



(21)申請案號：111148698

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 19 日

(51)Int. Cl.：

C07F9/94 (2006.01)

C23C16/40 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

H01L21/316 (2006.01)

(30)優先權：2021/12/21

美國

63/265,795

(71)申請人：美商慧盛材料美國責任有限公司 (美國) VERSUM MATERIALS US, LLC (US)
美國

(72)發明人：伊瓦諾夫 塞基烏拉底米諾維奇 IVANOV, SERGEI V. (RU)；薩沃 麥克 T SAVO, MICHAEL T. (US)；柯伊爾 傑生 P COYLE, JASON P. (US)

(74)代理人：陳展俊

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：107 項 圖式數：5 共 0 頁

(54)名稱

用於含鉍氧化物薄膜的烷基及芳基異配位鉍前驅物

(57)摘要

本發明揭示並請求保護的標的關於式 $\text{Bi}(\text{R}^a)_x(\text{Ar})_{3-x}$ 的鉍前驅物，其中 $x = 1$ 或 2 ，及其作為用於沉積含金屬膜的前驅物的用途。

The disclosed and claimed subject matter relates to bismuth precursors of the formula $\text{Bi}(\text{Ra})_x(\text{Ar})_{3-x}$ where $x = 1$ or 2 and the use thereof as precursors for deposition of metal-containing films.

指定代表圖：

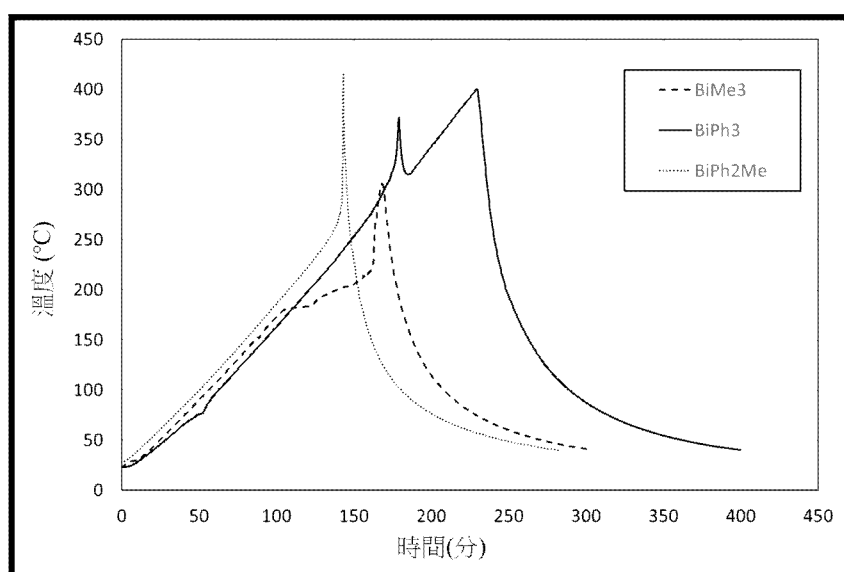


圖 2



【發明摘要】

【中文發明名稱】 用於含鉍氧化物薄膜的烷基及芳基異配位鉍前驅物

【英文發明名稱】 ALKYL AND ARYL HETEROLEPTIC BISMUTH

PRECURSORS FOR BISMUTH OXIDE CONTAINING THIN FILMS

【中文】

本發明揭示並請求保護的標的關於式 $\text{Bi}(\text{R}^a)_x(\text{Ar})_{3-x}$ 的鉍前驅物，其中 $x = 1$ 或 2 ，及其作為用於沉積含金屬膜的前驅物的用途。

【英文】

The disclosed and claimed subject matter relates to bismuth precursors of the formula $\text{Bi}(\text{Ra})_x(\text{Ar})_{3-x}$ where $x = 1$ or 2 and the use thereof as precursors for deposition of metal-containing films.

【指定代表圖】 圖2

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 用於含銻氧化物薄膜的烷基及芳基異配位銻前驅物

【英文發明名稱】 ALKYL AND ARYL HETEROLEPTIC BISMUTH

PRECURSORS FOR BISMUTH OXIDE CONTAINING THIN FILMS

【技術領域】

【0001】 本發明揭示並請求保護的標的關於式 $\text{Bi}(\text{R}^a)_x(\text{Ar})_{3-x}$ 的銻前驅物，其中 $x = 1$ 或 2 ，及其作為用於沉積含銻膜的前驅物的用途。

【先前技術】

【0002】 含金屬膜係用於半導體及電子應用。化學氣相沉積(CVD)及原子層沉積(ALD)已被用作生產半導體裝置薄膜的主要沉積技術。這些方法能夠通過含金屬化合物(前驅物)的化學反應獲得保形膜(金屬、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬矽化物等)。該化學反應發生在可包括金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬矽化物及其他表面在內的表面上。在CVD及ALD中，該前驅物分子在獲得具有高保形性及低雜質的高品質膜方面起著關鍵作用。CVD及ALD製程中基材的溫度係選擇前驅物分子的重要考慮因素。在 150 至 500 攝氏度($^{\circ}\text{C}$)範圍內的較高基材溫度會促進較高膜生長速率。較佳的前驅物分子必須在此溫度範圍內保持安定。該較佳前驅物能夠以液相輸送到反應容器中。前驅物的液相輸送一般提供比固相前驅物更均勻的前驅物輸送至該反應容器。

【0003】 CVD及ALD製程越來越多地被使用，因為其具有增進的組成控制、高膜均勻性及有效控制摻雜的優點。再者，CVD及ALD製程在與現代微電

子裝置相關的高度非平面幾何形狀上提供優異的保形步階覆蓋(conformal step coverage)。

【0004】 CVD係一種使用前驅物於基材表面上形成薄膜的化學製程。在典型的CVD製程中，該前驅物在低壓或環境壓力反應艙中通過基材(例如，晶圓)的表面上面。該前驅物於該基材表面上反應及/或分解，形成沉積材料的薄膜。電漿可用以輔助前驅物的反應或材料性質的改進。揮發性副產物藉由通過該反應艙的氣體流去除。該沉積膜厚度可能難以控制，因為其取決於許多參數的協調，例如溫度、壓力、氣體流量和均勻性、化學耗盡效應及時間。

【0005】 ALD係一種用於沉積薄膜的方法。其係一種以可提供精確的厚度控制並且將由前驅物提供的材料的保形性薄膜沉積於不同組成的基材表面上之表面反應為基礎的自限性、連續、獨特的膜生長技術。在ALD中，該前驅物在該反應的期間分離。使該第一前驅物通過該基材表面上面，於該基材表面上產生一單層。任何過量的未反應前驅物皆被泵抽至該反應艙外。然後使第二前驅物通過該基材表面上面並且與該第一前驅物反應，於該基材表面上的最初形成的膜單層上面形成第二膜單層。電漿可用以輔助前驅物或共反應物的反應或材料品質的改進。此循環可接著重複進行以產生期離厚度的膜。

【0006】 薄膜，特別是含金屬薄膜，具有多種重要應用，例如奈米技術及半導體裝置的製造。此應用的實例包括電容器電極、閘極電極、黏合劑擴散阻障層及積體電路。

【0007】 三甲基鉍(BiMe_3)及三苯基鉍(BiPh_3)係揮發性全同配位鉍化合物，在一定程度上可用作ALD前驅物。儘管如此，其並非ALD應用的實施選項。除其他事項外，三甲基鉍難以以安全方式純化並且輸送。參見Adv. Mater.

Opt. Electron., 10, 193 (2000) ; Integr. Ferroelectr., 45, 215 (2002) 。三甲基鉍亦為一自燃性液體，其於MOCVD應用中用作鉍源時已經用二噁烷安定化以防止爆炸。儘管三甲基鉍及三乙基鉍係用於MOCVD應用，但是由於熱安定性非常低而非原子層沉積的實施選項。參見Chem. Vap. Deposition, 19, 61-67 (2013) 。儘管三苯基鉍具有良好的熱安定性並且係用於原子層沉積，但是三苯基鉍為蒸氣壓非常低的固體。參見Thin Solid Films, 622, 65-70 (2017) and Chem. Vap. Deposition, 6, 139-145 (2000) 。這些缺點對於半導體裝置的大量製造是有問題的，因此排除其於需要高度控制保形性及前驅物通量的應用中的用途。

【0008】除了考慮作為鉍前驅物的全同配位烷基及芳基化合物之外，已知其他鉍化合物以有限的能力用於ALD，如圖1舉例說明的。參見Coord. Chem. Rev., 251, 974-1006 (2007) ; Coord. Chem. Rev., 257, 3297-3322 (2013) ; Organomet. Chem., 42, 1-53 (2019) 。舉例來說，叁(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸)鉍具有高分子量並且需要高源溫度才能輸送前驅物。此前驅物具有275至300°C的窄ALD窗口。於較低沉積溫度下，觀察到前驅物凝結，而於較高溫度下，每一循環的生長速率降低。參見J. Phys. Chem. C, 116, 3449-3456 (2012)) 。

【0009】鉍烷氧化物化合物相對容易製備並且易揮發。在加熱至200°C以下的基材上演示使用鉍烷氧化物前驅物的Bi₂O₃的ALD。然而，於高於200°C，明確地說接近300°C的溫度下，由於高熱分解速率，鉍烷氧化物不太可能適用於Bi₂O₃的ALD。參見J. Vac. Sci. Technol. A., 32(1), 01A113 (2014) 。

【0010】含矽的鉍化合物用於臭氧ALD製程是有問題的。據顯示該前驅物叁(六甲基二矽氮烷)鉍及叁(三甲基矽烷基甲基)鉍以基於臭氧的ALD沉積矽酸鉍薄膜。參見Chem. Vap. Deposition, 11, 362-367 (2005) 。

【0011】 鉍化合物的用途也描述於：Thin Solid Films, 622, 65-70 (2017)；美國專利第5,902,639號；美國專利第7,618,681號；美國專利第6,916,944號；美國專利第10,186,570號；及美國專利申請公開第2010/0279011號。這些或上述參考文獻皆未描述經由使用異配位鉍前驅物與本文揭示並請求保護的芳基及烷基前驅物的通孔製程進行的 Bi_2O_3 的可行性ALD。

【發明內容】

【0012】 本發明揭示並請求保護的標的關於式 $\text{Bi}(\text{R}^a)_x(\text{Ar})_{3-x}$ 的鉍前驅物，其中 $x=1$ 或 2 ，及其作為前驅物用於在高處理量製程參數之下沉積鉍氧化物薄膜的用途。此外，該製程參數與半導體製造中用於沉積高品質金屬氧化物薄膜的當前技術水準的方法相兼容。因此，混合金屬氧化物薄膜可利用本發明的方法及組合物獲得。當二或更多製程兼容時，二製程可於單台設備上連續運行而無需停機以於參數之間切換(例如，改變基材溫度)。原子層沉積的高處理量製程參數目標縮短的週期時間。本發明的前驅物組合物能夠實現高前驅物通量、短前驅物吹掃時間、於約 200°C 與約 400°C 之間的基材溫度下的自限性生長行為 (self-limiting growth behavior)，及在一些具體實例中，使用臭氧作為第二前驅物。

【0013】 在一具體實例中，本發明揭示並請求保護的標的關於式 $\text{Bi}(\text{R}^a)_x(\text{Ar})_{3-x}$ 的異配位鉍化合物，其中

(i) $x = 1$ 或 2 ，

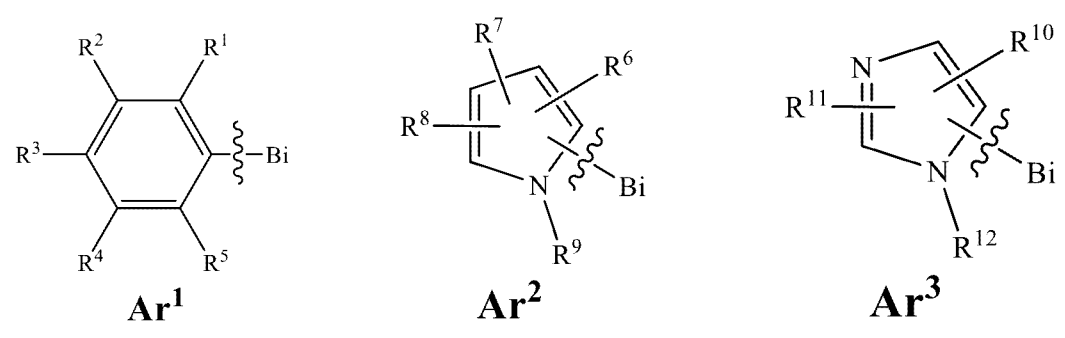
(ii) R^a 各自獨立地為未經取代的線性 C_1 - C_6 烷基、被一或更多鹵素取代的線性 C_1 - C_6 烷基、被胺基取代的線性 C_1 - C_6 烷基、未經取代的分支 C_3 - C_6 烷基、被一

