NH_2NH_2）及其烷基或芳基衍生物及其混合物。

根據另一具體實例，該反應物物質為氮源及氧源兩者，且更特定言之為 NO、NO_2、N_2O、N_2O_5、N_2O_4 及其混合物。

視所需 N/O 比率而定，必要時用於如上文所定義之方法中之反應物物質可為氧源、氧源混合物及氮源混合物、氧及氮源或其混合物。

根據本發明之另一具體實例，若基於目標金屬之薄膜含有碳，例如（但不限於）金屬碳化物或金屬碳氮化物時，則至少一種反應物物質為碳源，更特定言之為甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯、丙烯、第三丁烯。

根據本發明之另一具體實例，若基於目標金屬之薄膜含矽，例如（但不限於）金屬矽化物、矽氮化物、矽酸鹽或矽碳氮化物時，則至少一種反應物物質為矽源，諸如：

二矽氧烷、三矽烷基胺、二矽烷（Si_2H_6）、三矽烷（Si_3H_8）、如上文所定義之式（III_1）、（III_2）或（III_3）

之烷氧基矽烷（例如 $SiH(NMe_2)_3$ (TriDMAS)、$SiH_2(NHtBu)_2$ (BTBAS)、$SiH_2(NEt_2)_2$ (BDEAS)）及其混合物。

根據另一特定具體實例，如上文所定義之方法包含：

步驟 d'），其中在反應腔室中將至少一種含 M^1 金屬之式（II）前驅物及必要時至少一種含 M^2 金屬之前驅物與至少一種反應物種混合。

將至少一種含 M^1 金屬之式（II）前驅物及必要時至少一種含 M^2 金屬之前驅物與至少一種反應物種引入反應腔室中之模式通常視將薄膜沈積於基板上之模式而定。通常，同時將含金屬之前驅物及反應物種引入化學氣相沈積方法中，或相繼將其引入原子層沈積方法中，或根據若干組合將其引入（例如）脈衝改良原子層沈積方法中，其中將至少一種含 M^1 金屬之式（II）前驅物及必要時至少一種含 M^2 金屬之前驅物一起引入一脈衝中，且將至少一種反應物種引入另一脈衝中；或將其引入脈衝化學氣相沈積方法中，其中藉由脈衝引入至少一種含 M^1 金屬之式（II）前驅物及必要時至少一種含 M^2 金屬之前驅物，且持續引入至少一種反應物種。

根據本發明之另一具體實例，使至少一種反應物種經過位於反應腔室遠端之電漿系統且分解為自由基。

根據另一具體實例，如上文所定義之方法之步驟（b）係由下列步驟組成：步驟（b_1），將至少一種第一含金屬之式（II）前驅物與下列前驅物中之至少一種第二前驅物混合在一起：$M^1(NMe_2)_4$、$M^1(NEt_2)_4$、$M^1(NMeEt)_4$、M^1

$(mmp)_4$、$M^1(OtBu)_4$、$M^1(OtBu)_2(mmp)_2$及其混合物；及步驟（b_2），蒸發該混合物。

根據一更特定具體實例，本發明係關於如上文所定義沈積包含式（I）化合物的含金屬介電膜之方法，其中含M^1金屬之前驅物為式（II_1）前驅物：

$(R^2{}_tCp)M^1[N(R^{39})(R^{40})]_3$ （II_1），

其對應於式(II)，其中x = 0, z = 1且R'表示基團$N(R^{39})(R^{40})$，其中R^{39}及R^{40}相同或不同且獨立地表示氫原子；具有1至4個碳原子之直鏈或支鏈烷基；烷基矽烷基，其中該烷基為直鏈或支鏈且具有1至4個碳原子；二烷基矽烷基，其中各烷基彼此相同或不同，為直鏈或支鏈且具有1至4個碳原子；或三烷基矽烷基，其中各烷基彼此相同或不同，為直鏈或支鏈且具有1至4個碳原子。

根據一更特定具體實例，本發明係關於如上文所定義沈積包含式（I_1）化合物的含金屬介電膜之方法：

M^1O_2 （I_1）

其對應於式（I），其中a = 0, b = 2且c = 0，其中含金屬之式（II）前驅物係選自由下列各物組成之群：$HfCp_2Cl_2$、$Hf(MeCp)_2Me_2$、$HfCp(MeCp)Cl_2$、$Hf(MeCp)_2Cl_2$、$HfCp(MeCp)Me_2$、$Hf(EtCp)(MeCp)Me_2$、$Hf(EtCp)_2Me_2$、$Hf(MeCp)_2(CO)_2$、$ZrCp_2Cl_2$、$Zr(MeCp)_2Me_2$、$ZrCp(MeCp)Cl_2$、$Zr(MeCp)_2Cl_2$、$ZrCp(MeCp)Me_2$、$Zr(EtCp)(MeCp)Me_2$、$Zr(EtCp)_2Me_2$、$Zr(MeCp)_2(CO)_2$、$Zr(MeCp)(NMe_2)_3$、$Zr(EtCp)(NMe_2)_3$、$ZrCp(NMe_2)_3$、$Zr(MeCp)$

$(NEtMe)_3$、Zr (EtCp) $(NEtMe)_3$、ZrCp $(NEtMe)_3$、Zr (MeCp) $(NEt_2)_3$、Zr (EtCp) $(NEt_2)_3$、ZrCp $(NEt_2)_3$、Zr (iPr_2Cp) $(NMe_2)_3$、Zr (tBu_2Cp) $(NMe_2)_3$、Hf (MeCp) $(NMe_2)_3$、Hf (EtCp) $(NMe_2)_3$、HfCp $(NMe_2)_3$、Hf (MeCp) $(NEtMe)_3$、Hf (EtCp) $(NEtMe)_3$、HfCp $(NEtMe)_3$、Hf (MeCp) $(NEt_2)_3$、Hf (EtCp) $(NEt_2)_3$、HfCp $(NEt_2)_3$、Hf (iPr_2Cp) $(NMe_2)_3$、Hf (tBu_2Cp) $(NMe_2)_3$及其混合物。

根據一更特定具體實例，本發明係關於如上文所定義沈積包含式（I_2）化合物的含金屬介電膜之方法：

$$M^1O_b\ N_c, \qquad (I_2)$$

其對應於式(I)，其中 $a = 0$, $1.5 \leq b \leq 2.5$ 且 $0 < c \leq 0.5$，其中含金屬之式（II）前驅物係選自由下列各物組成之群：$HfCp_2Cl_2$、Hf $(MeCp)_2$ Me_2、HfCp (MeCp) Cl_2、Hf $(MeCp)_2$ Cl_2、HfCp (MeCp) Me_2、Hf (EtCp) (MeCp) Me_2、Hf $(EtCp)_2$ Me_2、Hf $(MeCp)_2$ $(CO)_2$、$ZrCp_2Cl_2$、Zr $(MeCp)_2$ Me_2、Zr $(MeCp)_2$ Cl_2、ZrCp (MeCp) Me_2、Zr (EtCp) (MeCp) Me_2、Zr $(EtCp)_2$ Me_2、Zr $(MeCp)_2$ $(CO)_2$、Zr (MeCp) $(NMe_2)_3$、Zr (EtCp) $(NMe_2)_3$、ZrCp $(NMe_2)_3$、Zr (MeCp) $(NEtMe)_3$、Zr (EtCp) $(NEtMe)_3$、ZrCp $(NEtMe)_3$、Zr (MeCp) $(NEt_2)_3$、Zr (EtCp) $(NEt_2)_3$、ZrCp $(NEt_2)_3$、Zr (iPr_2Cp) $(NMe_2)_3$、Zr (tBu_2Cp) $(NMe_2)_3$、Hf (MeCp) $(NMe_2)_3$、Hf (EtCp) $(NMe_2)_3$、HfCp $(NMe_2)_3$、Hf (MeCp) $(NEtMe)_3$、Hf (EtCp) $(NEtMe)_3$、HfCp $(NEtMe)_3$、Hf (MeCp) $(NEt_2)_3$、Hf (EtCp) $(NEt_2)_3$、HfCp $(NEt_2)_3$、Hf (iPr_2Cp) $(NMe_2)_3$、Hf (tBu_2Cp) $(NMe_2)_3$及其混

