



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I734684 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：105113264

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 28 日

(51)Int. Cl. : C23C16/18 (2006.01)

(30)優先權：2015/04/30 美國 62/154,896

(71)申請人：加拿大商海星化工無限責任公司 (加拿大) SEASTAR CHEMICALS ULC (CA)
加拿大(72)發明人：歐德拉 拉賈 ODEDRA, RAJESH (GB)；董 存海 DONG, CUNHAI (CA)；森貝
拉 紹恩 CEMBELLA, SHAUN (CA)

(74)代理人：惲軼群；劉法正

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：16 共 33 頁

(54)名稱

用於化學相沉積之有機金屬化合物

(57)摘要

用於化學相沉積製程，例如原子層沉積(ALD)與化學氣相沉積(CVD)的有機金屬化合物。該化合物在結構上相當於式 1： $[(R^1R^2R^3(A))_x-M(CO)_y]_z$

其中 R^1 、 R^2 與 R^3 獨立地選自於由 H、一低級烷基與一苯基構成的群組，該苯基任擇地被至少一獨立地選擇的低級烷基取代，前提是 R^1 、 R^2 與 R^3 的至少一者必定不是 H；M 是選自於由鈷族金屬、鐵族金屬、錳族金屬、與鉻族金屬構成的群組；A 是選自於由 Si、Ge、與 Sn 構成的群組；以及其中：當 M 是選自於由一鈷族金屬構成的群組時， $x=1$ 、 $y=4$ 、與 $z=1$ ，當 M 是選自於由一錳族金屬構成的群組時， $x=1$ 、 $y=5$ 、與 $z=1$ ，當 M 是選自於由一鉻族金屬構成的群組時， $x=2$ 、 $y=4$ 、與 $z=1$ ，以及當 M 是選自於由一鐵族金屬構成的群組時， $x=2$ 、 $y=4$ 、與 $z=1$ 或，另擇地， $x=1$ 、 $y=4$ 、與 $z=2$ 。

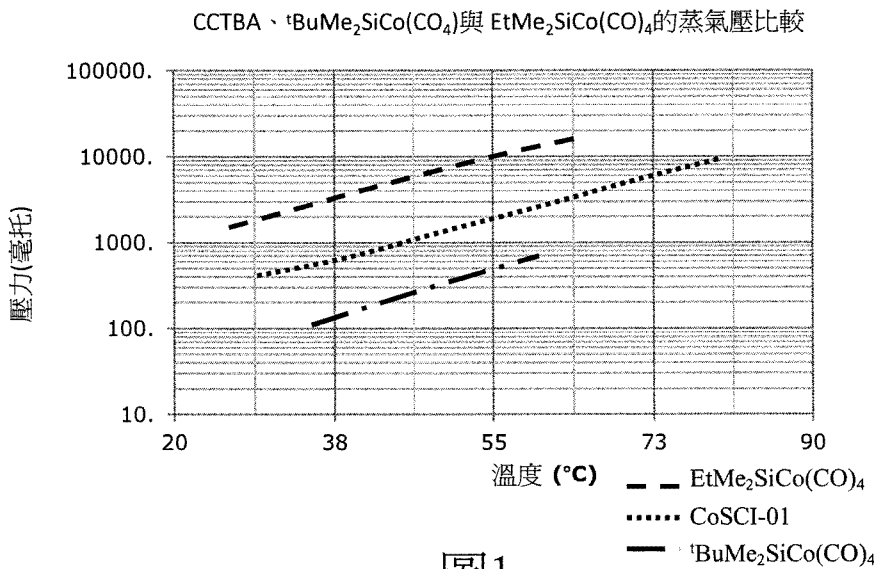
亦提供沉積方法，該方法涉及本發明化合物的至少一者在共-試劑存在下的反應，以生成可乾淨地熱分解的金屬羰基氫化物，以形成實質上純的金屬膜、金屬氧化物膜、金屬氮化物膜、金屬磷化物膜、金屬硼化物膜或金屬硫化物膜。選擇性沉積的方法，俾使金屬或含金屬膜選擇性地沉積在某些基材上而不在其他基材材料上。

Organometallic compounds useful in chemical phase deposition processes such as atomic layer deposition (ALD) and chemical vapor deposition (CVD).. The compounds correspond in structure to Formula 1: $[(R^1R^2R^3(A))_x-M(CO)_y]_z$ wherein R^1 , R^2 and R^3 are independently selected from the group consisting of H, a lower alkyl group and a phenyl group optionally substituted with at least one independently selected lower alkyl group, with the proviso that at least one of R^1 , R^2 and R^3 must be other than H; M is selected from the group consisting of the cobalt group metals, the iron group metals, the manganese group metals, and the chromium group metals; A is selected from the group consisting of Si, Ge, and Sn; and wherein: $x=1$, $y=4$, and $z=1$ when M is selected from the group consisting of a cobalt group metal, $x=1$, $y=5$, and $z=1$ when M is selected from the group consisting of a manganese group metal, $x=2$, $y=4$, and $z=1$ when

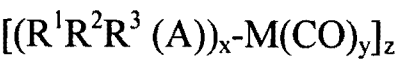
M is selected from the group consisting of a chromium group metal, and x=2, y=4, and z=1 or, alternatively, x=1, y=4, and z=2 when M is selected from the group consisting of an iron group metal.

Methods of deposition are also provided which involve the reaction of at least one of the compounds of the invention, in the presence of co-reagents, to generate metal carbonyl hydrides which can decompose cleanly and thermally to form substantially pure metal films, metal oxide films, metal nitride films, metal phosphide films, metal boride films or metal sulphide films. Methods of selective deposition, such that metal or metal-containing films are deposited selectively on certain substrates and not on other substrate materials.

指定代表圖：



特徵化學式：



式1

I734684 ※ 申請案號：105113264

※ 申請日：105.04.28

※IPC 分類：

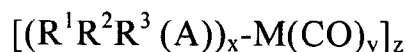
【發明名稱】(中文/英文)

用於化學相沉積之有機金屬化合物

ORGANOMETALLIC COMPOUNDS USEFUL FOR CHEMICAL
PHASE DEPOSITION

【中文】

用於化學相沉積製程，例如原子層沉積(ALD)與化學氣相沉積(CVD)的有機金屬化合物。該化合物在結構上相當於式1：



其中 R^1 、 R^2 與 R^3 獨立地選自於由H、一低級烷基與一苯基構成的群組，該苯基任擇地被至少一獨立地選擇的低級烷基取代，前提是 R^1 、 R^2 與 R^3 的至少一者必定不是H；

M是選自於由鈷族金屬、鐵族金屬、錳族金屬、與鉻族金屬構成的群組；

A是選自於由Si、Ge、與Sn構成的群組；以及其中：

當M是選自於由一鈷族金屬構成的群組時， $x = 1$ 、 $y = 4$ 、與 $z = 1$ ，

當M是選自於由一錳族金屬構成的群組時， $x = 1$ 、 $y = 5$ 、與 $z = 1$ ，

當M是選自於由一鉻族金屬構成的群組時， $x = 2$ 、 $y = 4$ 、與 $z = 1$ ，

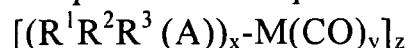
以及

當M是選自於由一鐵族金屬構成的群組時， $x = 2$ 、 $y = 4$ 、與 $z = 1$ 或，另擇地， $x = 1$ 、 $y = 4$ 、與 $z = 2$ 。

亦提供沉積方法，該方法涉及本發明化合物的至少一者在共-試劑存在下的反應，以生成可乾淨地熱分解的金屬羰基氫化物，以形成實質上純的金屬膜、金屬氧化物膜、金屬氮化物膜、金屬磷化物膜、金屬硼化物膜或金屬硫化物膜。選擇性沉積的方法，俾使金屬或含金屬膜選擇性地沉積在某些基材上而不在其他基材材料上。

【英文】

Organometallic compounds useful in chemical phase deposition processes such as atomic layer deposition (ALD) and chemical vapor deposition (CVD).. The compounds correspond in structure to Formula 1:



wherein R1, R2 and R3 are independently selected from the group consisting of H, a lower alkyl group and a phenyl group optionally substituted with at least one independently selected lower alkyl group, with the proviso that at least one of R1, R2 and R3 must be other than H;

M is selected from the group consisting of the cobalt group metals, the iron group metals, the manganese group metals, and the chromium group metals;

A is selected from the group consisting of Si, Ge, and Sn; and wherein:

x = 1, y = 4, and z = 1 when M is selected from the group consisting of a cobalt group metal,

x = 1, y = 5, and z = 1 when M is selected from the group consisting of a manganese group metal,

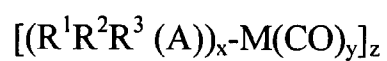
x = 2, y = 4, and z = 1 when M is selected from the group consisting of a chromium group metal, and

x = 2, y = 4, and z = 1 or, alternatively, x = 1, y = 4, and z = 2 when M is selected from the group consisting of an iron group metal.