或更多鹵素取代的分支C₃-C₆烷基、被胺基取代的分支C₃-C₆烷基、未經取代的胺、經取代的胺及-Si(CH₃)₃中之其一，及

(iii) Ar各自獨立地為C₃-C₈未經取代的芳族基團、被一或更多鹵素取代的C₃-C₈芳族基團、被胺基取代的C₃-C₈芳族基團、五員雜環族環及六員雜環族環中之其一。

據顯示如此配製的鉍化合物對於半導體裝置製造時的原子層沉積製程具有有利的熱安定性及蒸氣壓。

【0014】 在上述具體實例之一態樣中，Ar各自獨立地為下列中的其一：



其中R¹-R¹²各自獨立地為H或R^a。在更具體的具體實例中，R¹-R¹²各自獨立地為H、未經取代的線性C₁-C₆烷基及未經取代的分支C₃-C₆烷基。

【0015】 在另一具體實例中，本發明揭示並請求保護的標的包括上述異配位鉍化合物在ALD沉積製程中的用途。

【圖式簡單說明】

【0016】 所包括的後附圖式是為了提供對本發明揭示的標的進一步理解並且併入並構成本說明書的一部分，其舉例說明本發明揭示的具體實例並且與發明內容一起用以解釋本發明揭示的標的之原理。在該圖式中：

【0017】 圖1舉例說明用於沉積含鉍氧化物的薄膜的習用技藝ALD鉍前驅物；

【0018】圖2舉例說明 BiMe_3 、 BiPh_2Me 及 BiPh_3 的差示掃描量熱法並且比較其各自的熱分解起始；

【0019】圖3舉例說明異配位鉍前驅物的蒸氣壓曲線(包括全同配位前驅物 BiMe_3 及 BiPh_3 的蒸氣壓曲線以供比較)；

【0020】圖4舉例說明在不同脈衝時間時使用異配位和全同配位鉍前驅物的 Bi_2O_3 薄膜的生長速率。異配位前驅物顯示出指示ALD機制的更好的飽和行為；及

【0021】圖5舉例說明鉍氧化物厚度對ALD循環次數的依賴性及可實現的自限性生長。

【實施方式】

【0022】本文引用的所有參考文獻，包括公開案、專利申請案及專利，皆以引用的方式併入本文，其程度如同各自參考文獻被單獨地並具體地指示為藉由引用併入本文並在此完整闡述。

【0023】在描述本發明揭示並請求保護的標的之上下文中(尤其是在後附申請專利範圍的上下文中)，除非在本文中另行指明或與上下文明顯矛盾，否則措辭“一”及“該”及類似對象的使用應被解釋為涵蓋單數及複數。除非另行指明，否則措辭“包含”、“具有”、“包括”及“含有”應解釋為開放式措辭(即，意指“包括，但不限於，”)。除非在此另行指明，否則本文中數值範圍的列舉僅意欲用作個別表示落於該範圍內的各自單獨值之簡寫方法，並且各自單獨值都被併入本說明書，就如同其於本文中被單獨引用一樣。除非本文另行指明或與上下文明顯矛盾，否則本文描述的所有方法皆可以任何合適的順序執行。除非另行

請求，否則本文提供的所有實施例或示範性語言(比方說，“例如”)之使用僅意欲更好地舉例說明本發明揭示並請求保護的標的，並且不對本發明揭示並請求保護的標的之範疇構成限制。說明書中的任何語言都不應解釋為表示任何未請求保護的元件對於實施本發明揭示並請求保護的標的不可或缺。在說明書及申請專利範圍書中的措辭“包含”或“包括”之使用包括更狹義的語言“基本上由...所組成”及“由...所組成”。

【0024】 本文描述的本發明揭示並請求保護的標的之具體實例包括發明人已知之用於進行本發明揭示並請求保護的標的之最佳方式。當閱讀前述說明時，那些具體實例的變型對於普通熟悉此技藝者而言將變得顯而易見。發明人期望熟練的技術人員適當地採用此變型，並且發明人希望以不同於本文具體描述的方式來實踐本發明揭示並請求保護的標的。因此，本發明揭示並請求保護的標的包括適用法律所允許的後附申請專利範圍所述標的之所有修飾及等同物。再者，除非本文另行指明或與上下文明顯矛盾，否則本發明揭示並請求保護的標的涵蓋上述元件在其所有可能的變型的任何組合。

【0025】 為了便於參考，“微電子裝置”或“半導體裝置”相當於為用於微電子、積體電路或計算機晶片應用而製造的半導體基材、平板顯示器、相變記憶體裝置、太陽能電池板及其他產品(包括包含太陽能基板、光伏電池及微機電系統(MEMS))。太陽能基板包括，但不限於，矽、非晶矽、多晶矽、單晶矽、CdTe、硒化銅銦、硫化銅銦及鎵上砷化鎵。該太陽能基板可經摻雜或未經摻雜。應當理解該措辭“微電子裝置”或“半導體裝置”並不意指以任何方式進行限制，而是包括最終將成為微電子裝置或微電子組件的任何基板。

【0026】如本文所定義的，措辭“阻障材料”相當於本領域中用以密封金屬線，例如，銅互連件，以使前述金屬，例如，銅，擴散到介電材料中的任何材料減至最化。較佳的阻障層材料包括鉭、鈦、鈺、鉛及其他耐火金屬及其氮化物和矽化物。

【0027】“實質上不含”在本文中定義為小於0.001重量%。“實質上不含”也包括0.000重量%。該措辭“不含”意指0.000重量%。如本文所用的，“約”意欲對應於所述值的±5%以內。

【0028】在所有此組合物中，其中參考包括零下限的重量百分比(或“重量%”)範圍討論該組合物的特定組分，應當理解該組合物的各個特定具體實例中可存有或沒有此組分，並且在存有此組分的情況下，其可以採用此組分的組合物之總重量為基準計低至0.001重量百分比的濃度存在。注意該組分的所有百分比皆為重量百分比並且以該組合物的總重量(也就是說，100%)為基準計。凡提及“一或更多”或“至少一”包括“二或更多”及“三或更多”等。

【0029】在適用的情況下，除非另行指明，否則所有重量百分比皆為“純的”，意指其不包括當加於該組合物中時存在於其中的水溶液。舉例來說，“純”意指未稀釋的酸或其他材料的重量%的量(即，100 g的85%磷酸包含85 g酸及15 g稀釋劑)。

【0030】再者，當按重量%提及本文所述的組合物時，咸應理解在任何情況下，所有組分的重量%，包括非必要組分，例如雜質，加起來不得超過100重量%。在“基本上由”所述組分組成的組合物中，此組分的總和可達到該組合物的100重量%或可達到小於100重量%。當該組分加起來小於100重量%時，此組合物可包括一些少量的非必須污染物或雜質。舉例來說，在一此具體實例中，

該配方可含有2重量%或更少的雜質。在另一具體實例中，該配方可含有1重量%或更少的雜質。在另一具體實例中，該配方可含有0.05重量%或更少的雜質。在其他這樣的具體實例中，該構成成分可形成該組合物的至少90重量%，更佳地至少95重量%，更佳地至少99重量%，更佳地至少99.5重量%，最佳地至少99.9重量%，並且可包括其他不影響該組合物性能的成分。否則，若不存在顯著的非必須雜質成分，則咸應理解所有必須成分的溶液將基本上加起來達到100重量%。

【0031】 本文使用的標題並非意在限制；相反地，其僅用於組織目的。

【0032】 示範性具體實例s

【0033】 如上文提及的，本發明揭示並請求保護的標的關於用作ALD前驅物的異配位鉍化合物。

【0034】 本發明揭示並請求保護的異配位鉍前驅物

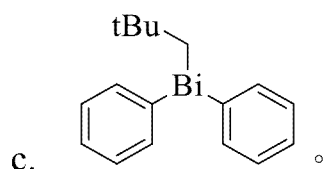
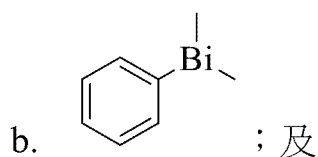
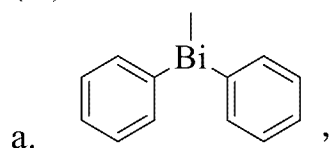
【0035】 在一具體實例中，本發明揭示並請求保護的標的關於式 $\text{Bi}(\text{R}^a)_x(\text{Ar})_{3-x}$ 的異配位鉍化合物，其中

(i) $x = 1$ 或 2 ，

(ii) R^a 各自獨立地為未經取代的線性 C_1 - C_6 烷基、被一或更多鹵素取代的線性 C_1 - C_6 烷基、被胺基取代的線性 C_1 - C_6 烷基、未經取代的分支 C_3 - C_6 烷基、被一或更多鹵素取代的分支 C_3 - C_6 烷基、被胺基取代的分支 C_3 - C_6 烷基、未經取代的胺、經取代的胺及 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 中之其一，

(iii) Ar 各自獨立地為 C_3 - C_8 未經取代的芳族基團、被一或更多鹵素取代的 C_3 - C_8 芳族基團、被胺基取代的 C_3 - C_8 芳族基團、五員雜環族環及六員雜環族環中之其一，及

(iv) 該前驅物不包括：



據顯示如此配製的鉍化合物對於半導體裝置製造時的原子層沉積製程具有有利的熱安定性及蒸氣壓。

【0036】 R^a 烷基取代基

【0037】 如上文提及的， R^a 各自獨立地為未經取代的線性 C_1 - C_6 烷基、被一或更多鹵素取代的線性 C_1 - C_6 烷基、被胺基取代的線性 C_1 - C_6 烷基、未經取代的分支 C_3 - C_6 烷基、被一或更多鹵素取代的分支 C_3 - C_6 烷基、被胺基取代的分支 C_3 - C_6 烷基、未經取代的胺、經取代的胺及 $-Si(CH_3)_3$ 中之其一，

【0038】 在一具體實例中， R^a 為未經取代的線性 C_1 - C_6 烷基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係甲基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係乙基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係丙基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係丁基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係戊基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係己基。

【0039】 在一具體實例中， R^a 係被一或更多鹵素取代之經取代的線性 C_1 - C_6 烷基。在本具體實例之一態樣中， R^a 被一或更多鹵素取代的甲基。在本具體實例之一態樣中， R^a 被一或更多鹵素取代的乙基。在本具體實例之一態樣中， R^a 被一或更多鹵素取代的丙基。在本具體實例之一態樣中， R^a 被一或更多鹵素

取代的丁基。在本具體實例之一態樣中， R^a 被一或更多鹵素取代的戊基。在本具體實例之一態樣中， R^a 被一或更多鹵素取代的己基。在本具體實例之一態樣中，該一或更多鹵素包括氟。在本具體實例之一態樣中，該一或更多鹵素包括氯。在本具體實例之一態樣中，該一或更多鹵素包括溴。在本具體實例之一態樣中，該一或更多鹵素包括碘。

【0040】 在一具體實例中， R^a 係經取代的線性 C_1 - C_6 被胺基取代的烷基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係被胺基取代的甲基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係被胺基取代的乙基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係被胺基取代的丙基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係被胺基取代的丁基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係被胺基取代的戊基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係被胺基取代的己基。

【0041】 在一具體實例中， R^a 係未經取代的分支 C_3 - C_6 烷基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係異丙基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係異丁基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係第二丁基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係第三丁基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係分支戊基舉例來說新戊基、第二戊基或第三戊基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係新戊基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係分支己基。

【0042】 在一具體實例中， R^a 係被一或更多鹵素取代之經取代的分支 C_3 - C_6 烷基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係被一或更多鹵素取代的異丙基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係被一或更多鹵素取代的異丁基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係被一或更多鹵素取代的第二丁基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係被一或更多鹵素取代的第三丁基。在本具體實例之一態樣中， R^a 係被一或更

多鹵素取代的分支戊基。在本具體實例之一態樣中，R^a係被一或更多鹵素取代的新戊基。在本具體實例之一態樣中，R^a係被一或更多鹵素取代的己基。在本具體實例之一態樣中，該一或更多鹵素包括氟。在本具體實例之一態樣中，該一或更多鹵素包括氯。在本具體實例之一態樣中，該一或更多鹵素包括溴。在本具體實例之一態樣中，該一或更多鹵素包括碘。