合物。

根據一更特定具體實例，本發明係關於如上文所定義沈積包含式（I_3）化合物的含金屬介電膜之方法：

$(M^1_{1-a}\ M^2_a)\ O_b$ （I_3）

其對應於式（I），其中 $0 \leq a < 1$ 且 $c = 0$，其中含金屬之式（II）前驅物係選自由下列各物組成之群：$HfCp_2Cl_2$、$Hf\ (MeCp)_2\ Me_2$、$HfCp\ (MeCp)\ Cl_2$、$Hf\ (MeCp)_2\ Cl_2$、$HfCp\ (MeCp)\ Me_2$、$Hf\ (EtCp)\ (MeCp)\ Me_2$、$Hf\ (EtCp)_2\ Me_2$、$Hf\ (MeCp)_2\ (CO)_2$、$ZrCp_2Cl_2$、$Zr\ (MeCp)_2\ Me_2$、$ZrCp\ (MeCp)\ Cl_2$、$Zr\ (MeCp)_2\ Cl_2$、$ZrCp\ (MeCp)\ Me_2$、$Zr\ (EtCp)\ (MeCp)\ Me_2$、$Zr\ (EtCp)_2\ Me_2$、$Zr\ (MeCp)_2\ (CO)_2$、$Zr\ (MeCp)\ (NMe_2)_3$、$Zr\ (EtCp)\ (NMe_2)_3$、$ZrCp\ (NMe_2)_3$、$Zr\ (MeCp)\ (NEtMe)_3$、$Zr\ (EtCp)\ (NEtMe)_3$、$ZrCp\ (NEtMe)_3$、$Zr\ (MeCp)\ (NEt_2)_3$、$Zr\ (EtCp)\ (NEt_2)_3$、$ZrCp\ (NEt_2)_3$、$Zr\ (iPr_2Cp)\ (NMe_2)_3$、$Zr\ (tBu_2Cp)\ (NMe_2)_3$、$Hf\ (MeCp)\ (NMe_2)_3$、$Hf\ (EtCp)\ (NMe_2)_3$、$HfCp\ (NMe_2)_3$、$Hf\ (MeCp)\ (NEtMe)_3$、$Hf\ (EtCp)\ (NEtMe)_3$、$HfCp\ (NEtMe)_3$、$Hf\ (MeCp)\ (NEt_2)_3$、$Hf\ (EtCp)\ (NEt_2)_3$、$HfCp\ (NEt_2)_3$、$Hf\ (iPr_2Cp)\ (NMe_2)_3$、$Hf\ (tBu_2Cp)\ (NMe_2)_3$，且含 M^2 金屬之前驅物較佳係選自如上文所定義之矽衍生物或其鍺同系物、鉭衍生物、鑭系衍生物及鎂衍生物。

根據一更特定具體實例，本發明係關於如上文所定義沈積包含式（I_4）化合物的含金屬介電膜之方法：

$(M^1_{1-a}\ M^2_a)\ O_b\ N_c$ （I_4）

其對應於式（I），其中 $0 \leq a < 1$ 且 $0 < c \leq 0.5$，其中

含金屬之式（II）前驅物係選自由下列各物組成之群：$HfCp_2Cl_2$、$Hf(MeCp)_2Me_2$、$HfCp(MeCp)Cl_2$、$Hf(MeCp)_2Cl_2$、$HfCp(MeCp)Me_2$、$Hf(EtCp)(MeCp)Me_2$、$Hf(EtCp)_2Me_2$、$Hf(MeCp)_2(CO)_2$、$ZrCp_2Cl_2$、$Zr(MeCp)_2Me_2$、$ZrCp(MeCp)Cl_2$、$Zr(MeCp)_2Cl_2$、$ZrCp(MeCp)Me_2$、$Zr(EtCp)(MeCp)Me_2$、$Zr(EtCp)_2Me_2$、$Zr(MeCp)_2(CO)_2$、$Zr(MeCp)(NMe_2)_3$、$Zr(EtCp)(NMe_2)_3$、$ZrCp(NMe_2)_3$、$Zr(MeCp)(NEtMe)_3$、$Zr(EtCp)(NEtMe)_3$、$ZrCp(NEtMe)_3$、$Zr(MeCp)(NEt_2)_3$、$Zr(EtCp)(NEt_2)_3$、$ZrCp(NEt_2)_3$、$Zr(iPr_2Cp)(NMe_2)_3$、$Zr(tBu_2Cp)(NMe_2)_3$、$Hf(MeCp)(NMe_2)_3$、$Hf(EtCp)(NMe_2)_3$、$HfCp(NMe_2)_3$、$Hf(MeCp)(NEtMe)_3$、$Hf(EtCp)(NEtMe)_3$、$HfCp(NEtMe)_3$、$Hf(MeCp)(NEt_2)_3$、$Hf(EtCp)(NEt_2)_3$、$HfCp(NEt_2)_3$、$Hf(iPr_2Cp)(NMe_2)_3$、$Hf(tBu_2Cp)(NMe_2)_3$，含 M^2 金屬之前驅物較佳係選自如上文所定義之矽衍生物或其鍺同系物、鉭衍生物、鑭系衍生物及鎂衍生物，且將至少一種含氧前驅物及至少一種含氮前驅物引入反應器中。

根據另一具體實例，本發明係關於如上文所定義之式（II）化合物之用途，其係用以製造更特定言之用於積體電路之介電膜，或用以製備用於隨機存取記憶體（Random Access Memories）之金屬絕緣體金屬（MIM）架構。

根據另一具體實例，本發明係關於式（II_1）化合物：

$$(R^2{}_tCp)\,M^1\,[N(R^{39})(R^{40})]_3 \qquad (II_1)$$

其對應於式(II)，其中 x = 0, z = 1 且 R'表示基團 $N(R^{39})$

(R^{40})，其中 R^{39} 及 R^{40} 相同或不同且獨立地表示氫原子；具有 1 至 4 個碳原子之直鏈或支鏈烷基；烷基矽烷基，其中該烷基為直鏈或支鏈且具有 1 至 4 個碳原子；二烷基矽烷基，其中各烷基彼此相同或不同，為直鏈或支鏈且具有 1 至 4 個碳原子；或三烷基矽烷基，其中各烷基彼此相同或不同，為直鏈或支鏈且具有 1 至 4 個碳原子。

根據一特定具體實例，本發明係關於如上文所定義之式（II_1）化合物，其中 R^2、R^{39} 及 R^{40} 相同或不同且獨立地表示選自甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基及第三丁基之基團，且更特定言之係關於下列化合物：