Methods of deposition are also provided which involve the reaction of at least one of the compounds of the invention, in the presence of co-reagents, to generate metal carbonyl hydrides which can decompose cleanly and thermally to form substantially pure metal films, metal oxide films, metal nitride films, metal phosphide films, metal boride films or metal sulphide films. Methods of selective deposition, such that metal or metal-containing films are deposited selectively on certain substrates and not on other substrate materials.

【代表圖】**【本案指定代表圖】：**(1)**【本代表圖之符號簡單說明】：**

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

式1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於化學相沉積之有機金屬化合物

ORGANOMETALLIC COMPOUNDS USEFUL FOR
CHEMICAL PHASE DEPOSITION

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明關於由帶有三烷基矽烷基、鍺烷基或錫烷基配位基的金屬羰基錯合物形成的化合物，與關於使用此類化合物藉由化學氣相沉積(CVD)或原子層沉積(ALD)製備實質上純之金屬薄膜，另擇地金屬合金、金屬氧化物、氮化物、磷化物、硼化物或矽化物之膜的方法。亦揭示製備實質上-純金屬合金、混合-金屬氧化物、混合-金屬氮化物、混合-金屬磷化物、混合-金屬硼化物或混合-金屬硫化物之薄膜的方法。亦揭示金屬膜之基材-選擇性沉積方法。

【先前技術】

發明背景

[0002]各式有機金屬化合物係用於在眾多基材上形成薄金屬膜，且已使用眾多沉積技術這樣做。該等包括反應型濺鍍、離子-輔助型沉積、溶膠-凝膠沉積、CVD、與ALD，亦稱為原子層磊晶。越來越增加使用CVD與ALD製程是因為彼等具有良好的組成控制、高度膜均勻性、良好的摻雜控制的優點且，顯著地，彼等在高度非平面的微電子元件幾何形狀上給予優異的保角階梯覆蓋性。

[0003] CVD (亦稱為金屬-有機CVD或MOCVD)是一化學製程，藉其，化合物係用於在基材上形成薄膜。在典型CVD製程中，該化合物是在較低壓力或環境壓力的反應室內被傳遞至基材(晶圓)。該化合物在基材表面上反應及/或分解，創造了經沉積材料的薄膜。揮發性副產物係藉由流經該反應室的氣體去除。所沉積的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、氣體流動體積與均勻性、化學耗盡效應與時間。

[0004] ALD是用於薄膜沉積的常用方法。該方法是基於表面反應的自限性、連續、獨特的膜增長技術，該反應可提供由化合物在不同組成的基材上所提供的材料的原子層-形成控制與沉積-保角薄膜。在ALD中，該化合物在反應期間分離。該第一化合物傳遞至該基材，在該基材上製造一單層。任何過量的未反應化合物被抽出反應室。一第二化合物隨後傳遞至該基材並與該第一化合物反應，在該基材表面上於膜的第一-形成單層上方形成膜的一第二單層。重複此循環以創造具所欲厚度的膜。ALD膜增長為自限性並基於表面反應，創造可控制在奈米-厚度等級的均勻沉積。

[0005] 由於該化合物的穩定性問題或最終膜的雜質所致，藉由CVD及/或ALD沉積良好品質的金屬是困難的。該化合物的穩定性可影響該等材料遞送至生長室，於是影響沉積率或在產線上局部分解。假使該化合物無法乾淨地分解或反應，則例如C、N、O與H的雜質可併入該膜內，其導致該膜的性能不太理想。膜中併入雜質亦對膜黏附至底下

基材具有一些影響且於是對元件性能具有一些影響。

[0006]在起泡器中化合物的遞送與化合物的壽命亦是重要的，當涉及固體化合物時，此可為一項挑戰，於是對使用帶有良好的穩定性的液體化合物總有需求。

[0007]用於CVD與ALD的當前化合物並不提供就實施製造例如半導體之下一代元件的新製程而言的所需性能。舉例來說，需要改良的熱穩定性、較高的揮發性、降低的蒸氣壓、與增加的沉積率。

[0008]本發明關於化合物工程，以滿足上文所強調的若干挑戰。

【發明內容】

符號與命名

[0009]某些縮寫、符號、與術語在下列說明與專利申請範圍通篇使用，以及包括下列。

[0010]如本案使用，術語「低級烷基」是指具有自1至8個碳原子的直鏈、支鏈、或環烷基。直鏈烷基的例子包括，而不限於，甲基、乙基、丙基、與丁基。支鏈烷基的例子包括，而不限於，異丙基和三級丁基。環烷基的例子包括，而不限於，環丙基、環戊基、和環己基。

[0011]術語「低級醇」是指具有自1至4個碳原子的一級、二級、或三級醇。此類醇的例子包括，而不限於，甲醇、乙醇、異丙醇與三級丁醇。

[0012]術語「低級烷基胺」是指具有(多個)低級烷基的一級或二級胺，該低級烷基各別具有自1至4個碳原子。此

類胺的例子包括，而不限於，甲胺、乙胺、二-異丙胺與三級丁胺。

[0013]術語「經取代肼」是指具有自1至4個取代基的肼，該取代基獨立地選自各別具有自1至4個碳原子的低級烷基，或苯基。此類肼的例子包括，而不限於，N,N-二甲肼、三級丁肼、甲肼與苯肼。

[0014]術語「低級烷基膦」是指具有(多個)低級烷基的一級或二級膦，該低級烷基各自具有自1至4個碳原子。此類胺的例子包括，而不限於，甲膦、二甲膦、乙膦、與三級丁膦。

[0015]術語「低級烷基硫醇」是指具有自1至4個碳原子的一級、二級、或三級硫醇。此類醇的例子包括，而不限於，甲硫醇、乙硫醇、與三級丁硫醇。

[0016]術語「低級烷基硼烷」是指具有自1至4個碳原子的一級、二級、或三級硼烷、或該等的前驅物。此類硼烷的例子包括，而不限於，甲硼烷、乙硼烷、與三甲硼烷。

[0017]術語「鈷族金屬」是指元素Co、Rh、與Ir。

[0018]術語「錳族金屬」是指元素Mn與Re。

[0019]術語「鉻族金屬」是指元素Cr、Mo、與W。

[0020]術語「鐵族金屬」是指元素Fe、Ru、與Os。

[0021]如本案使用，術語「化合物」是指藉由氣相沉積製程，例如CVD或ALD沉積或遞送至或傳遞到基材以形成薄膜的有機金屬分子、錯合物及/或化合物。

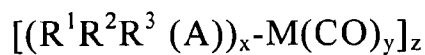
[0022]如本案使用，術語「含金屬膜」是指實質上純金

屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬硫化物、金屬硼化物或金屬磷化物之膜。

[0023]如本案使用，術語「氣相沉積製程」是指任何類型的氣相沉積技術，例如CVD或ALD。在本發明的各式具體例中，CVD可採用下列形式：習用(脈衝)CVD、液體注射CVD或光輔助CVD。在其他具體例中，ALD可採用下列形式：習用(脈衝)ALD、液體注射ALD、光輔助ALD、電漿輔助ALD、或電漿增強ALD。此類技術在本領域中是眾所皆知的。

發明概要

[0024]在一態樣中，本發明提供一種有機金屬化合物。該化合物在結構上相當於式1：



其中 R^1 、 R^2 與 R^3 獨立地選自於由H、一低級烷基與一苯基構成的群組，該苯基任擇地被至少一獨立地選擇的低級烷基取代，前提是 R^1 、 R^2 與 R^3 的至少一者必定不是H；

M是選自於由鈷族金屬、鐵族金屬、錳族金屬、與鉻族金屬構成的群組；

A 是選自於由Si、Ge、與Sn構成的群組；且其中：

當M是選自於由一鈷族金屬構成的群組時， $x = 1$ 、 $y = 4$ 、與 $z = 1$ ，

當M是選自於由一錳族金屬構成的群組時， $x = 1$ 、 $y = 5$ 、與 $z = 1$ ，

當M是選自於由一鉻族金屬構成的群組時， $x = 2$ 、 $y =$

4、與 $z = 1$ ，以及

當M是選自於由一鐵族金屬構成的群組時， $x = 2$ 、 $y = 4$ 、與 $z = 1$ 或，另擇地， $x = 1$ 、 $y = 4$ 、與 $z = 2$ 。

[0025]該化合物可用於化學相沉積製程，例如原子層沉積(ALD)與化學氣相沉積(CVD)。

[0026]提供了含金屬膜的沉積方法，該方法涉及該化合物與至少一共-試劑的反應，以生成乾淨地熱分解的金屬羰基氫化物，以形成實質上-純金屬膜。另擇地，如本案所述，實質上-純金屬氧化物、氮化物、磷化物、硼化物或硫化物膜可藉由選擇適當的共-試劑製備。

[0027]在本案揭示的沉積製程中使用超過一種式1化合物產生實質上-純金屬合金、混合-金屬氧化物、混合-金屬氮化物、混合-金屬磷化物、混合-金屬硼化物或混合-金屬硫化物之膜的沉積。