【0043】 在一具體實例中，R^a係經取代的分支C₃-C₆被胺基取代的烷基。在本具體實例之一態樣中，R^a係被胺基取代的異丙基。在本具體實例之一態樣中，R^a係被胺基取代的異丁基。在本具體實例之一態樣中，R^a係被胺基取代的第二丁基。在本具體實例之一態樣中，R^a係被胺基取代的第三丁基。在本具體實例之一態樣中，R^a係被胺基取代的分支戊基。在本具體實例之一態樣中，R^a係被胺基取代的新戊基。在本具體實例之一態樣中，R^a係被胺基取代的己基。

【0044】 在一具體實例中，R^a係未經取代的胺。

【0045】 在一具體實例中，R^a係經取代的胺。

【0046】 在一具體實例中，R^a係-Si(CH₃)₃。

【0047】 在一些具體實例中，該R^a具有表1所述的結構：

線性烷基	二級烷基	三級
甲基	異丙基	第三丁基
乙基	異丁基	第三戊基
丙基	異戊基	
正丁基	第二丁基	
正戊基	第二戊基	

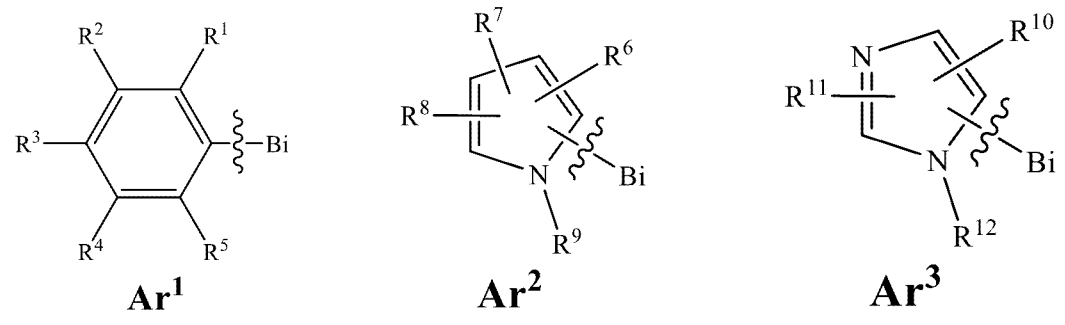
表1

【0048】 R^a取代基不限於表1中例舉的那些。

【0049】 Ar取代基

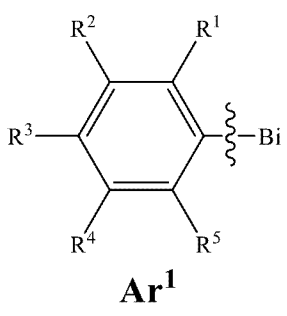
【0050】 如上文提及的，Ar各自獨立地為C₃-C₈未經取代的芳族基團、被一或更多鹵素取代的C₃-C₈芳族基團、被胺基取代的C₃-C₈芳族基團、五員雜環族環及六員雜環族環中之其一。

【0051】 在一具體實例中，Ar各自獨立地為下列中之其一：



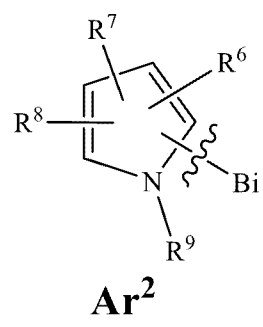
其中R¹-R¹²各自獨立地為H或R^a。在更具體的具體實例中，R¹-R¹²各自獨立地為H。在更具體的具體實例中，R¹-R¹²各自獨立地為R^a。在更具體的具體實例中，R¹-R¹²各自獨立地為相同的R^a。在更具體的具體實例中，R¹-R¹²各自獨立地為未經取代的線性C₁-C₆烷基。在更具體的具體實例中，R¹-R¹²各自獨立地為未經取代的分支C₃-C₆烷基。

【0052】 在一具體實例中，Ar各自為：



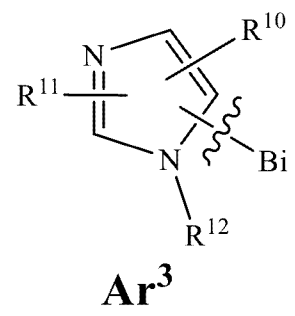
其中R¹-R⁵各自獨立地為H或R^a。在更具體的具體實例中，R¹-R⁵各自獨立地為H。在更具體的具體實例中，R¹-R⁵各自獨立地為R^a。在更具體的具體實例中，R¹-R⁵各自獨立地為相同的R^a。在更具體的具體實例中，R¹-R⁵各自為未經取代的線性C₁-C₆烷基。在更具體的具體實例中，R¹-R⁵各自為未經取代的分支C₃-C₆烷基。

【0053】 在一具體實例中，Ar各自為：



其中 R^6 - R^9 各自獨立地為H或 R^a 。在更具體的具體實例中， R^6 - R^9 各自獨立地為H。在更具體的具體實例中， R^6 - R^9 各自獨立地為 R^a 。在更具體的具體實例中， R^6 - R^9 各自獨立地為相同的 R^a 。在更具體的具體實例中， R^6 - R^9 各自為未經取代的線性 C_1 - C_6 烷基。在更具體的具體實例中， R^6 - R^9 各自為未經取代的分支 C_3 - C_6 烷基。

【0054】 在一具體實例中，Ar各自為：



其中 R^{10} - R^{12} 各自獨立地為H或 R^a 。在更具體的具體實例中， R^{10} - R^{12} 各自獨立地為H。在更具體的具體實例中， R^{10} - R^{12} 各自獨立地為 R^a 。在更具體的具體實例中， R^{10} - R^{12} 各自獨立地為相同的 R^a 。在更具體的具體實例中， R^{10} - R^{12} 各自為未經取代的線性 C_1 - C_6 烷基。在更具體的具體實例中， R^{10} - R^{12} 各自為未經取代的分支 C_3 - C_6 烷基。

【0055】 在一些具體實例中，該Ar具有如表2例示的結構：

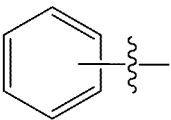
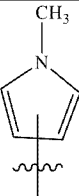
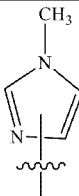
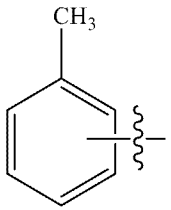
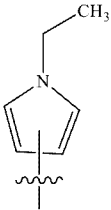
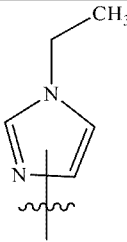
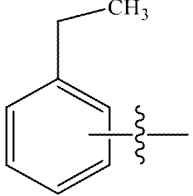
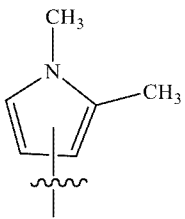
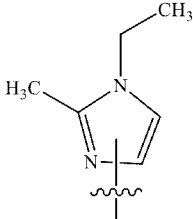
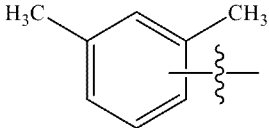
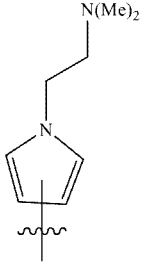
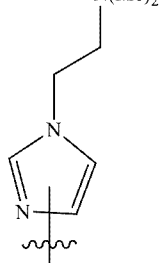
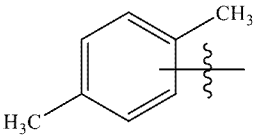
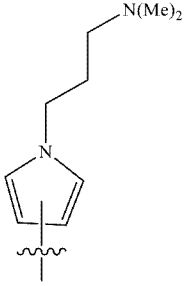
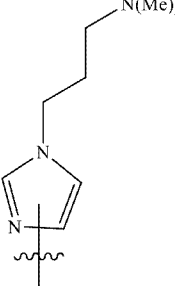
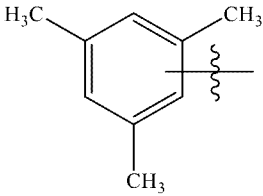
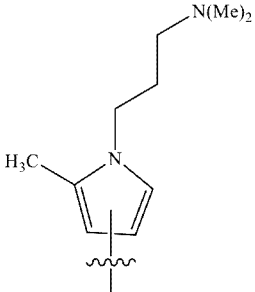
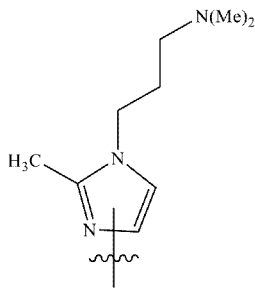
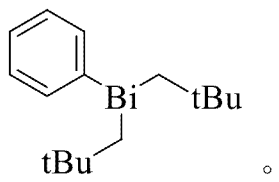
芳基 - Ar ¹	吡咯基 - Ar ²	咪唑基 - Ar ³
		
		
		
		
		
		

表2

【0056】 該Ar取代基不限於表2中例舉的那些。

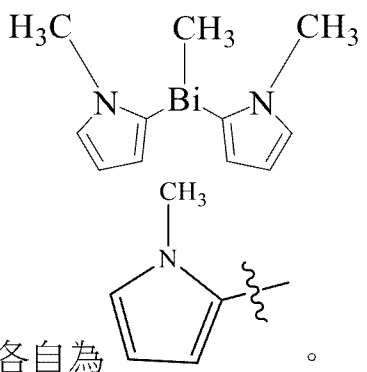
【0057】 示範性異配位鈹前驅物

【0058】 在本具體實例之一態樣中，該異配位鉍化合物為具有下列結構的“BiPhNp₂”：



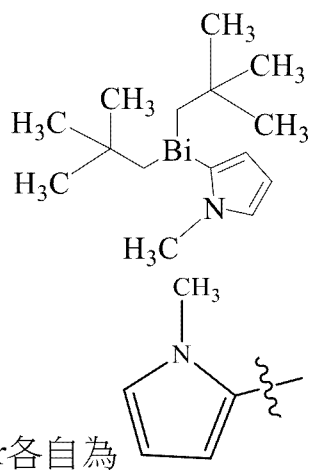
在本具體實例中，在該式Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}中，x = 2，R^a各自為新戊基並且Ar為苯基。

【0059】 在本具體實例之一態樣中，該異配位鉍化合物為具有下列結構的“BiPyr₂Me”：



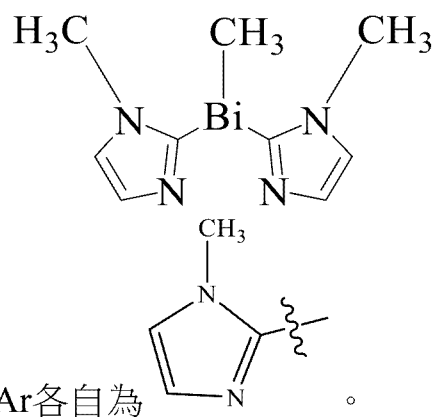
其中x = 1，R^a為甲基並且Ar各自為

【0060】 在本具體實例之一態樣中，該異配位鉍化合物為具有下列結構的“BiPyrNp₂”：



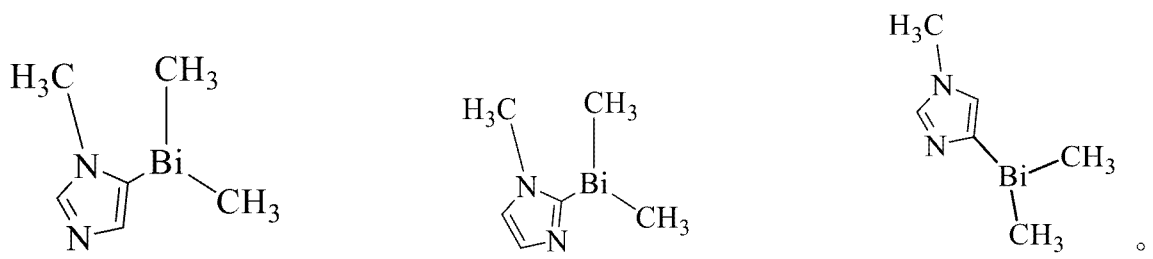
其中x = 2，R^a為新戊基並且Ar各自為

【0061】 在本具體實例之一態樣中，該異配位鉍化合物為具有下列結構的“BiImid₂Me”或具有下列結構的異構物：



其中 $x = 1$ ， R^a 為甲基並且Ar各自為。

【0062】 在本具體實例之一態樣中，該異配位鉍化合物為具有下列結構的“BiImidMe₂”或具有下列結構的異構物：



【0063】 使用方法

【0064】 本發明揭示並請求保護的標的另外包括式 $Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$ 的異配位鉍化合物的用途，其中

(i) $x = 1$ 或 2 ，

(ii) R^a 各自獨立地為未經取代的線性 C_1 - C_6 烷基、被一或更多鹵素取代的線性 C_1 - C_6 烷基、被胺基取代的線性 C_1 - C_6 烷基、未經取代的分支 C_3 - C_6 烷基、被一或更多鹵素取代的分支 C_3 - C_6 烷基、被胺基取代的分支 C_3 - C_6 烷基、未經取代的胺、經取代的胺及 $-Si(CH_3)_3$ 中之其一，及