Zr (MeCp) $(NMe_2)_3$、Zr (EtCp) $(NMe_2)_3$、ZrCp $(NMe_2)_3$、Zr (MeCp) $(NEtMe)_3$、Zr (EtCp) $(NEtMe)_3$、ZrCp $(NEtMe)_3$、Zr (MeCp) $(NEt_2)_3$、Zr (EtCp)$(NEt_2)_3$、ZrCp $(NEt_2)_3$、Zr (iPr_2Cp) $(NMe_2)_3$、Zr (tBu_2Cp) $(NMe_2)_3$、Hf (MeCp) $(NMe_2)_3$、Hf (EtCp) $(NMe_2)_3$、HfCp $(NMe_2)_3$、Hf (MeCp) $(NEtMe)_3$、Hf (EtCp) $(NEtMe)_3$、HfCp $(NEtMe)_3$、Hf (MeCp) $(NEt_2)_3$、Hf (EtCp) $(NEt_2)_3$、HfCp $(NEt_2)_3$、Hf (iPr_2Cp) $(NMe_2)_3$、Hf (tBu_2Cp) $(NMe_2)_3$。

根據一更特定具體實例，本發明係關於下列化合物：

Zr (EtCp) $(NMe_2)_3$、Zr (MeCp) $(NMe_2)_3$、ZrCp $(NMe_2)_3$、Hf (EtCp) $(NMe_2)_3$、Hf (MeCp) $(NMe_2)_3$ 及 HfCp $(NMe_2)_3$。

熟習此項技術者應瞭解，上述金屬-有機化合物可用於除氣相沈積方法以外之任何其他應用，諸如催化劑或需要

使用金屬-有機化合物之任何其他工業方法或應用。

根據另一具體實例，本發明係關於一種用於製備如上文所定義之式（II_1）化合物之方法，其包含：

步驟 1，其係由藉由使 M^1Cl_4 與 $(R^2{}_tCp)$ Na 反應來製備式（VII_1）化合物組成，

$(R^2{}_tCp)\ M^1Cl_3$ （VII_1）

其中 M^1、R^2 及 t 係如上文關於式（II）所定義；

步驟 2，其係由使步驟 1 中所製備之式（VII_1）化合物與 NH (R^{39}) (R^{40})反應以產生式（II_1）化合物組成。

根據一最終具體實例，本發明係關於如上文所定義之下列式（II）化合物：

Hf $(EtCp)_2$ Me_2、Zr $(MeCp)_2$ Me_2 或 Zr $(EtCp)_2$ Me_2。

【實施方式】

下列實例說明本發明之各種具體實例，而非對其進行限制。

實施例 I：沈積金屬氧化物膜 M^1O_2，其中 M^1 較佳為鉿及鋯

所欲沈積之膜包含式（I）化合物，其中 a = 0, b = 2 且 c = 0。

為使該膜沈積於晶圓表面或沈積於深溝槽中以製造用於 DRAM 之 MIM 結構，需要蒸發如步驟（b）所定義之 M^1 金屬源且將其引入反應器中（較佳為鉿或鋯），將氧源（較佳為濕氣、氧氣或臭氧）注入該反應器中，使產物在適當溫度（較佳在 150℃與 350℃之間）及壓力（較佳在 25 Pa

與 1000 Pa 之間）下反應，歷經在基板上達成薄膜沈積或藉由 ALD 或脈衝 CVD 方法（需要連續脈衝注入金屬源以使氧化物規則沈積於溝槽中，從而逐漸填滿此溝槽且使介電膜不含空隙，且因此使電容器介電膜無缺陷）來填滿深溝槽所需之持續時間。

該介電膜應具有所要最終組成（本文中，b 值基本上在 2 左右變化，從而改變前驅物與氧源之比率）。

根據下列三個選項 a、b 或 c 來選擇式（II）化合物類型之三個實例：

a）式（II）化合物係選自 $Zr(MeCp)_2Me_2$、$Zr(EtCp)_2Me_2$、$Hf(MeCp)_2Me_2$ 及 $Hf(MeCp)_2Me_2$。

呈液體形式之分子之傳遞通常係藉由將惰性氣體（N_2、He、Ar...）鼓泡至該液體中且將惰性氣體加液態氣體混合物提供至反應器中來進行。

b）式（II）化合物係選自 $Zr(2,4\text{-}Me_2Op)_2Me_2$ 及 $Hf(2,4\text{-}Me_2Op)_2Me_2$。

c）式（II）化合物係選自 $Zr(MeCp)(2,4\text{-}Me_2Op)Me_2$ 及 $Hf(MeCp)(2,4\text{-}Me_2Op)Me_2$。

氧源較佳應為（但不限於）氧氣（O_2）、氧自由基（例如 O 或 OH，諸如由遠端電漿系統產生之自由基）、臭氧、NO、N_2O、NO_2、濕氣（H_2O）及 H_2O_2。

關於其自身之沈積過程，可將反應物同時（化學氣相沈積）、相繼（原子層沈積）或以不同組合（一例子係將金屬源及另一金屬源一起引入一脈衝中，且將氧氣引入另

一脈衝中[改良原子層沈積]；另一選項係持續引入氧氣及/或藉由脈衝引入金屬源（脈衝化學氣相沈積））引入反應器中。

實施例 II：沈積金屬氮氧化物膜 M^1ON，其中 M^1 較佳為鉿及鋯

所欲沈積之膜包含式（I）化合物，其中 a = 0，且 b 及 c 不等於 0。

實施例 I 所給出之所有資訊均可應用於此實施例 II 中，除了需要將氮引入反應器中之外。

氮應選自氮源，該氮源係選自包含氮氣（N_2）、氨、肼及烷基衍生物、含氮自由基（例如 N•、NH•、NH_2•）、NO、N_2O、NO_2 或其類似物之群。

實施例 III：沈積 M^1M^2 金屬氧化物膜，其中 M^1 較佳為 Hf 或 Zr 且 M^2 較佳為 Si 或 Al

所欲沈積之膜包含式（I）化合物，其中 $a \neq 0$, $b \neq 0$ 且 c = 0。

實施例 I 所給出之所有資訊均可應用於此實施例 III 中，除了額外需要 M^2 金屬源之外。

亦將含 M^2 之前驅物引入反應器中以產生金屬之 M^2 源。此含 M^2 之前驅物源較佳應為：

a）矽（或鍺）源，例如 $Si(OH)(OtBu)_3$、$SiH(NMe_2)_3$ (TriDMAS)、$SiH_2(NHtBu)_2$ (BTBAS) 及 $SiH_2(NEt_2)_2$ (BDEAS)；

b）鋁源，例如 $AlMe_2(OiPr)$；或

c）鉭（或鈮）源，例如 Ta (OMe)$_5$、Ta (OEt)$_5$ 及 Ta (OEt) (OCMe$_2$CH$_2$-OMe) (TATDMAE)。

本發明係關於使用 ALD、CVD、MOCVD、脈衝 CVD 方法在反應器中將式 I 之介電膜沈積於諸如晶圓之載體上。

實施例 IV：沈積 M^1M^2 金屬氮氧化物膜，其中 M^1 較佳為 Hf 或 Zr 且 M^2 較佳為 Si 或 Al

所欲沈積之膜包含式（I）化合物，其中 a ≠ 0, b ≠ 0 且 c ≠ 0。

實施例 III 所給出之所有資訊均可應用於此情形中，除了需要將氮氣引入反應器中之外。

氮源應選自包含氮氣（N_2）、氨、肼及烷基衍生物、含氮自由基（例如 N•、NH•、NH_2•）、NO、N_2O、NO_2 之群。

實施例 V：合成（乙基環戊二烯基）參（二甲基胺基）鋯，Zr (EtCp) (NMe_2)$_3$

以 3 個步驟製備 Zr (EtCp) (NMe_2)$_3$。

第一步驟係藉由使(EtCp) Na 於 $ZrCl_4$ 上反應來製備 Zr(EtCp)Cl_3。

第二步驟係使 $LiNMe_2$ 與 Zr (EtCp) Cl_3 反應以產生 Zr (EtCp) (NMe_2)$_3$。所得化合物藉由蒸餾來純化。總產率為 35%。