[0028]亦提供選擇性沉積的方法，俾使金屬或金屬氮化物膜選擇性地沉積在某些基材上而不在其他基材材料上。一種此類方法涉及使用具有對該化合物的矽烷基(或鍺烷基或錫)配位基組分有強親和力之一表面的基材材料，俾使在該化合物與(多個)共-試劑反應之後，該矽烷基配位基接附至對Si具有親和力的該表面，而抑制金屬沉積在該表面上。具有親和力的此類基材材料包括 SiO_2 、 SiN 、 TiN 、 TaN 。

[0029]選擇性沉積的另擇方法涉及使用對CO具有親和力的基材材料，俾使在該化合物與(多個)共-試劑的反應之後，該金屬羰基結合至具有此類親和力的該表面。該金屬

羰基隨後被熱解離，留下金屬鍍覆該表面，同時CO係以氣體被去除。對CO具有親和力的此類基材材料包括鎳族金屬Ni、Pd、Pt、鈷族金屬Co、Rh、Ir、與鐵族金屬Fe、Ru、與Os。

【圖式簡單說明】

[0030] 圖1顯示相較於本領域化合物的本發明化合物蒸氣壓。

[0031] 圖2顯示 $^t\text{BuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 的熱穩定性。

[0032] 圖3顯示本領域化合物CCTBA (3,3-二甲基-1-丁炔)六羰基二鈷)的熱穩定性。

[0033] 圖4顯示用於例示薄膜沉積的CVD系統圖解。

[0034] 圖5顯示 $^t\text{BuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 在不同表面上的結合能。

[0035] 圖6顯示 $\text{EtMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 的TGA。

[0036] 圖7顯示 $\text{EtMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 的蒸氣壓。

[0037] 圖8顯示 $\text{Et}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 的NMR光譜。

[0038] 圖9顯示 $^t\text{BuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 的NMR光譜。

[0039] 圖10顯示 $^t\text{BuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 的TGA。

[0040] 圖11顯示 $^t\text{BuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 的蒸氣壓。

[0041] 圖12顯示使用 $^t\text{BuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 沉積之與溫度呈函數的熱增長率。

[0042] 圖13顯示 $\text{PhMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 的NMR。

[0043] 圖14顯示使用 $^t\text{BuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 沉積之鈷膜導電率。

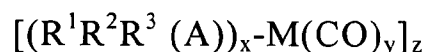
[0044] 圖15顯示使用^tBuMe₂SiCo(CO)₄沉積之與壓力和氫對氨比例呈函數的增長率。

[0045] 圖16顯示使用本發明化合物的選擇性沉積製程的證明。

【實施方式】

詳細說明

[0046] 提供一種有機金屬化合物。該化合物在結構上相當於式1：



其中R¹、R²與R³獨立地選自於由H、一低級烷基與一苯基構成的群組，該苯基任擇地被至少一獨立地選擇的低級烷基取代，前提是R¹、R²與R³的至少一者必定不是H；

M是選自於由鈷族金屬、鐵族金屬、錳族金屬、與鉻族金屬構成的群組；

A是選自於由Si、Ge、與Sn構成的群組；且其中：

當M是選自於由一鈷族金屬構成的群組時，x = 1、y = 4、與z = 1，

當M是選自於由一錳族金屬構成的群組時，x = 1、y = 5、與z = 1，

當M是選自於由一鉻族金屬構成的群組時，x = 2、y = 4、與z = 1，以及

當M是選自於由一鐵族金屬構成的群組時，x = 2、y = 4、與z = 1或，另擇地，x = 1、y = 4、與z = 2。

[0047] 在本發明的各式具體例中，提供了帶有三烷基矽

烷基、鎔烷基或錫烷基配位基的金屬羰基化合物，製造此類化合物的方法以及在適當共-試劑的存在下使用此類化合物的方法形成實質上-純的含金屬膜，例如，但不限於，金屬、金屬磷化物、金屬硫化物、金屬氧化物、金屬硼化物與金屬氮化物膜。

[0048]在本案揭示的沉積製程中使用超過一種各別具有不同M值的式1化合物致使形成實質上-純金屬合金、混合-金屬氧化物、混合-金屬氮化物、混合-金屬磷化物、混合-金屬硼化物或混合-金屬硫化物膜，如本案所述，所形成膜的本質是取決於所使用共-試劑的本質。

[0049]在本發明第一具體例中，該化合物相當於式1，其中M是鈷族金屬且A是Si。例示化合物包括 $\text{EtMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Et}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Me}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 與 $\text{PhMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 。

[0050]在本發明的第二具體例中，該化合物相當於式1，其中M是鐵族金屬，A是Si、 $x = 2$ 、 $y = 4$ 、與 $z = 1$ 。例示化合物包括 $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 。

[0051]在本發明的第三具體例中，該化合物相當於式1，其中M是鐵族金屬，A是Si、 $x = 1$ 、 $y = 4$ 、與 $z = 2$ 。

[0052]在本發明的第四具體例中，該化合物相當於式1，其中M是錳族金屬且A是Si。例示化合物包括 $\text{Et}_3\text{SiMn}(\text{CO})_5$ 。

[0053]在本發明的第五具體例中，該化合物相當於式1，其中M是鉻族金屬與A是Si。例示化合物包括

$(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{W}(\text{CO})_4$ 。

[0054] 本發明的具體例包括該等，其中 R^1 、 R^2 與 R^3 獨立地選自於由一低級烷基與一苯基構成的群組，該苯基任擇地被至少一獨立地選擇的低級烷基取代。

[0055] 例示化合物包括該等，其中 R^1 、 R^2 與 R^3 獨立地選自於由具有自1至5個碳原子的低級烷基構成的群組。其他例示化合物包括該等，其中 R^1 、 R^2 與 R^3 的至少一者為甲基。

[0056] 其他例示化合物包括該等，其中 R^1 、 R^2 與 R^3 獨立地選自於由具有自1至4個碳原子的低級烷基構成的群組。其他例示的化合物包括該等，其中 R^1 、 R^2 與 R^3 的至少一者為甲基。

[0057] 其他例示化合物包括該等，其中 R^1 、 R^2 與 R^3 獨立地選自於由具有自1至4個碳原子的低級烷基構成的群組，其中兩者為甲基，其中第三者為具有自3至4個碳原子的低級烷基。

[0058] 本發明化合物具有相較於本領域化合物的改良性能。舉例來說，如圖1顯示，已顯示本發明的某些化合物比本領域的代表性化合物更具揮發性。

[0059] 再者，如下圖2顯示，已顯示本發明的某些化合物比本領域的代表性化合物更穩定(於下圖3顯示)，於是允許較佳地使用(在容器中較長的材料壽命)且亦容許在例如CVD與ALD的沉積製程中使用更高溫度。

[0060] 式1化合物可用於化學相沉積製程，例如原子層沉積(ALD)與化學氣相沉積(CVD)。

[0061]在本發明進一步的具體例中，提供藉由氣相沉積製程形成含金屬膜的方法。該方法包含使用至少一式1化合物與一或多個共-試劑，如本案所揭示者。

[0062]圖4顯示用於例示薄膜沉積的CVD系統圖解。惰性載體氣體(1)，例如Ar，係以經控制流速經過質流控制器(2)傳遞至起泡器(6)，其含有式1化合物(7)並運送該汽化的式1化合物至反應室(15)。液體共-試劑(14)係以類似方式遞送至該反應室，而氣態共-試劑係以經控制流速直接地遞送至反應室，不經過該起泡器。該起泡器可被加熱或冷卻，以獲得在所欲範圍內的適宜蒸氣壓。通常，遞送線溫度係高於起泡器溫度約20 C°，俾使該蒸氣在到達反應室前不會凝結。式1化合物與共-試劑是同時遞送。在反應室中，(多個)基材(16)靜置在藉由加熱器(18)與熱電偶(19)控制的設定溫度的預熱石墨座(17)上。在反應室中的壓力是藉由壓力調節閥(20)控制，其係連接至真空泵。該遞送的式1化合物與共-試劑在反應室中反應，沉積在(多個)基材上，依此形成薄膜。該反應的副產物在減壓下抽出。

[0063]舉例來說，在本發明的第六具體例中，式1化合物與共-試劑的反應生成金屬羰基氫化物，其可乾淨地熱分解而形成實質上純金屬膜，同時該揮發性羰基與經水解三烷基矽烷基配位基汽化並被去除。

[0064]就沉積實質上純金屬膜而言，共-試劑包括，但不限於，H₂、氨、低級烷基胺、低級醇、肼與經取代肼。

[0065]在本發明的第七具體例中，式1化合物與共-試劑

的反應生成金屬羰基氧化物，其可乾淨地熱分解而形成金屬氧化物膜，同時該揮發性羰基與三烷基矽烷基配位基汽化並被去除。

[0066]就沉積金屬氧化物膜而言，共-試劑包括，但不限於， H_2O 、 O_2 、 O_3 、與低級醇。

[0067]在本發明的第八具體例中，式1化合物與共-試劑的反應生成金屬羰基醯胺，其可乾淨地熱分解而形成金屬氮化物膜，同時該揮發性羰基與三烷基矽烷基配位基汽化並被去除。