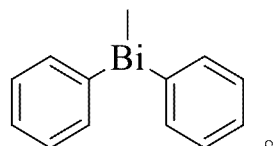
(iii) Ar各自獨立地為 C_3 - C_8 未經取代的芳族基團、被一或更多鹵素取代的 C_3 - C_8 芳族基團、被胺基取代的 C_3 - C_8 芳族基團、五員雜環族環及六員雜環族環中之其一

以使用此領域之習知技藝者已知的任何化學氣相沉積製程來沉積含鉍膜。如本文所用的，措辭“化學氣相沉積製程”表示任何使基材暴露於一或更多揮發性前驅物的製程，該前驅物於該基材表面上反應及/或分解以產生期望的沉積。

【0065】 在一具體實例中，該方法包括異配位鉍化合物利用原子層沉積製程(ALD)沉積含鉍膜之用途。如本文所用的，該措辭“原子層沉積製程”或ALD表示把材料的膜沉積於變化組成的基材上之自限性(例如，各反應周期所沉積膜材料量恆定)連續表面化學。儘管本文所用的前驅物、試劑及來源有時候可能被描述成“氣態”，但是或了解該前驅物可能是液態或固態，該前驅物係經由直接汽化、發泡或昇華利用或沒用惰性氣體輸送至該反應器中。於一些案例中，該經汽化的前驅物能通過電漿產生器。本文所用的措辭“反應器”包括，但不限於，反應艙、反應容器或沉積艙。

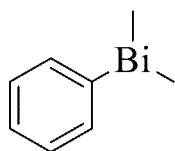
【0066】 在一具體實例中，在本發明揭示並請求保護的沉積含鉍膜的方法中使用之異配位鉍化合物包括，基本上由下列組成或由下列組成：上文章節“本發明揭示並請求保護的異配位鉍前驅物”中所述之本發明揭示並請求保護的異配位鉍前驅物 $\text{Bi}(\text{R}^a)_x(\text{Ar})_{3-x}$ 。在本具體實例之一態樣中，該異配位鉍前驅物包括，基本上由下列組成或由下列組成： BiPhNp_2 。在本具體實例之一態樣中，該異配位鉍前驅物包括，基本上由下列組成或由下列組成： BiPyr_2Me 。在本具體實例之一態樣中，該異配位鉍前驅物包括，基本上由下列組成或由下列組成： BiPyrNp_2 。在本具體實例之一態樣中，該異配位鉍前驅物包括，基本上由下列組成或由下列組成： BiImid_2Me 。在本具體實例之一態樣中，該異配位鉍前驅物包括，基本上由下列組成或由下列組成： BiImidMe_2 。

【0067】 在另一個具體實例中，在用以沉積含鉍膜之本發明揭示並請求保護的方法中使用的異配位鉍化合物包括，基本上由下列組成或由下列組成：式 $\text{Bi(R}^a)_x(\text{Ar})_{3-x}$ 的異配位鉍前驅物，其中 $x = 1$ ， R^a 為甲基並且 Ar 各自為苯基 (“ BiPh_2Me ”)：



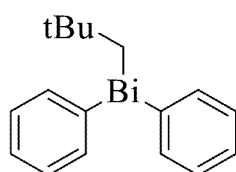
Organometallics, 20(3), 586-589 (2001)及Chem. Ber., 118, 1031-1038 (1985)中有描述該前驅物 BiPh_2Me ，但是未描述其於沉積製程中的用途。

【0068】 在另一具體實例中，在用以沉積含鉍膜之本發明揭示並請求保護的方法中使用的異配位鉍化合物包括，基本上由下列組成或由下列組成：式 $\text{Bi(R}^a)_x(\text{Ar})_{3-x}$ 的異配位鉍前驅物，其中 $x = 2$ ， R^a 各自為甲基並且 Ar 為苯基 (“ BiPhMe_2 ”)：



Z. Naturforsch., B, 40, 1476 (1985)中有描述該前驅物 BiPhMe_2 ，但是未描述其於沉積製程中的用途。

【0069】 在另一具體實例中，在用以沉積含鉍膜之本發明揭示並請求保護的方法中使用的異配位鉍化合物包括，基本上由下列組成或由下列組成：式 $\text{Bi(R}^a)_x(\text{Ar})_{3-x}$ 的異配位鉍前驅物，其中 $x = 1$ ， R^a 為新戊基並且 Ar 各自為苯基 (“ BiPh_2Np ”)：



Organometallics, 22 (14), 2929-2924 (2003)中有描述該前驅物 BiPh_2Np ，但是未描述其於沉積製程中的用途。

【0070】 在另一具體實例中，在用以沉積含鉍膜之本發明揭示並請求保護的方法中使用的異配位鉍化合物包括，基本上由下列組成或由下列組成：上述式 $\text{Bi}(\text{R}^a)_x(\text{Ar})_{3-x}$ 的異配位鉍前驅物。

【0071】 可利用本發明揭示並請求保護的前驅物之化學氣相沉積製程包括，但不限於，用於製造半導體型微電子裝置的那些製程例如ALD及電漿強化ALD (PEAVD)。這，在一具體實例中，舉例來說，該含金屬膜使用ALD製程來沉積。在另一具體實例中，該含金屬膜使用電漿強化ALD (PEALD)製程來沉積。

【0072】 可於其上沉積本發明揭示並請求保護的前驅物的合適基材沒有特別限制並且根據期望的最終用途而變化。舉例來說，該基材可選自氧化物例如 HfO_2 系材料、 TiO_2 系材料、 ZrO_2 系材料、稀土氧化物系材料、三元氧化物系材料等等或氮化物系膜。其他基材可包括固體基材例如金屬基材(舉例來說， Au 、 Pd 、 Rh 、 Ru 、 W 、 Al 、 Ni 、 Ti 、 Co 、 Pt 及金屬矽化物(例如， TiSi_2 、 CoSi_2 和 NiSi_2)；含金屬氮化物的基材(例如， TaN 、 TiN 、 WN 、 TaCN 、 TiCN 、 TaSiN 及 TiSiN)；半導體材料(例如， Si 、 SiGe 、 GaAs 、 InP 、金剛石、 GaN 及 SiC)；絕緣體(例如， SiO_2 、 Si_3N_4 、 SiON 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、鈦酸鋇鋇)；其組合。較佳的基材包括 HfO_2 系材料、 TiO_2 系材料、 ZrO_2 系材料、稀土氧化物系材料及矽氧化物系材料。

【0073】 在此沉積方法及製程中可使用氧化劑。該氧化劑通常以氣態形式引入。合適的氧化劑的實例包括，但不限於，氧氣、水蒸氣、臭氧、氧電漿或其混合物。

【0074】 該沉積方法及製程也可能涉及一或更多吹掃氣體。該吹掃氣體係不會與該前驅物反應的惰性氣體，其係用以吹掃掉沒消耗掉的反應物及/或反應副產物。例示性吹掃氣體包括，但不限於，氬(Ar)、氮(N₂)、氦(He)、氖及其混合物。舉例來說，將吹掃氣體例如Ar以介於約10至約2000 sccm的流速供入該反應器經過約0.1至10000秒，藉以吹掃可能留在該反應器中的未反應的材料及任何副產物。

【0075】 該沉積方法及製程需要對該前驅物、氧化劑、其他前驅物或其組合中的至少其一施加能量以引發反應並且將該含金屬膜或塗層形成於該基材上。此能量能藉由，但不限於，熱、電漿、脈衝電漿、螺旋電漿、高密度電漿、誘導耦合電漿、X-射線、電子束、光子、遠距電漿方法及其組合來提供。在一些製程中，能使用二次RF頻率源來改變該基材表面處的電漿特性。當使用電漿時，該電漿產生製程可包含在該反應器中直接產生電漿的直接電漿產生製程或選擇性地在該反應器外側產生電漿並且供入該反應器的遠距電漿產生製程。

【0076】 當使用於此沉積方法及製程中時，合適前驅物-例如本發明揭示並請求保護的那些-可以種種不同方式輸送至該反應艙例如ALD反應器。在一些例子中，可利用液體運送系統。在其他例子中，可運用合併液體輸送及閃蒸(flash vaporization)處理單元，例如，舉例來說，明尼蘇達州，休爾瓦的MSP股份有限公司所製造的渦輪汽化器，使低揮發性材料能夠以容積測流方式運送，

導致可再現的輸送及沉積而不會使該前驅物熱分解。本文所述的前驅物組合物可經由直接液體注入(DLI)有效地當成來源試劑以將這些金屬前驅物的蒸氣流供入ALD反應器。

【0077】 當在這些沉積方法及製程中使用時，本發明揭示並請求保護的前驅物可與烴溶劑結合並且包括烴溶劑，由於其能被乾燥至亞ppm級的水，因此特別需要烴溶劑。能用於該前驅物的示範性烴溶劑包括，但不限於，甲苯、1,3,5-三甲苯(mesitylene)、枯烯(異丙基苯)、對-枯烯(4-異丙基甲苯)、1,3-二異丙基苯、辛烷、十二烷、1,2,4-三甲基環己烷、正-丁基環己烷及萘烷(十氫萘)。本發明揭示並請求保護的前驅物也可被儲存於不銹鋼容器中並且使用。在某些具體實例中，該烴溶劑係高沸點溶劑或具有100攝氏度或更高的沸點。本發明揭示並請求保護的前驅物也可與其他適合的金屬前驅物混合，而且該混合物可用以同時輸送兩種金屬以供生長含二元金屬膜。

【0078】 氬及/或其他氣體流可用作載氣以幫助在該前驅物脈衝期間將含有至少一本發明揭示並請求保護的前驅物的蒸氣輸送至該反應艙。當輸送該前驅物時，該反應艙製程壓力係介於1與50托耳之間，較佳地介於5與20托耳之間。

【0079】 在高品質含金屬膜的沉積中基材溫度可能是一重要製程變數。典型的基材溫度介於約150°C至約550°C。較高溫度可促成較高膜生長速率。

【0080】 有鑑於前述內容，本領域之習知技藝者將認知到本發明揭示並請求保護的標的另外包括下列化學氣相沉積製程中揭示並請求保護的前驅物的用途。

【0081】 在一具體實例中，本發明揭示並請求保護的標的包括一種將含銻膜形成於基材的至少一表面上之方法，其包括下列步驟：

a. 將具有該至少一表面的基材提供於反應容器中；

b. 藉由熱原子層沉積(ALD)製程使用本發明揭示並請求保護的前驅物中之其一作為該沉積製程的金屬來源化合物將含銻膜形成於該至少一表面上。

在本具體實例之另一態樣中，該方法包括將至少一反應物引入該反應容器中。

在本具體實例之另一態樣中，該方法包括將至少一反應物引入該反應容器中，

其中該至少一反應物係選自由水、雙原子氧、氧電漿、臭氧、NO、N₂O、

NO₂、一氧化碳、二氧化碳及其組合所組成的群組。在本具體實例之另一態樣

中，該方法包括將至少一反應物引入該反應容器中，其中該至少一反應物係選

自由氮、肼、單烷基肼、二烷基肼、氮、氮/氫、氮電漿、氮電漿、氮/氫電漿

及其組合所組成的群組。在本具體實例之另一態樣中，該方法包括將該至少一

種反應物引入該反應容器中，其中該至少一反應物係選自由氮、氮電漿、氮和

氮的混合物、氮和氮的混合物，氮/氮電漿、氮/氮電漿、含硼化合物、含矽化

合物及其組合所組成的群組。

【0082】 在一具體實例中，本發明揭示並請求保護的標的包括一種經由熱原子層沉積(ALD)製程或類熱ALD製程形成含銻膜之方法，該方法包括下列步驟：

a. 將基材提供於反應容器中；

b. 將本發明揭示並請求保護的前驅物中的其一或多者引入該反應容器中；

c. 用第一吹掃氣體吹掃該反應容器；

d. 將來源氣體引入該反應容器；

e. 用第二吹掃氣體吹掃該反應容器；

f. 依序重複進行步驟 b 至 e 直到獲得期望厚度的含鈹膜為止。

在本具體實例之另一態樣中，該來源氣體係選自水、雙原子氧、臭氧、NO、N₂O、NO₂、一氧化碳、二氧化碳及其組合的含氧來源氣體中之其一或多者。

在本具體實例之另一態樣中，該來源氣體係選自氨、肼、單烷基肼、二烷基肼、氮、氮/氫、氮電漿、氮電漿、氮/氫電漿及其混合物的含氮來源氣體中之其一或多者。在本具體實例之另一態樣中，該第一及第二吹掃氣體係各自獨立地選自氫、氮、氫、氬及其組合中之其一或多者。在本具體實例之另一態樣中，該方法另外包括對該一或更多前驅物、該來源氣體、該基材及其組合施加能量，其中該能量係熱、電漿、脈衝電漿、螺旋電漿、高密度電漿、誘導耦合電漿、X-射線、電子束、光子、遠距電漿方法及其組合中之其一或多者。在本具體實例之另一態樣中，該方法的步驟b另外包括以使用載氣流將該前驅物蒸氣輸送至該反應容器中的方式將該前驅物引入該反應容器。在本具體實例之另一態樣中，該方法的步驟b另外包括使用包含下列一或多者的溶劑介質：甲苯、1,3,5-三甲苯、異丙基苯、4-異丙基甲苯、1,3-二異丙基苯、辛烷、十二烷、1,2,4-三甲基環己烷、正-丁基環己烷及十氫茶及其組合。