已發現（乙基環戊二烯基）參（二甲基胺基）鋯為穩定液態淡黃色化合物。

$Zr(EtCp)(NMe_2)_3$ 之 TGA 分析

將熱解重量分析設備儲存於濕氣及氧氣含量均經維持低於 1 ppmv 之氬氣手套箱中。藉由將 35 mg 樣品置於鋁坩鍋中來執行熱解重量分析。隨後加熱樣品，以 10℃/min 將溫度自 35℃逐漸上升至 400℃。監測隨坩鍋溫度變化之質量損失。在 260℃之完全蒸發溫度下，殘餘含量為 2.6%。所得圖式在圖 1 中(30 sccm He)。

實施例 VI：使用 $Zr(EtCp)(NMe_2)_3$ 來進行 ZrO_2 薄膜之原子層沈積

將 $Zr(EtCp)(NMe_2)_3$ 儲存於容器中。在 90℃下加熱容器且將 N_2 用作載氣，流量為 50 sccm。將容器中之壓力控制在 50 托。將 O_3 用作氧源。在 350℃下加熱基板。在第一步驟期間，在 2 s 內將 $Zr(EtCp)(NMe_2)_3$ 引入反應腔室中。之後，作為第二步驟來執行 5 s 之 N_2 淨化。作為第三步驟，隨後在 2 s 內將 O_3 脈衝引入反應腔室中，繼而作為第四步驟來執行 2 s 之 N_2 淨化。將所有四個步驟重複 100 次以獲得 ZrO_2 膜。獲得自我限制型原子層沈積。

可以 Hf 類似物來執行類似實驗。亦可以 H_2O 作為氧源來執行類似實驗。

實施例 VII：使用 $Zr(EtCp)(NMe_2)_3$ 來進行 ZrO_2 之金屬-有機化學氣相沈積

將 $Zr(EtCp)(NMe_2)_3$ 儲存於容器中。在 90℃下加熱容器且將 N_2 用作載氣，流量為 50 sccm。將容器中之壓力控制在 50 托。在反應腔室中將 $Zr(EtCp)(NMe_2)_3$ 與 O_2/N_2 氣

102年7月10日修正劃線頁(本)

102年7月10日修正替換頁

體混合物混合。在500℃下加熱基板。將反應腔室內之壓力設定為10托。獲得鋯氧化物膜。

可以Hf類似物來執行類似實驗。

實施例VIII：比較Zr (EtCp) $(NMe_2)_3$及Zr $(NEtMe)_4$熱行為

在類似條件下，對Zr (EtCp) $(NMe_2)_3$及Zr $(NEtMe)_4$執行熱解重量分析。將熱解重量分析設備儲存於濕氣及氧氣含量均經維持低於1 ppmv之氬氣手套箱中。藉由將35 mg樣品置於鋁坩鍋中來執行熱解重量分析。隨後加熱樣品，以10℃/min將溫度自35℃逐漸上升至400℃。監測隨坩鍋溫度變化之質量損失。以閉杯式組態將穿孔盤（0.8 mm）置於含有金屬-有機化合物之坩鍋中以減緩蒸發。其表明在較高溫度下具有熱穩定性。結果表明Zr (EtCp) $(NMe_2)_3$比Zr $(NEtMe)_4$更具熱穩定性，從而使其更適用作氣相前驅物。結果顯示於圖2中(開杯TGA；30 sccm He; 大氣壓力；樣品量：34mg/40mg)。

實施例IX：Hf $(EtCp)_2$ Me_2之合成及熱行為

藉由使1莫耳$HfCl_4$於EtCpNa上反應易於獲得Hf $(EtCp)_2$ Cl_2。

隨後，藉由在-20℃下將2莫耳LiMe緩慢添加於1莫耳Hf $(EtCp)_2$ Cl_2上且增加溫度直至0℃而獲得Hf $(EtCp)_2$ Me_2。藉由蒸餾使所獲得之透明液態Hf $(EtCp)_2$ Me_2與LiCl及溶劑分離。在真空條件下進行Hf $(EtCp)_2$ Me_2之TGA分析，起始質量為約30 mg，留下1.0%殘餘物。（見圖3）

102年7月10日修正劃線頁(本)

102年7月10日修正替換頁

實施例 X：由 $Hf(EtCp)_2Me_2$ 及 O_3 進行 HfO_2 之原子層沈積

此實施例係關於鉿氧化物膜之製造。將矽晶圓安置於周緣具有加熱器之沈積腔室中，且使所要膜形成於矽晶圓表面上。以泵排空腔室。將此情形所涉及之金屬前驅物二甲基二茂鉿(dimethylhafnocene) $HfMe_2(EtCp)_2$ 儲存於經加熱之液體容器中。將氮氣用作 $Hf(EtCp)_2Me_2$ 之載氣。藉由使氮氣流經該液化材料來傳送液體容器中之 $Hf(EtCp)_2Me_2$。經質量流量控制器將氮氣傳送至蒸發器中。$Hf(EtCp)_2Me_2$ 蒸氣由氮氣載運且一起被供給至腔室中或當將前驅物引入反應器中之閥門閉合時，轉向旁路管線。亦經由質量流量控制器將氧氣/臭氧氣體混合物（氧化劑）供給至腔室中，或供給至旁路管線。從不將一側之氧氣/臭氧與另一側之 $Hf(EtCp)_2Me_2$ 一起引入以避免高可能性 CVD 反應發生。其通常依次引入，各反應物脈衝均間隔著僅將 N_2 引入腔室中之脈衝時間。

使用所述工具，在下列條件下以約 0.7 A/週期產生鉿氧化物膜：

壓力 = 3 托，溫度 = 350℃, $Hf(EtCp)_2Me_2$ 流動速率 = 0.5 sccm, O_2 流動速率 = 100 sccm, O_3 流動速率 = 8 sccm, N_2 流動速率 = 100 sccm。

以實施例形式給出所得膜之歐傑（Auger）分佈況（見圖 4）。

【圖式簡單說明】

(102年7月10日修正劃線頁)本

102年7月10日修正替換頁

圖 1 為 $Zr(EtCp)(NMe_2)_3$ 之熱解重量分析；

圖 2 為顯示 $Zr(EtCp)(NMe_2)_3$ 比 $Zr(NEtMe)_4$ 更加熱安定的圖式；

圖 3 為 $Hf(EtCp)_2Me_2$ 之 TGA 分析；及

圖 4 為根據本發明所得膜之歐傑（Auger）分佈。

【主要元件符號說明】

無

公告本

修正本

102年11月7日修正替換頁

十、申請專利範圍：

1.一種將含至少一種金屬之介電膜沈積於一基板上之方法，該介電膜包含式（I）化合物：

$(M^1_{1-a} M^2_a) O_b N_c$，　　（I），

其中：

$0 \leq a < 1$；

$0 < b \leq 3$；

$0 \leq c \leq 1$；

M^1表示選自鉿（Hf）及鋯（Zr）之金屬；且

M^2表示選自下列各物之金屬原子：鎂（Mg）、鈣（Ca）、鋅（Zn）、硼（B）、鋁（Al）、銦（In）、矽（Si）、鍺（Ge）、錫（Sn）、鉿（Hf）、鋯（Zr）、鈦（Ti）、釩（V）、鈮（Nb）、鉭（Ta）；及鑭系原子，及稀土金屬原子；