[0068]就金屬氮化物膜的沉積而言，共-試劑包括，但不限於，氨、低級烷基胺、低級醇、肼與經取代肼。

[0069]在本發明的第九具體例中，式1化合物與共-試劑的反應生成金屬羰基磷化物，其可乾淨地熱分解而形成金屬磷化物膜，同時該揮發性羰基與三烷基矽烷基配位基汽化並被去除。

[0070]就沉積金屬磷化物膜而言，共-試劑包括，但不限於， PH_3 與低級烷基磷。

[0071]在本發明的第十具體例中，式1化合物與共-試劑的反應生成金屬羰基硫化物，其可乾淨地熱分解而形成金屬硫化物膜，同時該揮發性羰基與三烷基矽烷基配位基汽化並被去除。

[0072]就沉積金屬硫化物膜而言，共-試劑包括，但不限於， H_2S 與低級烷基硫醇。

[0073]在本發明的第十一具體例中，式1化合物與共-

試劑的反應生成金屬羰基硼化物，其可乾淨地熱分解而形成金屬硼化物膜，同時該揮發性羰基與三烷基矽烷基配位基汽化並被去除。

[0074]就沉積金屬硼化物膜而言，共-試劑包括，但不限於，硼烷與低級硼烷。

[0075]在本發明進一步的具體例中，在本案揭示的沉積製程中使用超過一各別具有不同M值的式1化合物致使形成實質上-純金屬合金、混合-金屬氧化物、混合-金屬氮化物、混合-金屬磷化物、混合-金屬硼化物或混合-金屬硫化物之膜，如本案所述，所形成膜的本質是取決於所使用共-試劑的本質。

[0076]舉例來說，在本發明的第十二具體例中，使用含鈷的式1化合物與含鉻的式1化合物將致使沉積鈷-鉻合金。

[0077]在本發明進一步的具體例中，提供選擇性沉積的方法，俾使金屬或金屬氮化物膜選擇性地沉積在某些基材上而不在其他基材材料上。

[0078]舉例來說，本發明的第十三具體例涉及使用具有對式1化合物的矽烷基(或鍍烷基或錫，視情況而定)配位基組分有強親和力之一表面的基材材料，俾使在該式1化合物與共-試劑的反應之後，該矽烷基(或鍍烷基或錫，視情況而定)配位基接附至具有此類親和力的該表面，而抑制金屬在其表面上的沉積。

[0079]具有親和力的此類基材材料包括，但不限於， SiO_2 、 SiN 、 TiN 、與 TaN 。

[0080]本發明的第十四具體例涉及使用對CO具有親和力的基材材料，俾使在該式1化合物與共-試劑的反應之後，該金屬羰基結合至具有此類親和力的該表面。該金屬羰基隨後被熱解離，留下金屬鍍覆該表面，同時CO係以氣體被去除。

[0081]具有CO親和力的此類基材材料包括，但不限於，鎳族金屬Ni、Pd、Pt、鈷族金屬Co、Rh、Ir、與鐵族金屬Fe、Ru、與Os。

[0082]圖5顯示 $t\text{BuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 至不同表面的結合能。越是負數的能量，結合越好，意指該分子將偏好結合至Co或Cu，於是沉積將偏好地在其表面上發生，相較於結合較弱的氧化矽。

實施例

實施例1： $\text{EtMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 的合成

[0083]在 N_2 下將3 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 與40 mL無水戊烷裝入100 mL燒瓶，接著加入1.7 g EtMe_2SiH 。攪拌1 hr之後，在減壓下去除戊烷與過量的 EtMe_2SiH 。在減壓下藉由蒸餾純化液體產物。NMR確認該產物為 $\text{EtMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 。TGA的分析與蒸氣壓測量顯示該材料就蒸氣沉積應用而言具有良好的揮發性，分別如圖6與圖7所示。

實施例2： $\text{Et}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 的合成

[0084]在 N_2 下將5 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 與60 mL無水戊烷裝入100 mL燒瓶，接著加入3.7 g Et_3SiH 。攪拌1 hr之後，在減壓下去除戊烷與過量的 Et_3SiH 。在減壓下藉由蒸餾純化液體產

物。NMR確認該產物為 $\text{Et}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ ，如圖8所示。

實施例3： $^t\text{BuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 的合成

[0085]在 N_2 下將3 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 與40 mL無水戊烷裝入100 mL燒瓶，接著加入2 g $^t\text{BuMe}_2\text{SiH}$ 。攪拌4hr之後，在減壓下去除戊烷與過量的 $^t\text{BuMe}_2\text{SiH}$ 。在減壓下藉由蒸餾純化液體產物。如圖9所示，NMR確認該產物為 $^t\text{BuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 。液體TGA的分析與蒸氣壓測量顯示該材料就蒸氣沉積應用而言具有良好的揮發性，如圖10與圖11所示。

[0086]圖12顯示 $^t\text{BuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 在高達約 150°C 具有良好的熱穩定性，使其適宜用於沉積。

實施例4： $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 的合成

[0087]將35 g Et_3SiH 與5 g $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 裝入起泡器中。隨後使該起泡器在 120°C 加熱36 hrs。在減壓下去除過量的 Et_3SiH ，接著過濾以收集產物。NMR確認該產物為 $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 。

實施例5. $\text{Et}_3\text{SiMn}(\text{CO})_5$ 的合成

[0088]將2.5 g $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 與30 g Et_3SiH 裝入起泡器中。隨後使該起泡器在 170°C 加熱36 hrs。在減壓下去除過量的 Et_3SiH ，接著在減壓下蒸餾以收集產物。NMR確認該產物為 $\text{Et}_3\text{SiMn}(\text{CO})_5$ 。

實施例6. $(\text{二甲基苯基Si})_2\text{W}(\text{CO})_4$ 的合成

[0089]使6.73 g $\text{W}(\text{CO})_6$ 懸浮於60 mL無水二氯甲烷中。使該懸浮液在乾冰/丙酮浴中冷卻，接著加入以10 mL二氯甲烷稀釋的1 mL Br_2 。使該混合物再攪拌20分鐘。隨後

在冰/水浴中將二氯甲烷抽出，生成 $\text{W}_2\text{Br}_4(\text{CO})_8$ 。

[0090]在另一反應燒瓶中，使10 g PhMe_2SiH 與60 mL 二甲氧基乙烷混合，接著加入6 g 氫化鉀。使該反應混合物迴流8 hrs，隨後過濾以收集液體。隨後使所獲液體與 $\text{W}_2\text{Br}_4(\text{CO})_8$ 混合並在冰浴中攪拌8 hrs。抽出揮發性溶劑。隨後進行昇華以收集 $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{W}(\text{CO})_4$ 。

實施例7： $\text{PhMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 的合成

[0091]在 N_2 下將5 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 與40 mL 無水戊烷裝入100 mL 燒瓶，接著加入4.38 g PhMe_2SiH 。在攪拌1 hr之後，在減壓下去除戊烷與過量的 PhMe_2SiH 。在減壓下藉由蒸餾純化液體產物。NMR確認該產物為 $\text{PhMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ ，如圖13所示。

實施例8：使用 $\text{EtMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 化合物與 NH_3 氣體作為共-試劑沉積Co薄膜。

[0092]使起泡器中的 $\text{EtMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 化合物加熱至60 °C，同時 NH_3 氣體係於室溫。基材座的溫度是200 °C。用於Co試劑的載體氣體是含有5% H_2 的Ar。兩者的流速是大約200 sccm。反應室中的壓力是500毫巴。使用的基材是玻璃載片、Cu載片與TiN載片。進行沉積6分鐘。全部基材被塗覆閃亮的Co薄膜。

實施例9.使用 $\text{Et}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 化合物與甲醇作為共-試劑沉積Co薄膜。

[0093]使起泡器中的 $\text{Et}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 化合物加熱至60 °C，同時使甲醇冷卻至0 °C。基材座的溫度是200 °C。用於

Co試劑的載體氣體是含有5% H₂的Ar。兩者的流速是大約200 sccm。反應室中的壓力是500毫巴。使用的基材是玻璃載片、Cu載片與TiN載片。進行沉積10分鐘。全部基材被塗覆閃亮的Co薄膜。

實施例10.使用(Et₃Si)₂Fe(CO)₄化合物與NH₃作為共-試劑沉積Fe薄膜

[0094]使起泡器中的(Et₃Si)₂Fe(CO)₄化合物加熱至80 °C，同時NH₃氣體係於室溫。基材座的溫度是250 °C。用於Co試劑的載體氣體是含有5% H₂的Ar。兩者的流速是大約200 sccm。反應室中的壓力是500毫巴。使用的基材是玻璃載片、Cu載片與TiN載片。進行沉積10分鐘。Fe的沉積是藉由EDX確認。

實施例11.使用EtMe₂SiCo(CO)₄化合物與O₂氣體作為共-試劑沉積CoO薄膜。

[0095]使起泡器中的EtMe₂SiCo(CO)₄化合物加熱至60 °C，同時甲醇係於室溫。基材座的溫度是200 °C。用於Co試劑的載體氣體是N₂。兩者的流速是大約200 sccm。反應室中的壓力是500毫巴。使用的基材是玻璃載片、與TiN載片。進行沉積6分鐘。全部基材被塗覆CoO薄膜。在沉積期間，空氣存在於反應器系統中，造成沉積的Co膜中有較高的氧氣含量。此顯示以O₂作為共-試劑可使CoO增長。