【0083】 在本揭示內容之一態樣中，該鈹前驅物可用以共沉積多組分氧化物膜。多組分氧化物膜可另外包括選自鎂、鈣、鋇、鋇、鋁、鎳、銦、鈦、鋳、鉛、釩、鈮、鉍、鉬、鎢、碲及銻中的一或更多元素之氧化物。

【0084】 在一具體實例中，本發明揭示並請求保護的標的包括一種以熱原子層沉積(ALD)製程或類熱ALD製程形成含鈹多組分氧化物膜之方法，該方法包括下列步驟：

a. 將基材提供於反應容器中；

- b. 將本發明揭示並請求保護的鈹前驅物中的其一或多者引入該反應容器中；
- c. 將包括鈹以外的元素的共前驅物(co-precursor)中的其一或多者引入該反應容器中；
- d. 用第一吹掃氣體吹掃該反應容器；
- e. 將來源氣體引入該反應容器；
- f. 用第二吹掃氣體吹掃該反應容器；
- g. 依序重複進行步驟 b 至 f 直到獲得期望厚度的含鈹多組分氧化物膜為止。

【0085】 在另一具體實例中，本發明揭示並請求保護的標的包括一種以熱原子層沉積(ALD)製程或類熱ALD製程形成含鈹多組分氧化物膜之方法，該方法包括下列步驟：

- a. 將基材提供於反應容器中；
- b. 將本發明揭示並請求保護的鈹前驅物中的其一或多者引入該反應容器中；
- c. 用第一吹掃氣體吹掃該反應容器；
- d. 將來源氣體引入該反應容器中；
- e. 用第二吹掃氣體吹掃該反應容器；
- f. 將包含鈹以外的元素的共前驅物中的其一或多者引入該反應容器中；
- g. 用第三吹掃氣體吹掃該反應容器；
- h. 將來源氣體引入該反應容器中；
- i. 用第四吹掃氣體吹掃該反應容器；
- j. 依序重複進行步驟 b 至 i 直到獲得期望厚度的含鈹多組分氧化物膜為止。

【0086】該共前驅物的實例包括但不限於三甲基鋁、肆(二甲基胺基)鈦、肆(乙基甲基胺基)鋇、肆(乙基甲基胺基)鉛及叁(異丙基環戊二烯基)鏷。

【0087】在另一具體實例中，含鈹膜係直接沉積於促成自限性生長的物質上，即，“SLG氧化物層”。SLG氧化物層係刺激該含鈹膜的自限性生長之氧化物薄層(也是氧化物薄膜)。該自限性生長發生於該含鈹膜的沉積速率隨著循環次數的增加而顯著下降的地方及時間。於高深寬比特徵上薄膜的保形沉積需要自限性生長。不受理論的束縛，咸相信自限性生長係由於與SLG氧化物層上含鈹膜的沉積速率相比，含鈹膜上含鈹膜的沉積速率顯著較低。

【0088】該SLG氧化物的實例可包括但不限於氧化鋁及氧化鈦。該SLG氧化物層的厚度較佳為< 5 nm，更佳地< 3 nm，更佳為< 1 nm。

【0089】實施例

【0090】現在將參考本揭示內容的更明確的具體實例及為此具體實例提供支持的實驗結果。下文提供的實施例將更全面地舉例說明本發明揭示並請求保護的標的並且不應解釋為以任何方式限制本發明揭示的標的。

【0091】對本領域的習知技藝者顯而易見的是可在不悖離本發明揭示的標的之精神或範疇的情況下對本發明揭示的標的及本文提供的特定實施例進行各種修飾及變化。因此，本發明揭示的標的，包括由下列實施例提供的描述在內，意欲涵蓋在任何請求項及其等效物的範疇內之揭示標的的修飾及變化。

【0092】材料及方法：

【0093】實施例中描述的所有反應及操作皆在氮氣氣氛之下使用惰性氣氛手套箱或標準Schlenk技術進行。所有化學品皆來自Millipore-Sigma。

【0094】特定實施例

【0095】 實施例1：BiPh₂Cl的合成

【0096】 將BiCl₃ (34.23 g)溶於100 mL四氫呋喃中。將BiPh₃ (28.35 g)溶於200 mL四氫呋喃中。於-10°C下用1.5小時將該BiCl₃的四氫呋喃溶液逐滴加於該BiPh₃溶液。混濁溶液於室溫下攪拌過夜並且過濾以除去少量不溶性固體。在真空之下除去溶劑，得到白色固體。將該固體於60°C下真空乾燥1小時，用乙醚清洗，並且再乾燥。收集到34.2 g BiPh₂Cl，98%。

【0097】 分析：¹H NMR (C₆D₆, 25 °C)：7.35 (m, 4H), 7.62 (t, 4H), 8.29 (d, 2H)

【0098】 實施例2：BiPh₂Me的合成及純化

【0099】 Chem. Ber., 118, 1031-1038 (1985)中有描述BiPh₂Me的合成。有人嘗試重複提供難以藉由真空蒸餾純化的低純度材料之程序。將該反應溶劑改為甲苯，得到可藉由真空蒸餾純化的純材料。理論上，甲苯中的異質反應混合物將產物與不溶性雜質分離。該雜質若可溶，將催化產物分解。

【0100】 將BiPh₂Cl (34.23 g，85.9 mmol)懸浮於250 mL的甲苯中並且冷卻至-78 °C。經由套管逐滴添加MeLi (60 mL，1.6M於Et₂O中，96 mmol)並且將混合物攪拌18小時，同時暖化至室溫。在減壓之下除去所有揮發性組分以產生混濁油狀物。用數份己烷(3 x 50 mL)萃取該油狀物。藉由過濾收集各份己烷。合併濾液並且減壓濃縮得到無色油狀物(30.42g，99%)。藉由分餾真空蒸餾純化該油狀物。於31°C/60毫托耳下收集第一餾分，呈無色油狀物(3.5 g，藉由¹H NMR確認為BiPhMe₂)。於98°C/77毫托耳下收集第二主要餾分(25.2 g，78%)。

【0101】 分析：¹H NMR (C₆D₆, 25 °C)：1.19 (s, 3H), 7.08-7.13 (m, 3H), 7.15-7.19 (m, 4H), 7.67-7.70 (m, 4H)。

【0102】 實施例3：BiPh(Np)₂的合成

【0103】 將BiPhCl₂ (37.63 g, 105.4 mmol)懸浮於300 mL的甲苯中並且冷卻至-78 °C。經由套管逐滴添加新戊基MeCl (209 mL, 1M於THF中, 209 mmol)並且將混合物攪拌18小時, 同時暖化至室溫。18小時後形成大量固體, 以致於磁攪拌無效。添加200 mL THF使該固體溶解。繼續攪拌24小時。在減壓之下除去所有揮發性組分以產生淡褐色固體。用數份己烷(3 x 150 mL)萃取該固體。藉由過濾收集各份己烷。合併三份己烷濾液並且減壓濃縮得到無色油狀物。藉由真空蒸餾純化該無色油狀物(41.22 g, 91.3%)。

【0104】 分析：¹H NMR (C₆D₆, 25 °C): 1.02 (s, 18H), 2.15 (d, 2H), 2.27 (2, 2H), 7.13-7.17 (m, 1H), 7.19-7.24 (m, 2H), 7.81-7.84 (m, 2H)。

【0105】 實施例4：BiPyr(Np)₂的合成

【0106】 叁(N-甲基-2-吡咯基)鉍(BiPyr₃)的合成係經由三氯化鉍及N-甲基-2-吡咯基鋰的鹽置換反應(salt metathesis)合成。以Dalton Trans., 46, 8269-8278 (2017)的分析數據用於比較以確認該合成。

【0107】 將溶於50 mL THF中的BiPyr₃ (3.04 g, 6.77 mmol)逐滴加於溶於100 mL THF中的BiCl₃ (4.27 g, 13.54 mmol)。攪拌該溶液18小時。在冷卻至-78 °C的同時, 經由套管逐滴添加新戊基MgCl (40.6 mL, 1 M in THF, 40.6 mmol)。將混合物攪拌18小時, 同時暖化至室溫。在1托耳的減壓及燒杯溫和加熱至30 °C的情況下除去揮發性組分。用數份己烷(3 x 50 mL)萃取粗製材料。藉由過濾收集各份己烷。合併濾液並且減壓濃縮得到混濁油狀物(8.61 g, 98 %)。將該油狀物於60毫托耳下加熱至70 °C而昇華出叁(新戊基)鉍。然後將該油狀物

於60毫托耳下加熱至110 °C以餾出無色液體(2.17 g，25%，沸點 = 63 °C/60毫托耳)。

【0108】 分析：¹H NMR (C₆D₆, 25 °C)：1.01 (s, 18H), 2.20 (d, 2H), 2.49 (2, 2H), 3.23 (s, 3H), 6.52-6.55 (m, 2H), 6.65 (t, 1H)。

【0109】 實施例5：Bi(Np)₃的合成

【0110】 將BiCl₃ (46.52 g，116 mmol)溶於200 mL的THF中並且冷卻至-78 °C。經由套管逐滴添加新戊基MeCl (350 mL，1M於THF中，350 mmol)並且將混合物攪拌18小時，同時暖化至室溫。在減壓(1托耳，30 °C)之下除去所有揮發性組分以產生淡灰色固體。用數份戊烷(4 x 200 mL)萃取該固體。藉由過濾收集各份戊烷，合併，然後減壓(1托耳)濃縮得到白色固體。使該固體於80 °C、100毫托耳下昇華出叁(新戊基)鉍(48 g，96%)。

【0111】 分析：¹H NMR (C₆D₆, 25 °C)：1.09 (s, 27H), 2.11 (d, 6H)。

【0112】 實施例6：異配位鉍前驅物的熱分析

【0113】 物理性質例如熱安定性及揮發性由前驅物中的配位子來決定。

芳基鉍化合物具有低揮發性及高熱安定性。烷基鉍化合物具有高揮發性及低熱安定性。令人驚訝的是，含有芳基及烷基配位子的異配位鉍前驅物相對於全同配位化合物具有中等物理性質。使用異配位鉍前驅物的原子層沉積可沉積Bi₂O₃薄膜而不受低揮發性及低熱安定性的限制。異配位鉍前驅物能夠以適合大批量製造半導體及記憶體裝置的方式進行Bi₂O₃的原子層沉積。

【0114】 圖2舉例說明BiMe₃、BiPh₂Me及BiPh₃的熱安定性分析，藉由差示掃描量熱法測量並比較其各自的熱分解起始。該熱安定性的趨勢取決於該化合物中配位子的類型。如表3所示，BiMe₃於170°C左右開始分解，BiPh₂Me於

250°C左右開始分解，而BiPh₃於接近300°C的溫度下分解。明確地說，BiPh₂Me及BiPh₃分別於250°C及300°C開始分解。

前驅物	分解溫度	溫度 (於1托耳蒸氣壓下)
BiMe ₃	170 °C	< 20 °C
BiPh ₂ Me	250°C	110 °C
BiPh ₃	300 °C	175 °C

表3

【0115】 圖3舉例說明異配位鉍前驅物的蒸氣壓曲線(包括全同配位型前驅物BiMe₃及BiPh₃的蒸氣壓曲線以供比較)。

【0116】 TGA收集數種異配位鉍化合物的汽化數據以求出產生1托耳蒸氣壓所需的溫度。如表3所示，BiPh₂Me經求得的溫度為110°C。所有該異配位化合物經求得的範圍為60至130°C。為了比較，BiPh₃經求得的溫度為175°C。關於BiMe₃的蒸氣壓數據，*Fluid Phase Equilibria*, 360, 106-110 (2013)報告1托耳蒸氣壓所需的溫度為< 20°C。該1托耳的溫度對原子層沉積製程很感興趣，因為此值代表該前驅物容器的設定溫度以便以合理的方式運行該製程。本發明的前驅物於30°C與130°C之間具有1托耳蒸氣壓。