該方法包含下列步驟：

步驟a）：提供一基板至一反應腔室中；

步驟b）：蒸發至少一種含M^1金屬之式（II_1）前驅物以形成第一氣相金屬源：

$(R^2_tCp) M^1 [N (R^{39}) (R^{40})]_3$　　（II_1），

其中R^{39}及R^{40}相同或不同且獨立地表示氫原子；具有1至4個碳原子之直鏈或支鏈烷基；烷基矽烷基，其中該烷基為直鏈或支鏈且具有1至4個碳原子；二烷基矽烷基，其中各烷基彼此相同或不同，為直鏈或支鏈且具有1至4個碳原子；或三烷基矽烷基，其中各烷基彼此相同或不同，

為直鏈或支鏈且具有1至4個碳原子；

R^2係選自由下列各物組成之群：氫；具有1至4個碳原子之直鏈或支鏈烷基；N-烷基胺基，其中該烷基為直鏈或支鏈且具有1至4個碳原子；N,N-二烷基胺基，其中各烷基彼此相同或不同，為直鏈或支鏈且具有1至4個碳原子；具有1至4個碳原子之直鏈或支鏈烷氧基；烷基矽烷基醯胺基；脒基；及羰基；

$0 \leq t \leq 5$，

視情況，步驟b'）：蒸發至少一種含M^2金屬之前驅物以形成視情況需要之第二氣相金屬源，M^2係如上文所定義；

步驟c）：將該第一氣相金屬源及該視情況需要之第二氣相金屬源引入該反應腔室中，以促使其與該基板接觸，從而在該基板上產生包含如上文所定義之式（I）化合物的含金屬介電膜沈積。

2.如申請專利範圍第1項之方法，其中$1.5 \leq b \leq 2.5$。

3.如申請專利範圍第1項之方法，其中$t = 1$。

4.如申請專利範圍第1項之方法，其中M^2表示選自鈧（Sc）、釔（Y）及鑭（La）之金屬原子。

5.如申請專利範圍第1項之方法，其中將該蒸發步驟b）及該蒸發步驟b'）組合於該兩個氣相金屬源之一個蒸發步驟b"）中。

6.如申請專利範圍第1至5項中任一項之方法，其中該含M^2金屬之前驅物係選自由下列各物組成之群：

矽衍生物或其鍺同系物；鋁衍生物；鉭衍生物；鈮衍

生物；鑭系衍生物；二價金屬衍生物；其他金屬衍生物。

7.如申請專利範圍第6項之方法，其中該矽衍生物或其鍺同系物為：

二矽氧烷、三矽烷基胺、二矽烷、三矽烷、式（III_1）之烷氧基矽烷：

$SiH_x(OR^3)_{4-x}$，（III_1），

其中：$0 \leq x \leq 3$且R^3表示具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈烴基；

式（III_2）之矽烷醇衍生物：

$Si(OH)_x(OR^4)_{4-x}$（III_2），

其中：$1 \leq x \leq 3$且R^4表示具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈烷基；

式（III_3）之胺基矽烷衍生物：

$SiH_x(NR^5R^6)_{4-x}$（III_3），

其中：$0 \leq x \leq 3$，且R^5及R^6相同或不同且獨立地表示氫原子或具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈烷基；

該鋁衍生物為三甲基鋁[$Al(CH_3)_3$]、氫化二甲基鋁[$AlH(CH_3)_2$]、式（IV_1）之烷氧基鋁烷：

$AlR^8_x(OR^7)_{3-x}$（IV_1），

其中：$0 \leq x \leq 3$，且R^7表示具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈烷基，且R^8與R^7相同或不同且表示氫原子；

式（IV_2）之醯胺基鋁烷：

$AlR^{11}_x(NR^{12}R^{13})_{3-x}$（$IV_2$），

其中：$0 \leq x \leq 3$，且R^{12}及R^{13}相同或不同且表示氫原

子或具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈烷基，且R^{11}與R^{7}相同或不同且表示氫原子或具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈烷基；

該鉭衍生物為$Ta(OMe)_5$、$Ta(OEt)_5$、$Ta(NMe_2)_5$、$Ta(NEt_2)_5$、$Ta(NEt_2)_5$；式（V_1）之鉭衍生物：

$Ta(OR^{14})_4[O\text{-}C(R^{15})(R^{16})\text{-}CH_2\text{-}OR^{17}]$，

其中R^{14}、R^{15}、R^{16}及R^{17}相同或不同且獨立地表示氫原子或具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈烷基；式（V_2）之鉭衍生物：

$Ta(OR^{18})_4[O\text{-}C(R^{19})(R^{20})\text{-}CH_2\text{-}N(R^{21})(R^{22})]$（$V_2$），

其中R^{18}、R^{19}、R^{20}、R^{21}及R^{22}相同或不同且獨立地表示氫原子或具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈烷基；式(V_3)之鉭衍生物：

$Ta(=NR^{24})(NR^{25}R^{26})_3$ （V_3），

其中R^{24}、R^{25}及R^{26}相同或不同且獨立地表示氫原子或具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈烷基；

該鈮衍生物為$Nb(OMe)_5$、$Nb(OEt)_5$、$Nb(NMe_2)_5$、$Nb(NEt_2)_4$、$Nb(NEt_2)_5$；式（VI_1）之鈮衍生物：

$Nb(OR^{27})_4(O\text{-}C(R^{28})(R^{29})\text{-}CH_2\text{-}OR^{30})$ （VI_1），

其中R^{27}、R^{28}、R^{29}及R^{30}相同或不同且獨立地表示氫原子或具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈烷基；式（VI_2）之鈮衍生物：

$Nb(OR^{31})_4[O\text{-}C(R^{32})(R^{33})\text{-}CH_2\text{-}N(R^{34})(R^{35})]$ （VI_2），

其中R^{31}、R^{32}、R^{33}、R^{34}及R^{35}相同或不同且獨立地表

示氫原子或具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈烷基；式（VI_3）之鈮衍生物：

$Nb(=NR^{36})(NR^{37}R^{38})_3$

（VI_3），

其中R^{36}、R^{37}及R^{38}相同或不同且獨立地表示氫原子或具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈烷基；

該鑭系衍生物為鈧衍生物、釔衍生物、鈰衍生物、鐠（praesidium）衍生物、釹衍生物或Nd衍生物、具有至少一個β-二酮酸酯基（diketonate）配位基或至少一個視情況經一或多個具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈烷基取代的環戊二烯基配位基之衍生物：

該二價金屬衍生物為具有至少一個β-二酮酸酯基配位基或至少一個視情況經一或多個具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈烷基取代的環戊二烯基配位基之鍶（Sr）、鋇（Ba）、鎂（Mg）、鈣（Ca）或鋅（Zn）衍生物；