實施例12.使用^tBuMe₂SiCo(CO)₄化合物與NH₃/H₂氣體混合物作為共-試劑沉積Co薄膜。

[0096]使起泡器中的^tBuMe₂SiCo(CO)₄化合物加熱至40

°C，同時使含有25% H₂的NH₃/H₂氣體混合物保持室溫。反應器的溫度為200 °C。用於Co試劑的載體氣體是N₂。兩者的流速是200 sccm。反應室的壓力是100托。進行沉積30分鐘。實現 $6.09 \times 10^{-5} \mu\Omega\text{cm}$ 的電阻率。

[0097]圖14顯示所得鈷膜的導電率，其為氫/氨混合物的函數，證實帶有高導電率的高品質膜可使用帶有大於約25%氫的氫/氨混合物製備。

[0098]圖15顯示當約25-80%氫係和氨使用時，增長率變平，確認觀察到圖14膜增長穩定性的導電率數據。

實施例13.在Co種晶層上使用EtMe₂SiCo(CO)₄化合物與NH₃氣體作為共-試劑來選擇性沉積Co薄膜。

[0099]使起泡器中的EtMe₂SiCo(CO)₄化合物加熱至40 °C，同時NH₃氣體係於室溫。基材座的溫度是200 °C。用於Co試劑的載體氣體是N₂。兩者的流速是大約200 sccm。反應室的壓力是90托。一開始，進行低壓CVD，以在Cu基材上沉積Co金屬的種晶層。此隨後接續著在種晶鈷層上的鈷的選擇性ALD增長。在鈷種晶的CVD期間，相較於Cu，SiO₂表面上有感應週期，其容許鈷選擇性沉積在銅上，相較於氧化矽，如圖16所示。

[0100]下列參考符號是用於圖4：1惰性載體氣體輸入；2質流控制器；3控制惰性載體氣體直接輸入至反應室的閥門；4控制惰性載體氣體輸入至起泡器的閥門；5控制含有汽化前驅物的惰性載體氣體輸入至反應室的閥門；6含有化合物的起泡器；7化合物；8氣態共-試劑或用於液體共-試劑

的惰性載體氣體的輸入；9質流控制器；10控制直接輸入氣態共-試劑或惰性載體氣體的閥門；11控制惰性載體氣體輸入至起泡器的閥門；12控制含有汽化共-試劑的惰性載體氣體輸入至反應室的閥門；13含有共-試劑的起泡器；14液體共-試劑；15反應室的石英管壁；16基材；17帶有加熱器與熱電偶的石墨基材座；18加熱器；19熱電偶；20接至真空泵之控制反應室氣壓的壓力調節閥；與21用於反應室的金屬凸緣。

[0101] 專利申請範圍的範疇不應限於以實施例載列的例式具體例，而應該考慮整體說明給予和專利申請範圍的立意結構一致的最廣泛解釋。

【符號說明】

- 1...惰性載體氣體輸入
- 2...質流控制器
- 3...控制惰性載體氣體直接輸入至反應室的閥門
- 4...控制惰性載體氣體輸入至起泡器的閥門
- 5...控制含有汽化前驅物的惰性載體氣體輸入至反應室的閥門
- 6...含有化合物的起泡器
- 7...化合物
- 8...氣態共-試劑或用於液體共-試劑的惰性載體氣體的輸入
- 9...質流控制器
- 10...控制直接輸入氣態共-試劑或惰性載體氣體的閥門
- 11...控制惰性載體氣體輸入至起泡器的閥門
- 12...控制含有汽化共-試劑的惰性載體氣體輸入至反應室的閥門

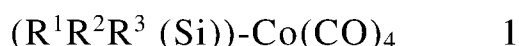
- 13...含有共-試劑的起泡器
- 14...液體共-試劑
- 15...反應室的石英管壁
- 16...基材
- 17...帶有加熱器與熱電偶的石墨基材座
- 18...加熱器
- 19...熱電偶
- 20...接至真空泵之控制反應室氣壓的壓力調節閥
- 21...用於反應室的金屬凸緣

第 105113264 號專利再審查案申請專利範圍替換本 修正日期：109.9.25

申請專利範圍

1. 一種用於藉由一氣相沉積製程形成一含金屬膜的方法，該方法包含：

- a) 提供至少一基材，
- b) 將呈氣相之至少一式1化合物遞送至該基材：



其中， R^1 、 R^2 與 R^3 係獨立地選擇的低級烷基，

- c) 在步驟b)同時或之後，將呈氣相之共-試劑遞送至該基材，該共-試劑是低級醇，以及
- d) 去除氣體反應產物。

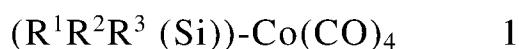
2. 如請求項1的方法，其中該化合物是選自於由 $EtMe_2SiCo(CO)_4$ 與 $^tBuMe_2SiCo(CO)_4$ 構成的群組。
3. 如請求項2的方法，其中該化合物是 $^tBuMe_2SiCo(CO)_4$ 。
4. 如請求項1的方法，其中該含金屬膜實質上是純金屬。
5. 如請求項4的方法，其中該共-試劑是甲醇。
6. 如請求項1的方法，其中該含金屬膜是金屬氧化物。
7. 如請求項1的方法，其中該氣相沉積製程是化學氣相沉積。
8. 如請求項1的方法，其中該氣相沉積製程是原子層沉積。
9. 一種在複數個基材的一或多者上選擇性地沉積一含金屬膜的方法，該方法包含：

- a) 提供包含不同材料的至少兩基材，該至少兩基材的一者對Si具有親和力，該至少兩基材的另一者對CO

第 105113264 號專利再審查案申請專利範圍替換本 修正日期：109.9.25

具有親和力，

b) 將呈氣相之至少一式1化合物遞送至該基材：



其中， R^1 、 R^2 與 R^3 係獨立地選擇的具有自1至4個碳原子的低級烷基，

c) 在步驟b)同時或之後，將呈氣相之至少一共-試劑遞送至該至少兩基材，該至少一共-試劑是選自於由氨、甲醇、氧、及氨與 H_2 的混合物構成的群組，其中該氨與 H_2 的混合物包括至少25%的 H_2 ，百分比以氨與 H_2 的混合物總量計，以及