【0117】 實施例7：含鉍膜的沉積

【0118】 為了沉積Bi₂O₃薄膜，在沉積實驗中測試數種鉍前驅物。該實驗以與ALD一致的方式進行(即，藉由惰性氣體吹掃將該前驅物及氧化劑輸送至獨立分離的反應艙中)。一般而言，該異配位鉍前驅物需要100°C左右的合理容器溫度以輸送氣態前驅物的飽和脈衝。這在預期之中，因為其與該全同配位鉍前

驅物相比具有中等揮發性。該叁(新戊基)鉍前驅物是易揮發並且需要溫和的容器加熱才能產生足夠的蒸氣壓。該叁(苯基)鉍的容器溫度係設定於160°C以便每一脈衝輸送適當量的前驅物蒸氣。使用ALD裝備中常用的加熱套及加熱帶將前驅物容器及輸送管線均勻加熱至100°C左右而沒有冷點(cold spot)係可管理的任務。

【0119】 為了確定在該反應器設定之下的前驅物安定性，進行了“Bi CVD”實驗。如表4所示，將該前驅物脈衝送入該反應艙(沒有該O₃氧化劑)以求得由於熱分解而沉積的鉍量。在280°C及320°C下經過100次脈衝後，該異配位前驅物沉積少於1Å的鉍。於400°C時，二(新戊基)苯基鉍沉積了3Å的鉍，表示熱分解小量增加。三(新戊基)鉍於400°C下沉積了1542Å的鉍，而三苯基鉍於所有三溫度下沉積可忽略不計的量的鉍。這些結果清楚地證實鉍-芳基鍵的數目與熱安定性之間的關係。此外，該異配位鉍前驅物顯現出足夠的熱安定性，允許以與ALD一致的方式控制Bi₂O₃的沉積。二苯基甲基鉍及二(新戊基)苯基鉍的生長速率係於接近飽和條件的優化前驅物脈衝時間下測量為0.13 Å/循環。如圖4所示，二苯基甲基鉍及二(新戊基)苯基鉍的前驅物脈衝時間根據飽和曲線選擇為5秒及2秒以實現接近自限性的生長行為。圖4中的條件如下：280°C；100個循環，BiPh₂Me的O₃脈衝5秒；BiPh(Np)₂及BiNp₃的O₃脈衝2秒。值得注意的是，三(新戊基)鉍沒有顯示自限性生長，這可能是由於該前驅物的熱分解。

沉積參數		BiPh ₃	BiPh ₂ Me	BiPhNp ₂	BiNp ₃
容器溫度		160 °C	100 °C	90 °C	85 °C
Bi CVD (Å)	280 °C	0.45	1.19	0.84	1.24
	320 °C	-	-	1.26	1.95
	400 °C	0	1.12	3.05	1542.52
於280 °C下的GPC (Å/循環)		0.38	0.13	0.13	0.16
前驅物脈衝(秒)		20	5	2	2
臭氧脈衝(秒)		5	5	2	2
反應器類型		CN-1, 8” 噴灑頭			
反應器吹掃		1000 sccm, 氬			
艙壓		2托耳			
管線吹掃		30 sccm, 氬, 43秒			
O ₂ 流量		500 sccm			
O ₃ 脈衝		於290 g/Nm ³ 下2至5秒脈衝			
基材		ZrO ₂			

表4

【0120】 實例8：含鉍膜於SLG氧化層上的自限性生長

【0121】 在氧化鋁SLG氧化物層上展示含鉍膜的自限性生長(SLG)。該實驗以與ALD一致的方式進行(即，將該前驅物及氧化劑輸送到藉由惰性氣體吹掃而獨立分隔的反應艙中)。SLG氧化物層係於300°C下藉由三甲基鋁/臭氧熱ALD製程沉積。鉍氧化物膜係使用下列ALD順序於280°C下使用BiPh₂Me鉍前驅物沉積：BiPh₂Me/Ar吹掃/O₃/Ar吹掃 = 5秒/43秒/2秒/43秒。該鉍氧化物ALD製程的

循環次數變化於20至250次以測定是否可達成自限性生長。圖5顯示鉍氧化物厚度對ALD循環次數的依賴性。結果顯示當使用氧化鋁作為SLG氧化層時可實現鉍氧化物膜的自限性生長，而銻氧化物則沒有觀察到自限性生長。

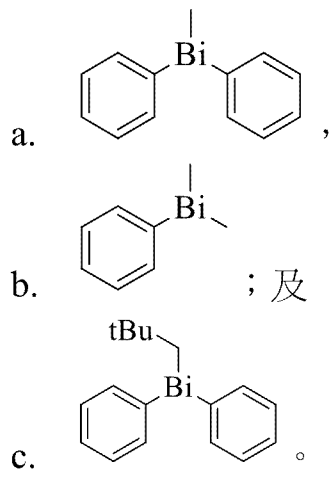
【0122】 預計本發明揭示並請求保護的方法可與半導體製造場所常見的沉積設備結合使用以製造用於邏輯應用及其他潛在功能的含鉍層。

【0123】 先前描述主要是為了舉例說明的目的。儘管本發明揭示並請求保護的標的已經相對於其示範性具體實例進行了顯示並描述，但是咸應理解本領域的習知技藝者可在不悖離本發明揭示並請求保護的標的之精神及範疇的情況下對其格式及細節進行前述及各種其他改變、省略及增加。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種式Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}之前驅物，其中

- (i) x = 1或2，
- (ii) R^a各自獨立地為未經取代的線性C₁-C₆烷基、被一或更多鹵素取代的線性C₁-C₆烷基、被胺基取代的線性C₁-C₆烷基、未經取代的分支C₃-C₆烷基、被一或更多鹵素取代的分支C₃-C₆烷基、被胺基取代的分支C₃-C₆烷基、未經取代的胺、經取代的胺及-Si(CH₃)₃中之其一，及
- (iii) Ar各自獨立地為C₃-C₈未經取代的芳族基團、被一或更多鹵素取代的C₃-C₈芳族基團、被胺基取代的C₃-C₈芳族基團、五員雜環族環及六員雜環族環中之其一；及
- (iv) 該前驅物不包括：



- 【請求項2】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含未經取代的線性C₁-C₆烷基。
- 【請求項3】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含甲基。
- 【請求項4】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含乙基。
- 【請求項5】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含丙基。
- 【請求項6】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含丁基。
- 【請求項7】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含戊基。

【請求項8】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含己基。

【請求項9】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被一或更多鹵素取代之經取代的線性C₁-C₆烷基。

【請求項10】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被一或更多鹵素取代的甲基。

【請求項11】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被一或更多鹵素取代的乙基。

【請求項12】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被一或更多鹵素取代的丙基。

【請求項13】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被一或更多鹵素取代的丁基。

【請求項14】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被一或更多鹵素取代的戊基。

【請求項15】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被一或更多鹵素取代的己基。

【請求項16】 如請求項9至15中任一項之前驅物，其中該一或更多鹵素包含氟。

【請求項17】 如請求項9至15中任一項之前驅物，其中該一或更多鹵素包含氯。

【請求項18】 如請求項9至15中任一項之前驅物，其中該一或更多鹵素包含溴。

【請求項19】 如請求項9至15中任一項之前驅物，其中該一或更多鹵素包含碘。

【請求項20】 如請求項1之前驅物，其中R^a係被胺基取代之經取代的線性C₁-C₆烷基。

【請求項21】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被胺基取代的甲基。

【請求項22】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被胺基取代的乙基。

【請求項23】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被胺基取代的丙基。

【請求項24】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被胺基取代的丁基。

【請求項25】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被胺基取代的戊基。

【請求項26】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被胺基取代的己基。

【請求項27】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含未經取代的分支C₃-C₆烷基。

【請求項28】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含異丙基。

【請求項29】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含異丁基。

【請求項30】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含第二丁基。

【請求項31】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含第三丁基。

【請求項32】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含分支戊基。

【請求項33】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含新戊基。

【請求項34】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含分支己基。

【請求項35】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被一或更多鹵素取代之經取代的分支C₃-C₆烷基。

【請求項36】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被一或更多鹵素取代的異丙基。

【請求項37】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被一或更多鹵素取代的異丁基。

【請求項38】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被一或更多鹵素取代的第二丁基。

【請求項39】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被一或更多鹵素取代的第三丁基。

【請求項40】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被一或更多鹵素取代的分支戊基。

【請求項41】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被一或更多鹵素取代的新戊基。

【請求項42】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被一或更多鹵素取代的分支己基。

【請求項43】 如請求項36至42中任一項之前驅物，其中該一或更多鹵素包含氟。

【請求項44】 如請求項36至42中任一項之前驅物，其中該一或更多鹵素包含氯。

【請求項45】 如請求項36至42中任一項之前驅物，其中該一或更多鹵素包含溴。

【請求項46】 如請求項36至42中任一項之前驅物，其中該一或更多鹵素包含碘。

【請求項47】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被胺基取代之經取代的分支C₃-C₆烷基。

【請求項48】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被胺基取代的異丙基。

【請求項49】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被胺基取代的異丁基。

【請求項50】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被胺基取代的第二丁基。

【請求項51】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被胺基取代的第三丁基。

【請求項52】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被胺基取代的分支戊基。

【請求項53】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被胺基取代的新戊基。

【請求項54】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含被胺基取代的分支己基。

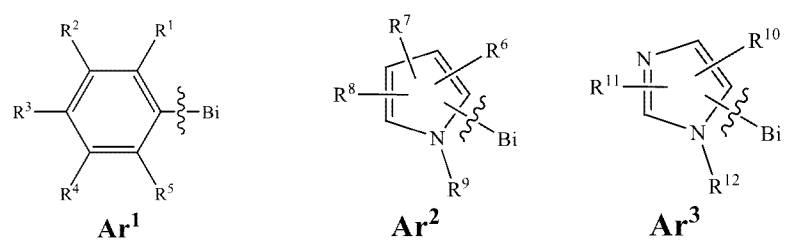
【請求項55】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含未經取代的胺。

【請求項56】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含經取代的胺。

【請求項57】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含 -Si(CH₃)₃。

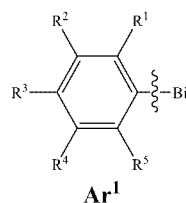
【請求項58】 如請求項1之前驅物，其中R^a包含甲基、乙基、丙基、正丁基、正戊基、異丙基、異丁基、異戊基、第二丁基、第二戊基、第三丁基及第三戊基中之其一或多者。

【請求項59】 如請求項1之前驅物，其中Ar各自獨立地包含下列中之其一：



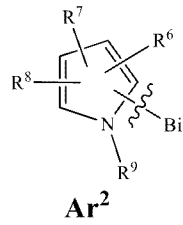
其中 R¹-R¹² 各自獨立地為 H 或 R^a，其中 R^a 係如請求項 1 所定義。

【請求項60】 如請求項1之前驅物，其中Ar各自獨立地包含：



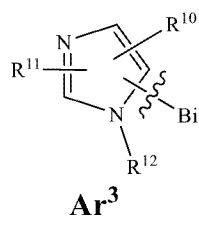
其中 R¹-R⁵ 各自獨立地為 H 或 R^a，其中 R^a 係如請求項 1 所定義。

【請求項61】 如請求項1之前驅物，其中Ar各自獨立地包含：



其中 R⁶-R⁹ 各自獨立地為 H 或 R^a，其中 R^a 係如請求項 1 所定義。

【請求項62】 如請求項1之前驅物，其中Ar各自獨立地包含：



其中R¹⁰-R¹²各自獨立地為H或R^a，其中R^a係如請求項1所定義。

【請求項63】 如請求項59至62中任一項之前驅物，其中R¹-R¹²各自獨立地為 H。

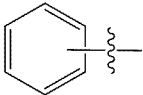
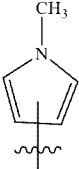
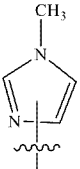
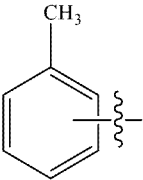
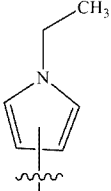
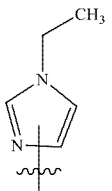
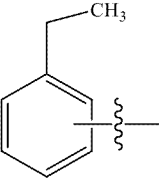
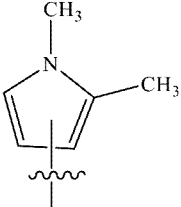
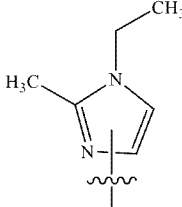
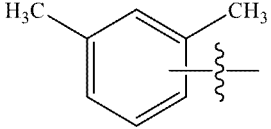
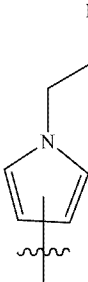
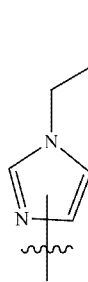
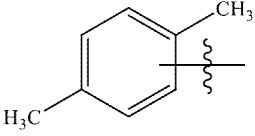
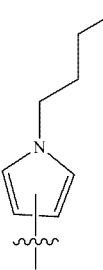
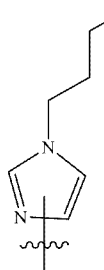
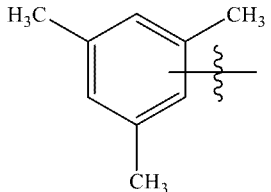
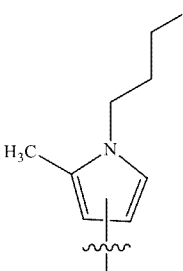
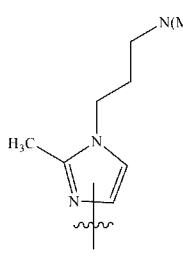
【請求項64】 如請求項59至62中任一項之前驅物，其中R¹-R¹²各自獨立地為 R^a。