該其他金屬衍生物為鎢（W）、鉬（Mo）、鉿（Hf）或鋯（Zr）衍生物，應瞭解該等衍生物並非如上文所定義之式（II_1）化合物。

8.如申請專利範圍第7項之方法，其中該式（III_2）之矽烷醇衍生物為$Si(OH)(OR^4)_3$。

9.如申請專利範圍第7項之方法，其中該式（III_2）之矽烷醇衍生物為$Si(OH)(OtBu)_3$。

10.如申請專利範圍第7項之方法，其中該式（III_3）之胺基矽烷衍生物為$SiH(NMe_2)_3$（TriDMAS）、$SiH_2(NHtBu)_2$

(BTBAS)、$SiH_2(NEt_2)_2$ (BDEAS)或其混合物。

11.如申請專利範圍第7項之方法，其中該式（IV_1）之烷氧基鋁烷為 $AlR^9R^{10}(OR^7)$，其中 R^9 及 R^{10} 相同或不同且獨立地表示具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈烷基。

12.如申請專利範圍第7項之方法，其中該式（IV_1）之烷氧基鋁烷為 $AlMe_2$ (OiPr)。

13.如申請專利範圍第7項之方法，其中該式（V_1）之鉭衍生物為 $Ta(OEt)_4$ ($OCMe_2CH_2$-OMe) (TAT-DMAE)。

14.如申請專利範圍第7項之方法，其中該式（VI_1）之鈮衍生物為 $Nb(OEt)_4$ ($OCMe_2CH_2$-OMe) (NBT-DMAE)。

15.如申請專利範圍第7項之方法，其中該其他金屬衍生物為烷氧基衍生物、胺基衍生物或含該等物質之加合物。

16.如申請專利範圍第1至5項中任一項之方法，其進一步包含：

- 步驟d），其中在步驟c）之前將該至少一種含 M^1 金屬之式（II_1）前驅物及必要時該至少一種含 M^2 金屬之前驅物與至少一種反應物種混合。

17.如申請專利範圍第6項之方法，其進一步包含：

- 步驟d），其中在步驟c）之前將該至少一種含 M^1 金屬之式（II_1）前驅物及必要時該至少一種含 M^2 金屬之前驅物與至少一種反應物種混合。

18.如申請專利範圍第1至5項中任一項之方法，其進一步包含：

- 步驟d'），其中在該反應腔室中將該至少一種含 M^1

金屬之式（II_1）前驅物及必要時該至少一種含M^2金屬之前驅物與至少一種反應物種混合。

19.如申請專利範圍第6項之方法，其進一步包含：

- 步驟d'），其中在該反應腔室中將該至少一種含M^1金屬之式（II_1）前驅物及必要時該至少一種含M^2金屬之前驅物與至少一種反應物種混合。

20.如申請專利範圍第16項之方法，其進一步包含：

- 步驟d'），其中在該反應腔室中將該至少一種含M^1金屬之式（II_1）前驅物及必要時該至少一種含M^2金屬之前驅物與至少一種反應物種混合。

21.如申請專利範圍第17項之方法，其進一步包含：

- 步驟d'），其中在該反應腔室中將該至少一種含M^1金屬之式（II_1）前驅物及必要時該至少一種含M^2金屬之前驅物與至少一種反應物種混合。

22.如申請專利範圍第1至5項中任一項之方法，其中該步驟（b）係由下列步驟組成：步驟（b_1），將至少一種第一含金屬之式（II_1）前驅物與下列前驅物中之至少一種第二前驅物混合在一起：$M^1(NMe_2)_4$、$M^1(NEt_2)_4$、$M^1(NMeEt)_4$、$M^1(mmp)_4$、$M^1(OtBu)_4$、$M^1(OtBu)_2(mmp)_2$及其混合物；及步驟（b_2），蒸發該混合物。

23.如申請專利範圍第1至5項中任一項之方法，其係沈積含金屬介電膜，該介電膜包含式（I_1）化合物：

M^1O_2 （I_1），

其對應於式（I），其中a = 0, b = 2且c = 0，其中該

含金屬之式（II_1）前驅物係選自由下列各物組成之群：Zr (MeCp) $(NMe_2)_3$、Zr (EtCp) $(NMe_2)_3$、ZrCp $(NMe_2)_3$、Zr (MeCp) $(NEtMe)_3$、Zr (EtCp) $(NEtMe)_3$、ZrCp $(NEtMe)_3$、Zr (MeCp) $(NEt_2)_3$、Zr (EtCp) $(NEt_2)_3$、ZrCp $(NEt_2)_3$、Zr (iPr_2Cp) $(NMe_2)_3$、Zr (tBu_2Cp) $(NMe_2)_3$、Hf (MeCp) $(NMe_2)_3$、Hf (EtCp) $(NMe_2)_3$、HfCp $(NMe_2)_3$、Hf (MeCp) $(NEtMe)_3$、Hf (EtCp) $(NEtMe)_3$、HfCp $(NEtMe)_3$、Hf (MeCp) $(NEt_2)_3$、Hf (EtCp) $(NEt_2)_3$、HfCp $(NEt_2)_3$、Hf (iPr_2Cp) $(NMe_2)_3$、Hf (tBu_2Cp) $(NMe_2)_3$及其混合物。

24.如申請專利範圍第1至5項中任一項之方法，其係沈積含金屬介電膜，該介電膜包含式（I_2）化合物：

$$M^1O_b\,N_c, \qquad (I_2)，$$

其對應於式（I），其中 $a = 0$, $1.5 \leq b \leq 2.5$ 且 $0 < c \leq 0.5$，其中該含金屬之式（II_1）前驅物係選自由下列各物組成之群：Zr (MeCp) $(NMe_2)_3$、Zr (EtCp) $(NMe_2)_3$、ZrCp $(NMe_2)_3$、Zr (MeCp) $(NEtMe)_3$、Zr (EtCp) $(NEtMe)_3$、ZrCp $(NEtMe)_3$、Zr (MeCp) $(NEt_2)_3$、Zr (EtCp) $(NEt_2)_3$、ZrCp $(NEt_2)_3$、Zr (iPr_2Cp) $(NMe_2)_3$、Zr (tBu_2Cp) $(NMe_2)_3$、Hf (MeCp) $(NMe_2)_3$、Hf (EtCp) $(NMe_2)_3$、HfCp $(NMe_2)_3$、Hf (MeCp) $(NEtMe)_3$、Hf (EtCp) $(NEtMe)_3$、HfCp $(NEtMe)_3$、Hf (MeCp) $(NEt_2)_3$、Hf (EtCp) $(NEt_2)_3$、HfCp $(NEt_2)_3$、Hf (iPr_2Cp) $(NMe_2)_3$、Hf (tBu_2Cp) $(NMe_2)_3$及其混合物。

25.如申請專利範圍第1至5項中任一項之方法，其係沈積含金屬介電膜，該介電膜包含式（I_3）化合物：

$(M^1_{1-a}\ M^2_a)\ O_b$ （I_3），

其對應於式（I），其中 $0 \leq a < 1$ 且 $c = 0$，其中該含金屬之式（II_1）前驅物係選自由下列各物組成之群：Zr (MeCp) $(NMe_2)_3$、Zr (EtCp) $(NMe_2)_3$、ZrCp $(NMe_2)_3$、Zr (MeCp) $(NEtMe)_3$、Zr (EtCp) $(NEtMe)_3$、ZrCp $(NEtMe)_3$、Zr (MeCp) $(NEt_2)_3$、Zr (EtCp) $(NEt_2)_3$、ZrCp $(NEt_2)_3$、Zr (iPr_2Cp) $(NMe_2)_3$、Zr (tBu_2Cp) $(NMe_2)_3$、Hf (MeCp) $(NMe_2)_3$、Hf (EtCp) $(NMe_2)_3$、HfCp $(NMe_2)_3$、Hf (MeCp) $(NEtMe)_3$、Hf (EtCp) $(NEtMe)_3$、HfCp $(NEtMe)_3$、Hf (MeCp) $(NEt_2)_3$、Hf (EtCp) $(NEt_2)_3$、HfCp $(NEt_2)_3$、Hf (iPr_2Cp) $(NMe_2)_3$、Hf (tBu_2Cp) $(NMe_2)_3$，且該含 M^2 金屬之前驅物係選自如上文所定義之矽衍生物或其鍺同系物、鉭衍生物、鑭系衍生物及鎂衍生物。