d) 去除氣相反應產物。

10. 如請求項9的方法，其中該至少兩基材的一者是 SiO_2 。

11. 如請求項10的方法，其中該式1化合物是 $^tBuMe_2SiCo(CO)_4$ 。

12. 如請求項9的方法，其中該至少兩基材的一者是 SiN 。

13. 如請求項12的方法，其中該式1化合物是 $^tBuMe_2SiCo(CO)_4$ 。

14. 如請求項9的方法，其中對CO具有親和力的該至少兩基材的另一者是選自於由Ni、Pd、Pt、Co、Rh、Ir、Fe、Ru、與Os構成的群組。

15. 如請求項14的方法，其中該含金屬膜是Co。

16. 如請求項15的方法，其中該式1化合物是 $^tBuMe_2SiCo(CO)_4$ 。

圖式
1/8

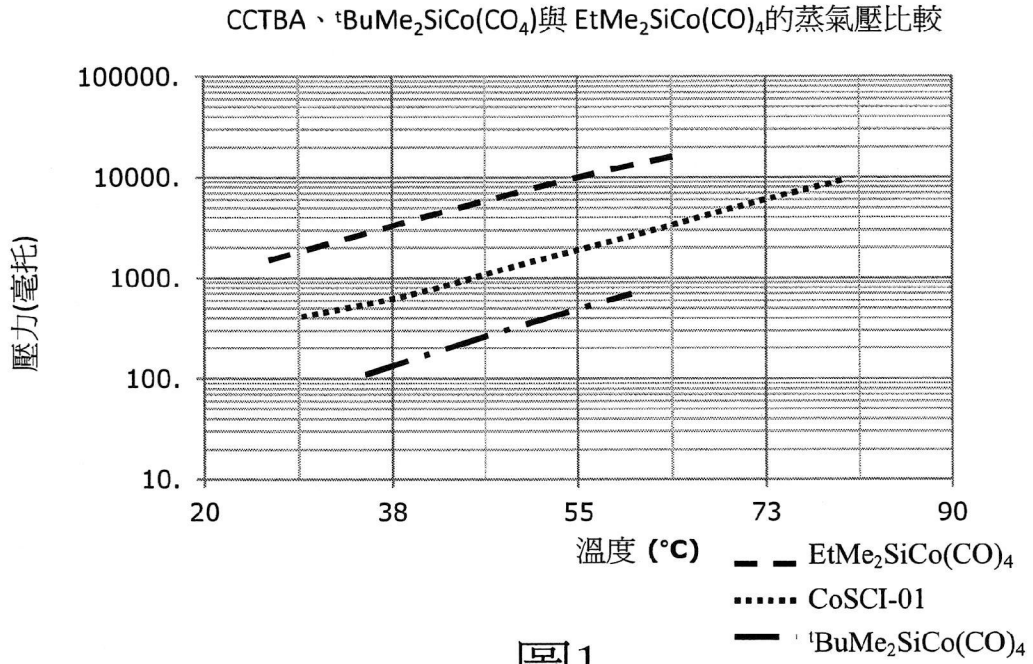


圖1

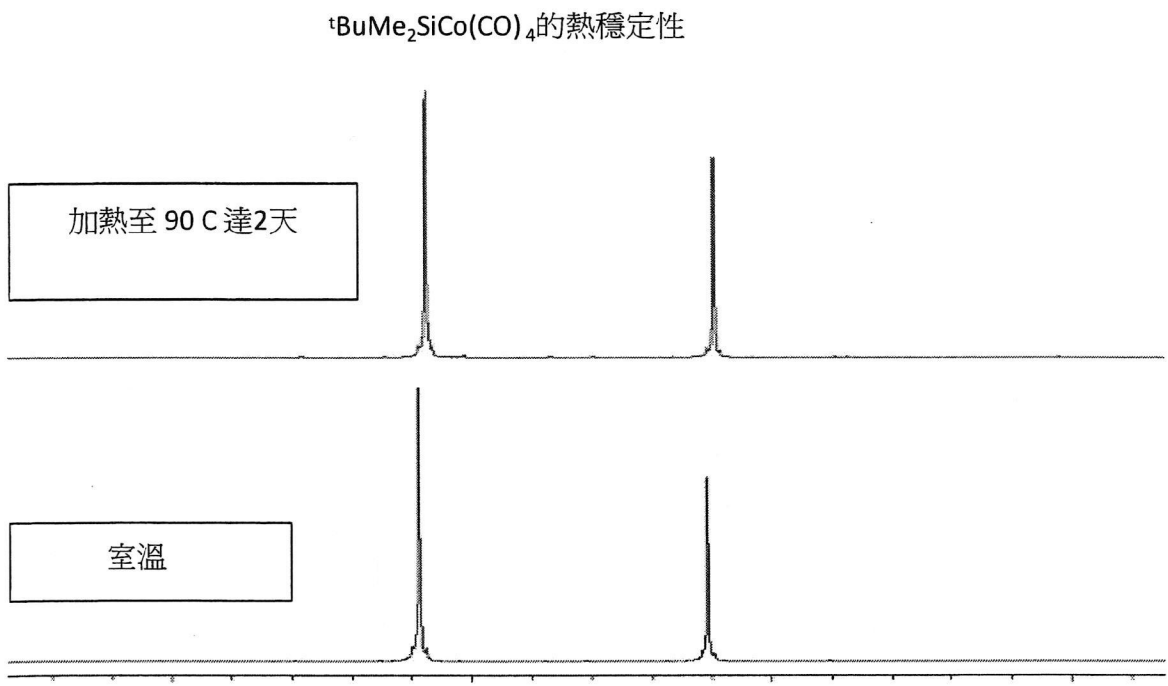


圖2

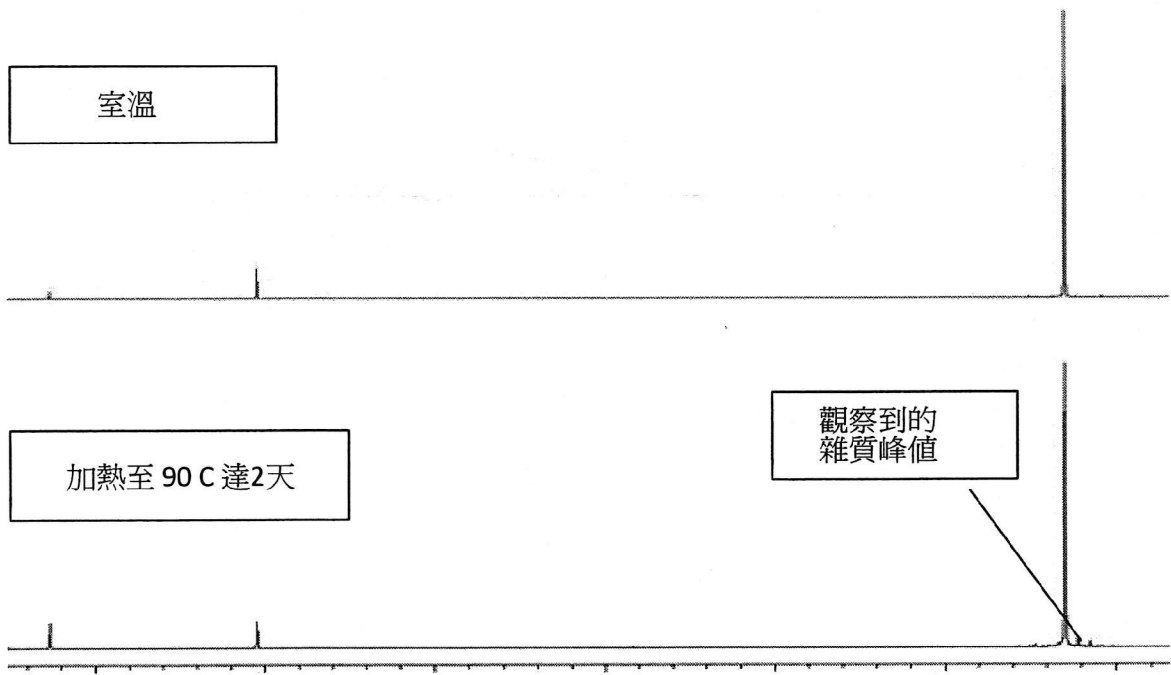