【請求項65】 如請求項59至62中任一項之前驅物，其中R¹-R¹²各自獨立地為 相同的R^a。

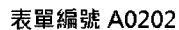
【請求項66】 如請求項59至62中任一項之前驅物，其中R¹-R¹²各自為未經取代的線性C₁-C₆烷基。

【請求項67】 如請求項59至62中任一項之前驅物，其中R¹-R¹²各自為未經取代的分支C₃-C₆烷基。

【請求項68】 如請求項1之前驅物，其中Ar各自獨立地包含下列中之其一：

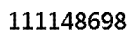
芳基 - Ar ¹	吡咯基 - Ar ²	咪唑基 - Ar ³
		
		
		
		
		
		

【請求項69】 如請求項 1 之前驅物，其具有下列結構：



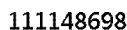
1123017582-0

第8頁，共 14 頁(發明申請專利範圍)



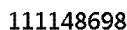
表單編號 A0202

第8頁，共 14 頁(發明申請專利範圍)



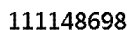
表單編號 A0202

第8頁，共 14 頁(發明申請專利範圍)



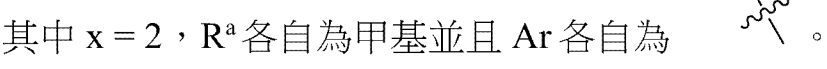
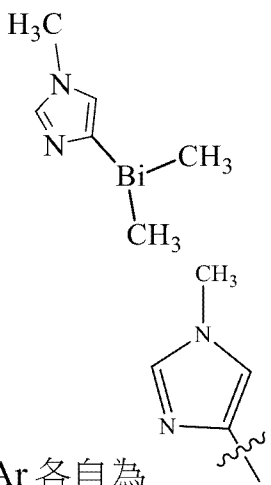
表單編號 A0202

第8頁，共 14 頁(發明申請專利範圍)

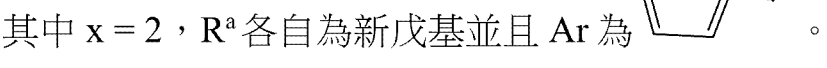
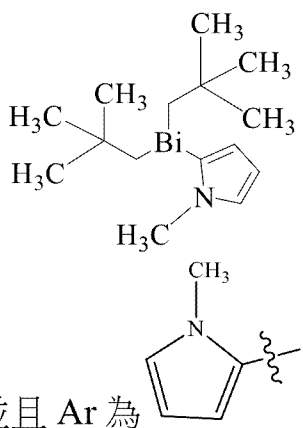




【請求項74】 如請求項 1 之前驅物，其具有下列結構：



【請求項75】 如請求項 1 之前驅物，其具有下列結構：



【請求項76】 一種將含銻膜形成於基材的至少一表面上之方法，其包含：

- a. 將具有該至少一表面的基材提供於反應容器中；
 - b. 藉由原子層沉積(ALD)製程使用一或更多式 $Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x}$ 的異配位銻前驅物作為該原子層沉積製程的金屬來源化合物將含銻膜形成於該至少一表面上，
- 其中

- (i) $x = 1$ 或 2 ，
- (ii) R^a 各自獨立地為未經取代的線性 C_1 - C_6 烷基、被一或更多鹵素取代的線性 C_1 - C_6 烷基、被胺基取代的線性 C_1 - C_6 烷基、未經取代的分支 C_3 -

- C₆烷基、被一或更多鹵素取代的分支C₃-C₆烷基、被胺基取代的分支C₃-C₆烷基、未經取代的胺、經取代的胺及-Si(CH₃)₃中之其一，及
- (iii) Ar各自獨立地為C₃-C₈未經取代的芳族基團、被一或更多鹵素取代的C₃-C₈芳族基團、被胺基取代的C₃-C₈芳族基團、五員雜環族環及六員雜環族環中之其一。

【請求項77】 如請求項 76 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含如請求項 1 至 75 中任一項之前驅物。

【請求項78】 如請求項 76 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含 BiPhNp₂。

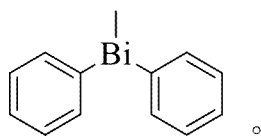
【請求項79】 如請求項 76 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含 BiPyr₂Me。

【請求項80】 如請求項 76 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含 BiPyrNp₂。

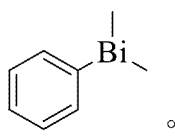
【請求項81】 如請求項 76 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含 BiImid₂Me。

【請求項82】 如請求項 76 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含 BiImidMe₂。

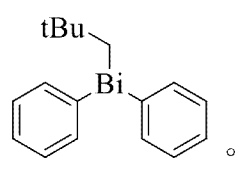
【請求項83】 如請求項 76 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含式 Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x} 的異配位鉍前驅物，其中 x =1，R^a 為甲基並且 Ar 各自為苯基 (“BiPh₂Me”)：



【請求項84】 如請求項 76 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含式 Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x} 的異配位鉍前驅物，其中 x =2，R^a 各自為甲基並且 Ar 為苯基 (“BiPhMe₂”)：



【請求項85】 如請求項 76 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含式 $\text{Bi}(\text{R}^a)_x(\text{Ar})_{3-x}$ 的異配位鉍前驅物，其中 $x = 1$ ， R^a 為新戊基並且 Ar 各自為苯基(“ BiPh_2Np ”)：



【請求項86】 如請求項 76 之方法，其另外包含將至少一反應物引入該反應容器。

【請求項87】 如請求項 76 之方法，其另外包含將至少一選自由下列所組成的群組的反應物引入該反應容器：水、雙原子氧、氧電漿、臭氧、 NO 、 N_2O 、 NO_2 、一氧化碳、二氧化碳及其組合。

【請求項88】 如請求項 76 之方法，其另外包含將至少一選自由下列所組成的群組的反應物引入該反應容器：氨、肼、單烷基肼、二烷基肼、氮、氮/氫、氮電漿、氮電漿、氮/氫電漿及其組合。

【請求項89】 如請求項 76 之方法，其另外包含將至少一選自由下列所組成的群組的反應物引入該反應容器：氫、氫電漿、氫和氮的混合物、氫和氫的混合物，氮/氮電漿、氮/氫電漿、含硼化合物、含矽化合物及其組合。

【請求項90】 一種將含鉍膜形成於基材的至少一表面上之方法，其包含：

- a. 將基材提供於反應容器中；
- b. 將一或更多式 $\text{Bi}(\text{R}^a)_x(\text{Ar})_{3-x}$ 的異配位鉍前驅物引入該反應容器中，其中
 - (i) $x = 1$ 或2，
 - (ii) R^a 各自獨立地為未經取代的線性 C_1 - C_6 烷基、被一或更多鹵素取代的線性 C_1 - C_6 烷基、被胺基取代的線性 C_1 - C_6 烷基、未經取代的分支 C_3 -

C₆烷基、被一或更多鹵素取代的分支C₃-C₆烷基、被胺基取代的分支C₃-C₆烷基、未經取代的胺、經取代的胺及-Si(CH₃)₃中之其一，及

(iii) Ar各自獨立地為C₃-C₈未經取代的芳族基團、被一或更多鹵素取代的C₃-C₈芳族基團、被胺基取代的C₃-C₈芳族基團、五員雜環族環及六員雜環族環中之其一；

- c. 用第一吹掃氣體吹掃該反應容器；
- d. 將來源氣體引入該反應容器；
- e. 用第二吹掃氣體吹掃該反應容器；
- f. 依序重複進行步驟 b 至 e 直到獲得期望厚度的含鉍膜為止。

【請求項91】 如請求項 90 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含如請求項 1 至 75 中任一項之前驅物。

【請求項92】 如請求項 90 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含 BiPhNp₂。

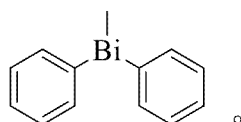
【請求項93】 如請求項 90 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含 BiPyr₂Me。

【請求項94】 如請求項 90 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含 BiPyrNp₂。

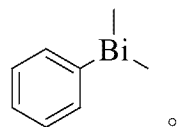
【請求項95】 如請求項 90 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含 BiImid₂Me。

【請求項96】 如請求項 90 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含 BiImidMe₂。

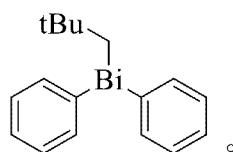
【請求項97】 如請求項 90 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含式 Bi(R^a)_x(Ar)_{3-x} 的異配位鉍前驅物，其中 x =1，R^a 為甲基並且 Ar 各自為苯基 (“BiPh₂Me”)：



【請求項98】如請求項 90 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含式 $\text{Bi}(\text{R}^a)_x(\text{Ar})_{3-x}$ 的異配位鉍前驅物，其中 $x=2$ ， R^a 各自為甲基並且 Ar 為苯基 (“ BiPhMe_2 ”)：



【請求項99】如請求項 90 之方法，其中該異配位鉍前驅物包含式 $\text{Bi}(\text{R}^a)_x(\text{Ar})_{3-x}$ 的異配位鉍前驅物，其中 $x=1$ ， R^a 為新戊基並且 Ar 各自為苯基 (“ BiPh_2Np ”)：



【請求項100】如請求項 90 之方法，其中該來源氣體係選自水、雙原子氧、氧電漿、臭氧、 NO 、 N_2O 、 NO_2 、一氧化碳、二氧化碳及其組合的含氧來源氣體中之其一或多者。

【請求項101】如請求項 90 之方法，其中該來源氣體係選自氨、肼、單烷基肼、二烷基肼、氮、氮/氫、氮電漿、氮電漿、氮/氫電漿及其混合物的含氮來源氣體中之其一或多者。

【請求項102】如請求項 90 之方法，其中該第一及第二吹掃氣體係各自獨立地選自氫、氮、氬、氦及其組合中之其一或多者。

【請求項103】如請求項 90 之方法，其另外包含對該異配位鉍前驅物、該來源氣體、該基材及其組合施加能量，其中該能量係熱、電漿、脈衝電漿、螺旋電漿、高密度電漿、誘導耦合電漿、X-射線、電子束、光子、遠距電漿方法及其組合中之其一或多者。

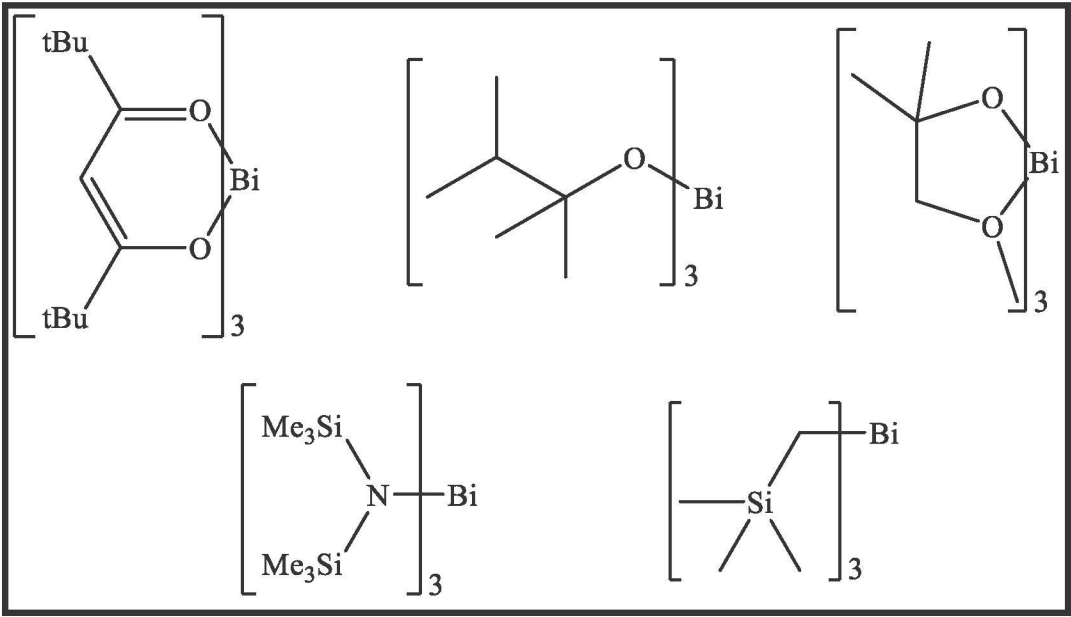
【請求項104】 如請求項 90 之方法，其中該步驟 b 另外包含以使用載氣流將該異配位鉍前驅物蒸氣輸送至該反應容器中的方式將該異配位鉍前驅物引入該反應容器。