26.如申請專利範圍第1至5項中任一項之方法，其係沈積含金屬介電膜，該介電膜包含式（I_4）化合物：

$(M^1_{1-a}\ M^2_a)\ O_b\ N_c$ （I_4），

其對應於式（I），其中 $0 \leq a < 1$ 且 $0 < c \leq 0.5$，其中該含金屬之式（II_1）前驅物係選自由下列各物組成之群：Zr (MeCp) $(NMe_2)_3$、Zr (EtCp) $(NMe_2)_3$、ZrCp $(NMe_2)_3$、Zr (MeCp) $(NEtMe)_3$、Zr (EtCp) $(NEtMe)_3$、ZrCp $(NEtMe)_3$、Zr (MeCp) $(NEt_2)_3$、Zr (EtCp) $(NEt_2)_3$、ZrCp $(NEt_2)_3$、Zr (iPr_2Cp) $(NMe_2)_3$、Zr (tBu_2Cp) $(NMe_2)_3$、Hf (MeCp) $(NMe_2)_3$、Hf (EtCp) $(NMe_2)_3$、HfCp $(NMe_2)_3$、Hf (MeCp) $(NEtMe)_3$、Hf (EtCp) $(NEtMe)_3$、HfCp $(NEtMe)_3$、Hf (MeCp)

$(NEt_2)_3$、Hf (EtCp) $(NEt_2)_3$、HfCp $(NEt_2)_3$、Hf (iPr_2Cp) $(NMe_2)_3$、Hf (tBu_2Cp) $(NMe_2)_3$，該含 M^2 金屬之前驅物係選自如上文所定義之矽衍生物或其鍺同系物、鉭衍生物、鑭系衍生物及鎂衍生物，且將至少一種含氧前驅物及至少一種含氮前驅物引入該反應器中。

27.一種如申請專利範圍第1項所定義之式（II_1）化合物之用途，其係用以製造用於積體電路之介電膜，或用以製備用於隨機存取記憶體（Random Access Memories）之金屬絕緣體金屬（MIM）架構。

28.如申請專利範圍第27之用途，其中該式（II_1）化合物係選自：

Zr (EtCp) $(NMe_2)_3$、Zr (MeCp) $(NMe_2)_3$、ZrCp $(NMe_2)_3$、Hf (EtCp) $(NMe_2)_3$、Hf (MeCp) $(NMe_2)_3$ 及 HfCp $(NMe_2)_3$。

29.一種式（II_1）化合物，

$(R^2{}_tCp)\ M^1\ [N\ (R^{39})\ (R^{40})]_3$ （II_1），

其中 M^1 表示選自鉿（Hf）及鋯（Zr）之金屬；

R^{39} 及 R^{40} 相同或不同且獨立地表示氫原子；具有1至4個碳原子之直鏈或支鏈烷基；烷基矽烷基，其中該烷基為直鏈或支鏈且具有1至4個碳原子；二烷基矽烷基，其中各烷基彼此相同或不同，為直鏈或支鏈且具有1至4個碳原子；或三烷基矽烷基，其中各烷基彼此相同或不同，為直鏈或支鏈且具有1至4個碳原子；

R^2 係選自由下列各物組成之群：氫；具有1至4個碳

原子之直鏈或支鏈烷基；N-烷基胺基，其中該烷基為直鏈或支鏈且具有1至4個碳原子；N,N-二烷基胺基，其中各烷基彼此相同或不同，為直鏈或支鏈且具有1至4個碳原子；具有1至4個碳原子之直鏈或支鏈烷氧基；烷基矽烷基醯胺基；脒基；及羰基；

$0 \leq t \leq 5$，

其限制條件為該式（II_1）化合物不為 $ZrCp(NMe_2)_3$。

30.如申請專利範圍第29項所定義之式（II_1）化合物，其中 R^2、R^{39} 及 R^{40} 相同或不同且獨立地表示選自甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基及第三丁基之基團。

31.如申請專利範圍第30項所定義之式（II_1）化合物，其為：

$Zr(MeCp)(NMe_2)_3$、$Zr(EtCp)(NMe_2)_3$、、$Zr(MeCp)(NEtMe)_3$、$Zr(EtCp)(NEtMe)_3$、$ZrCp(NEtMe)_3$、$Zr(MeCp)(NEt_2)_3$、$Zr(EtCp)(NEt_2)_3$、$ZrCp(NEt_2)_3$、$Zr(iPr_2Cp)(NMe_2)_3$、$Zr(tBu_2Cp)(NMe_2)_3$、$Hf(MeCp)(NMe_2)_3$、$Hf(EtCp)(NMe_2)_3$、$HfCp(NMe_2)_3$、$Hf(MeCp)(NEtMe)_3$、$Hf(EtCp)(NEtMe)_3$、$HfCp(NEtMe)_3$、$Hf(MeCp)(NEt_2)_3$、$Hf(EtCp)(NEt_2)_3$、$HfCp(NEt_2)_3$、$Hf(iPr_2Cp)(NMe_2)_3$、$Hf(tBu_2Cp)(NMe_2)_3$。

32.如申請專利範圍第31項所定義之式（II_1）化合物，其為：

$Zr(EtCp)(NMe_2)_3$、$Zr(MeCp)(NMe_2)_3$、$Hf(EtCp)$

$(NMe_2)_3$、Hf (MeCp) $(NMe_2)_3$ 及 HfCp $(NMe_2)_3$。

十一、圖式：

如次頁

公告本

102年7月10日修正劃線頁(本)