圖3

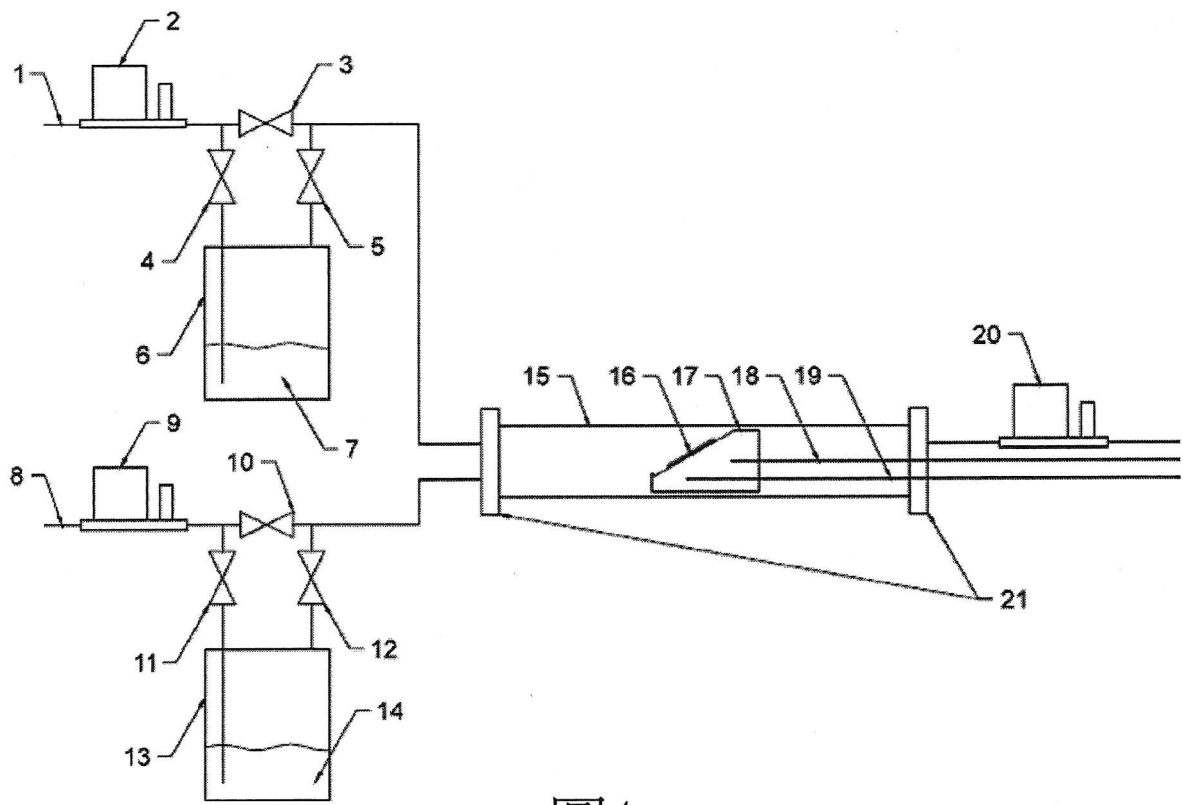


圖4

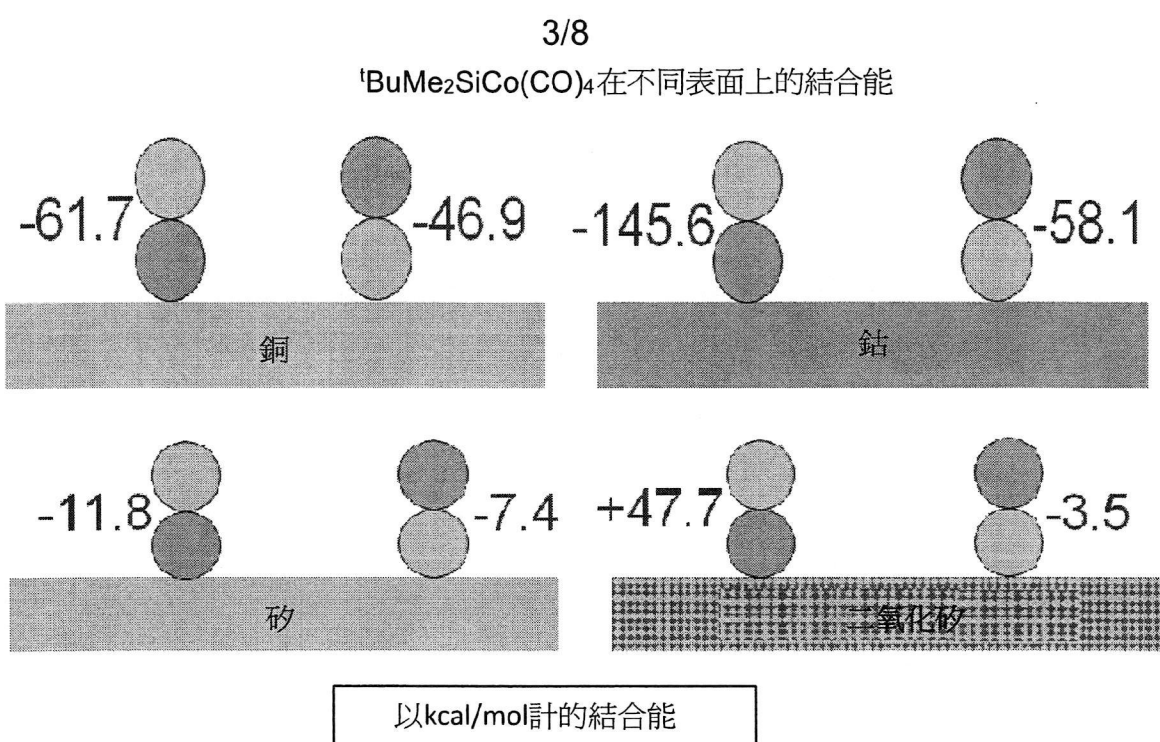


圖5

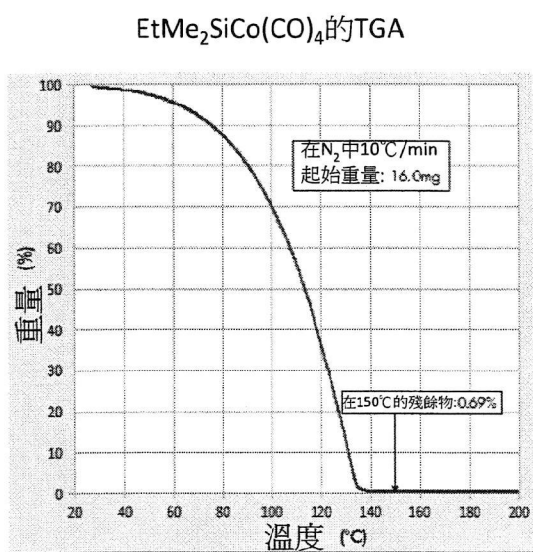


圖6

4/8

EtMe₂SiCo(CO)₄ 的蒸氣壓

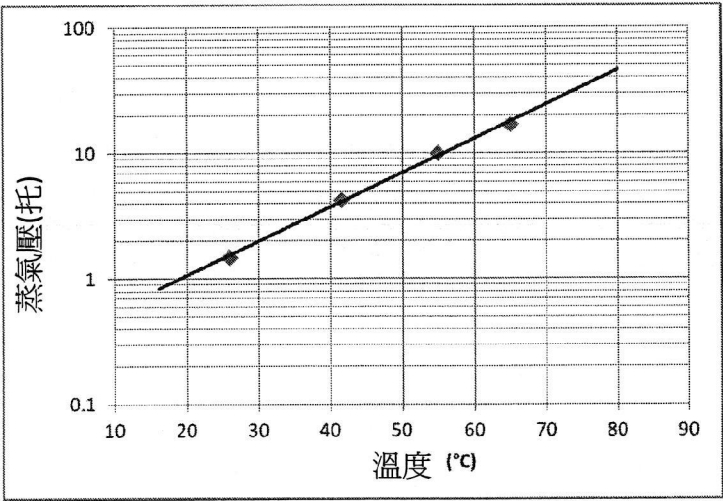


圖7

Et₃SiCo(CO)₄ 的NMR

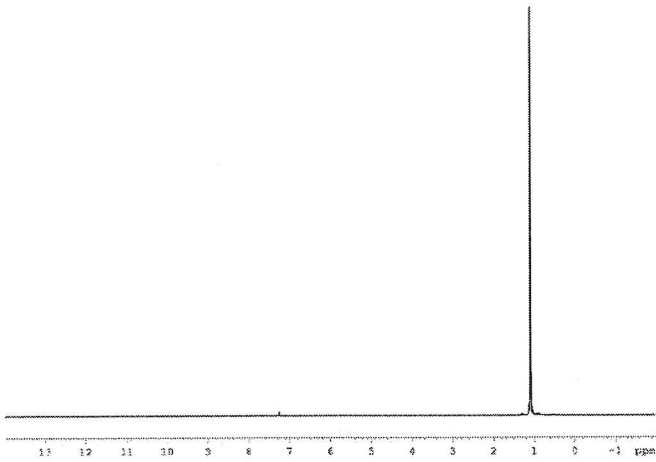


圖8

5/8

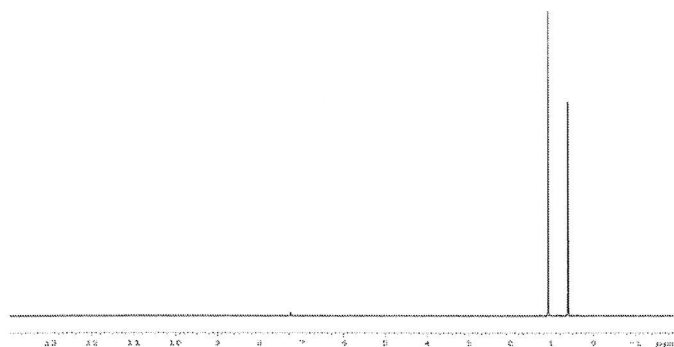
 $^t\text{BuMe}_2\text{SiCo(CO)}_4$ 的NMR光譜

圖9

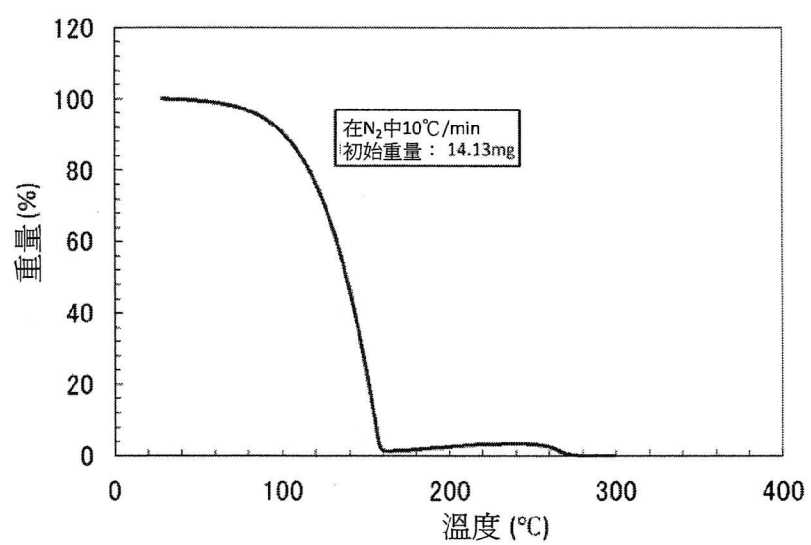
 $^t\text{BuMe}_2\text{SiCo(CO)}_4$ 的TGA