【請求項105】 如請求項 90 之方法，其中該步驟 b 另外包括使用包含下列一或多者的溶劑介質：甲苯、1,3,5-三甲苯、異丙基苯、4-異丙基甲苯、1,3-二異丙基苯、辛烷、十二烷、1,2,4-三甲基環己烷、正-丁基環己烷及十氫萘及其組合。

【請求項106】 如請求項 76 至 105 中任一項之方法，其中該沉積反應製造出顯現自限性生長的膜。

【請求項107】 一種前驅物供應包裝，其包含一容器及如請求項 1 至 75 中任一項之前驅物，其中該容器適用於容納並且分配該前驅物。

【發明圖式】



習知技藝

圖 1

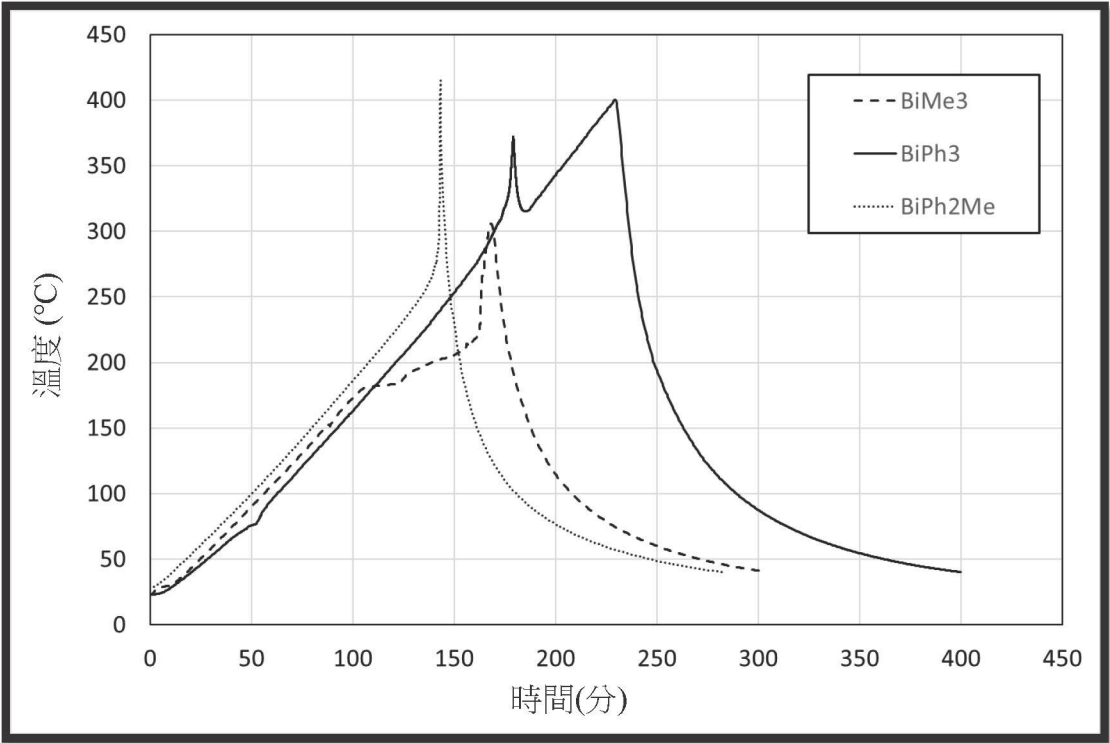


圖 2

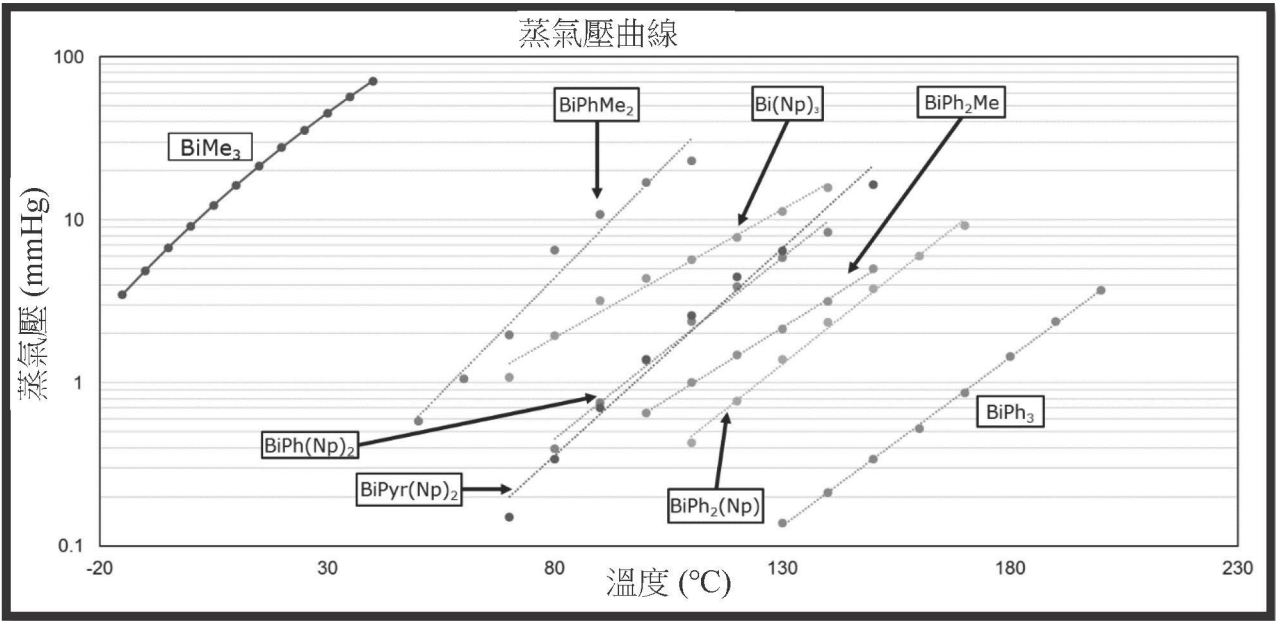


圖 3

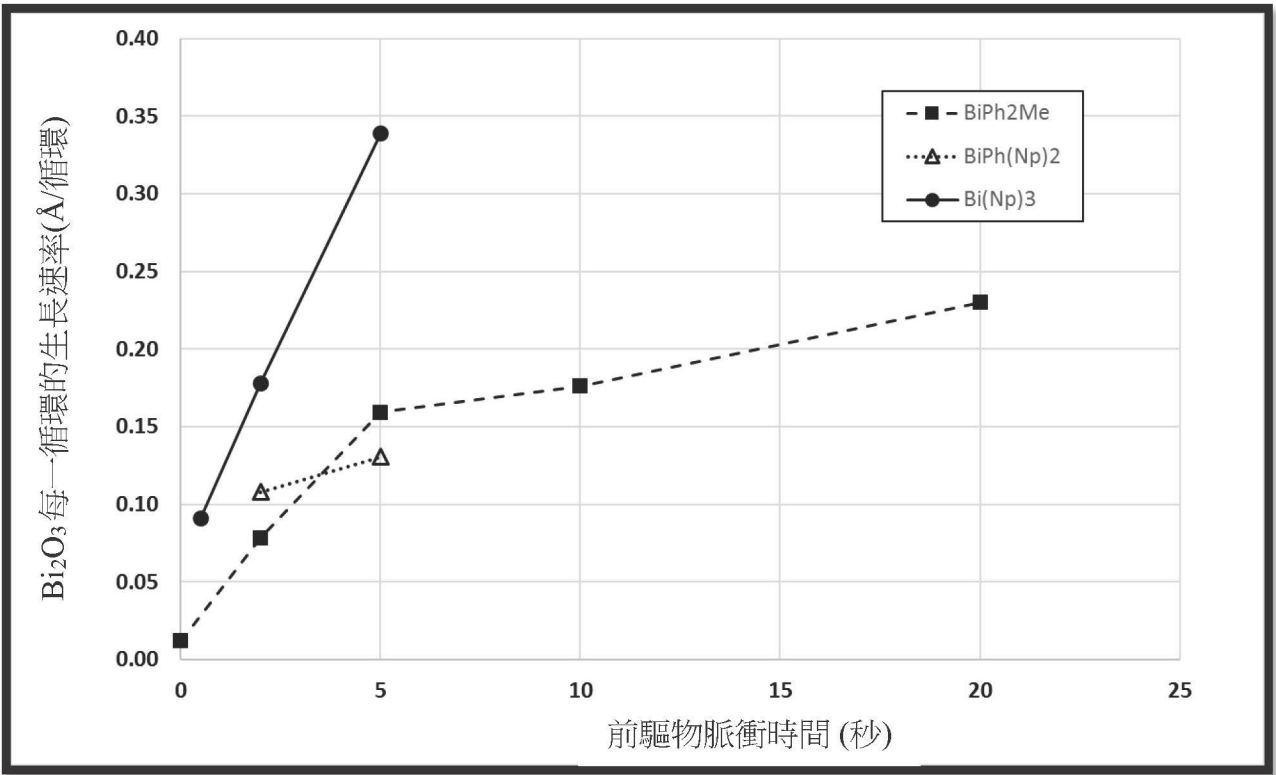


圖 4

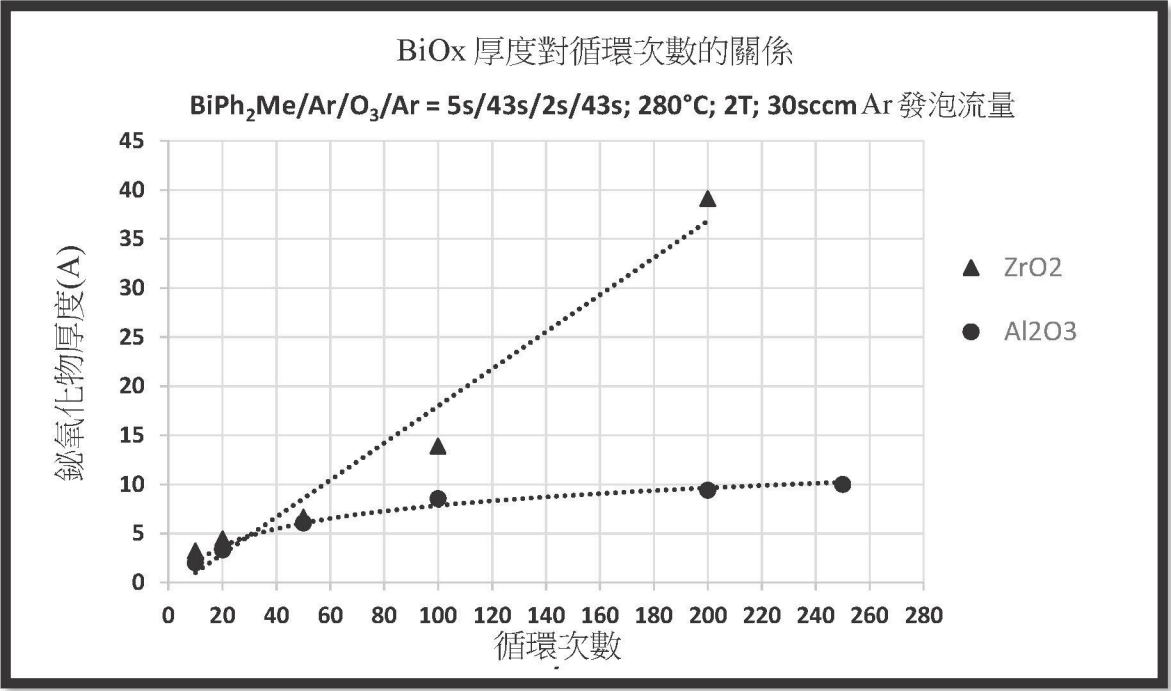


圖 5