102年7月10日修正替換頁

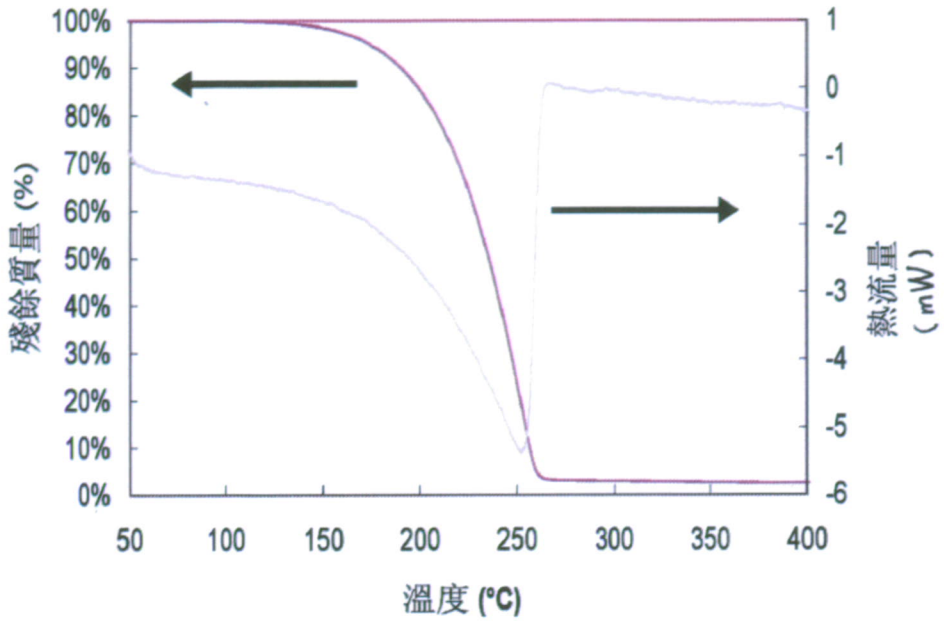


圖1

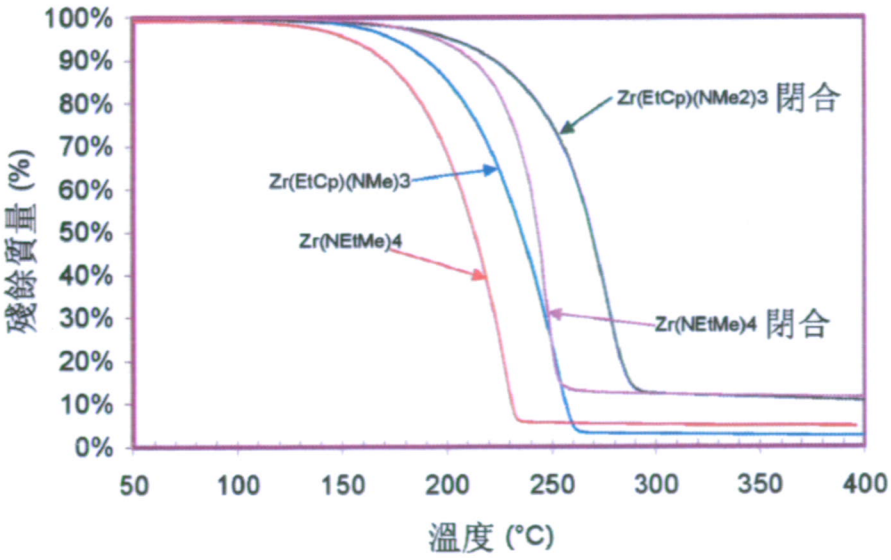


圖2

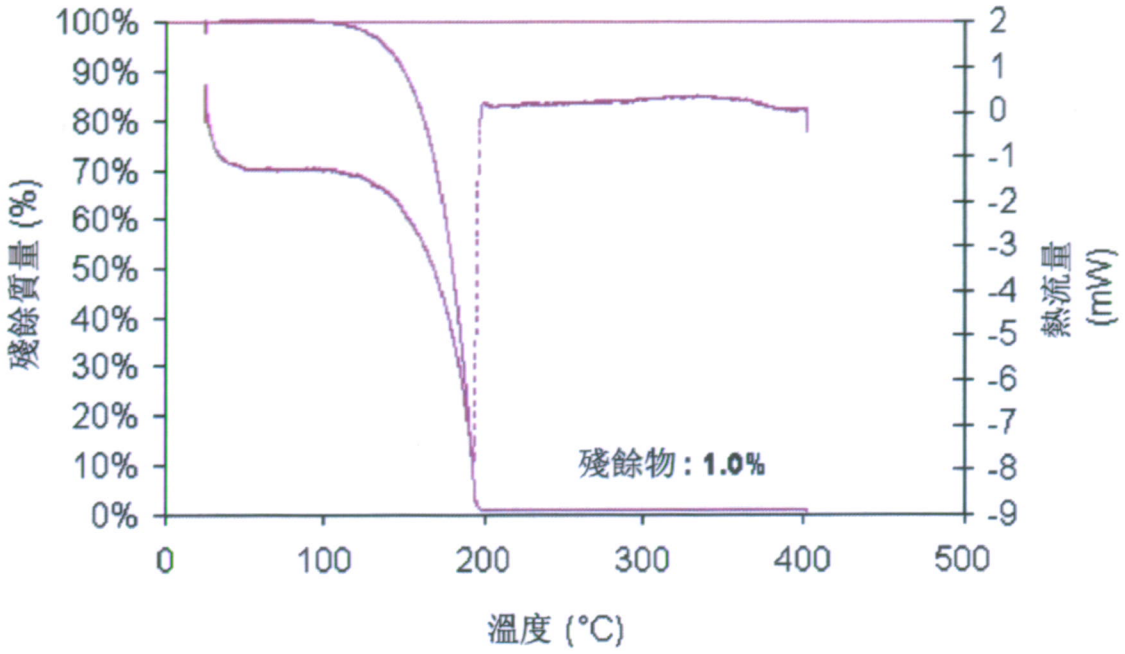

100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
殘餘質量 (%)
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-7
-8
-9
熱流量 (mW)
殘餘物 : 1.0%
0
100
200
300
400
500
溫度 (°C)

圖3

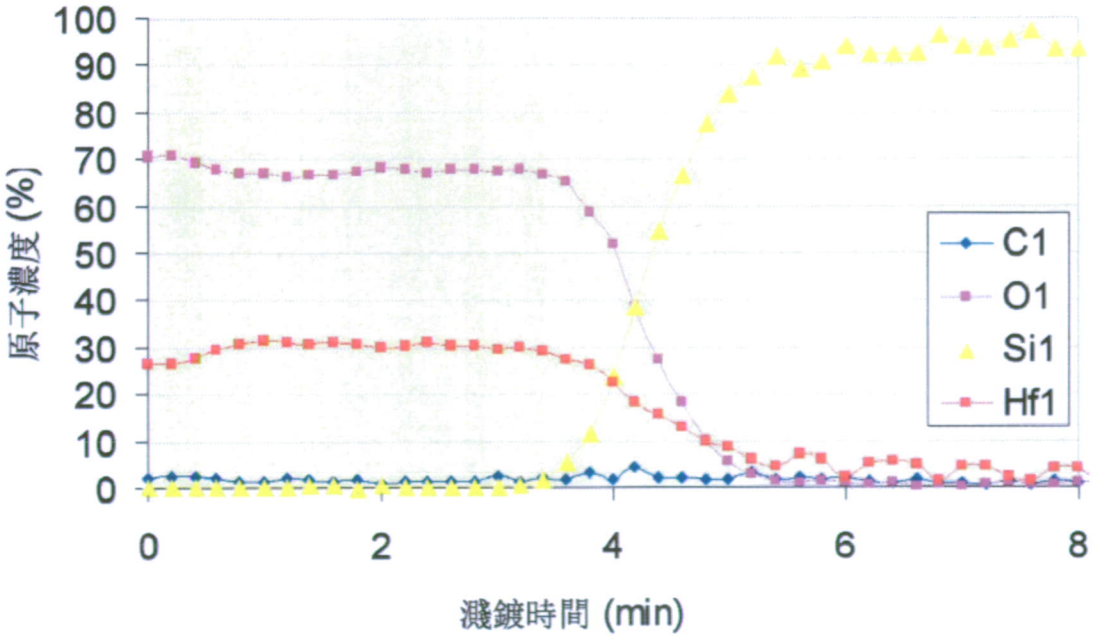

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
原子濃度 (%)
C1
O1
Si1
Hf1
0
2
4
6
8
濺鍍時間 (min)

圖4