圖10

6/8

$t\text{BuMe}_2\text{SiCo(CO)}_4$ 的蒸氣壓

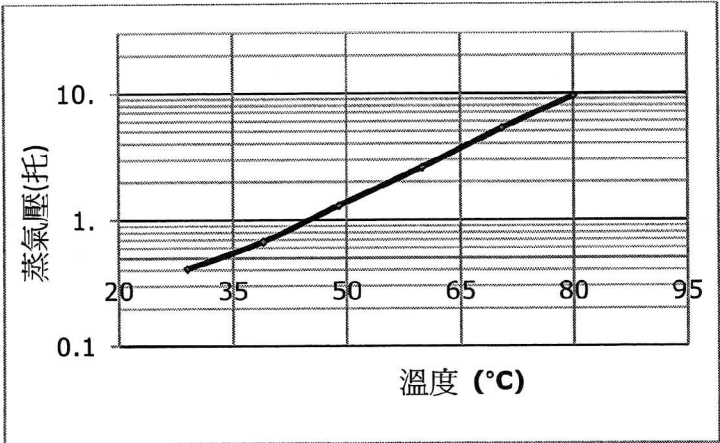


圖11

使用 $t\text{BuMe}_2\text{SiCo(CO)}_4$ 沉積之與溫度呈函數的熱增長率

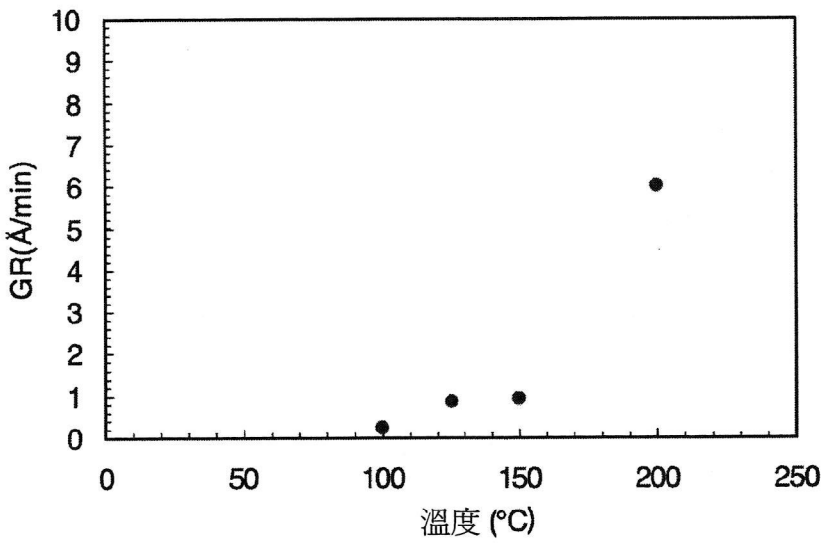


圖12

PhMe₂SiCo(CO)₄ 的NMR

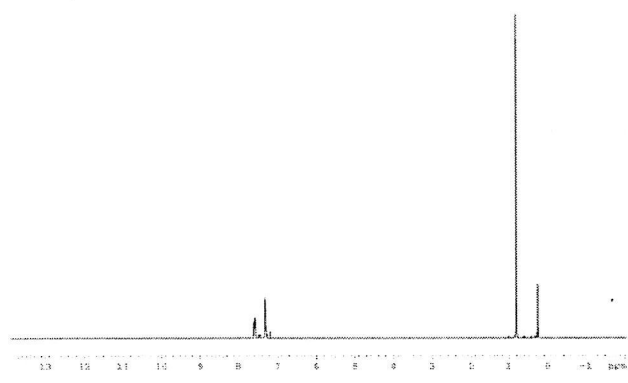


圖13

使用^tBuMe₂SiCo(CO)₄沉積的鈷膜導電率

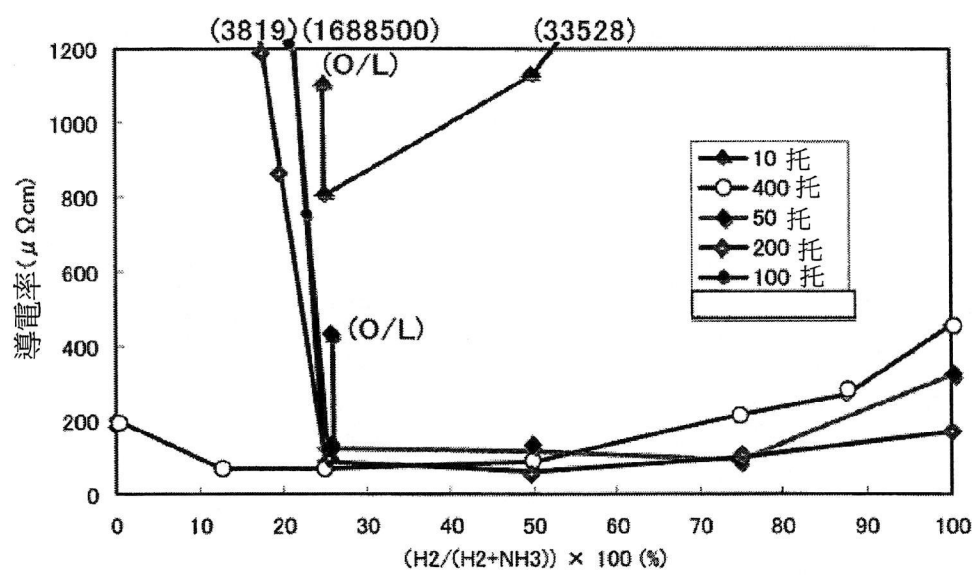


圖14

使用 $t\text{-BuMe}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ 沉積之與壓力和氫對氨比例呈函數的增長率

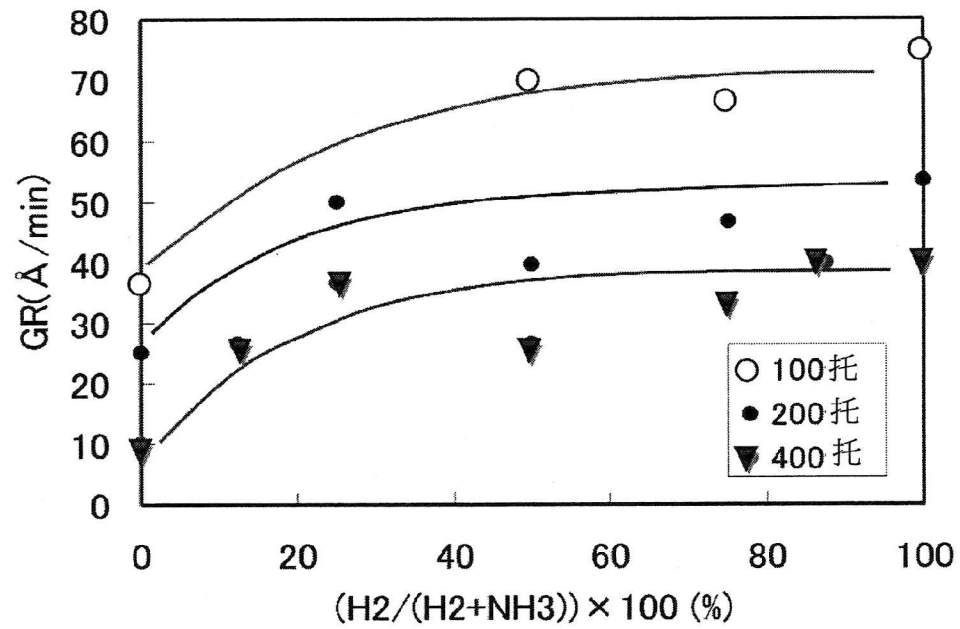


圖15

選擇性沉積的證明

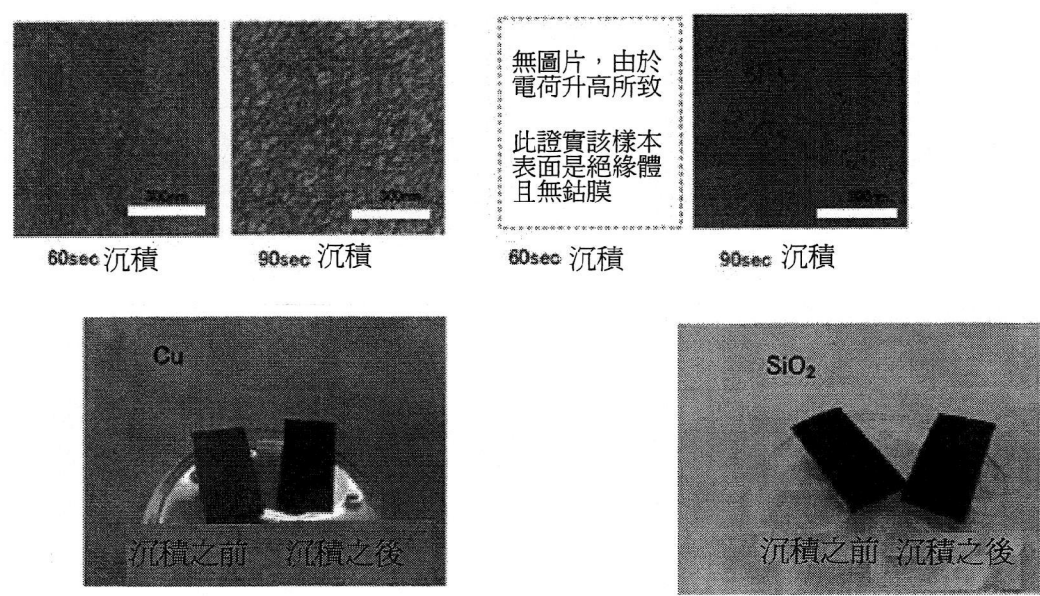


圖16