



(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 I824133 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：109111163

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 01 日

(51)Int. Cl. : C07F5/00 (2006.01)

C23C16/40 (2006.01)

C23C16/44 (2006.01)

(30)優先權：2019/04/04 日本

2019-071820

(71)申請人：日商 A D E K A 股份有限公司 (日本) ADEKA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：山田直樹 YAMADA, NAOKI (JP)；佐藤晴義 SATO, HARUYOSHI (JP)；原野一樹 HARANO, KAZUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2005-179777A

期刊 Peter J. Wright, Carl J. Anthony, Michael J. Crosbie, Paul P. Donohue, Penelope A. Lane and Michael A. Todd, "CVD of oxide materials for thermal imaging - the role of precursor chemistry", Journal of Materials Chemistry, Vol.14, issue 21, The Royal Society of Chemistry, 24 September 2004, 3251-3258.

審查人員：曾俊豪

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：4 共 33 頁

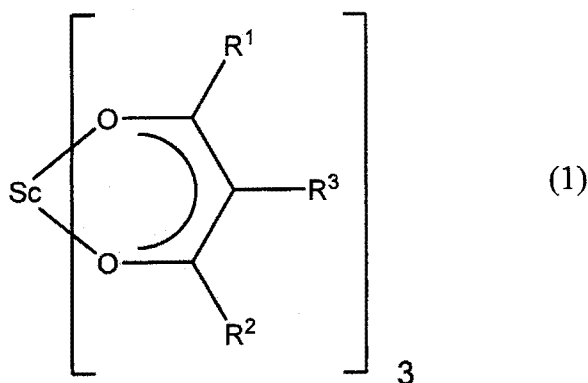
(54)名稱

薄膜形成用原料、薄膜之製造方法及新穎的鈦化合物

(57)摘要

本發明為提供一種含有下述一般式(1)所表示的鈦化合物的薄膜形成用原料、使用該薄膜形成用原料的薄膜之製造方法及新穎的鈦化合物。

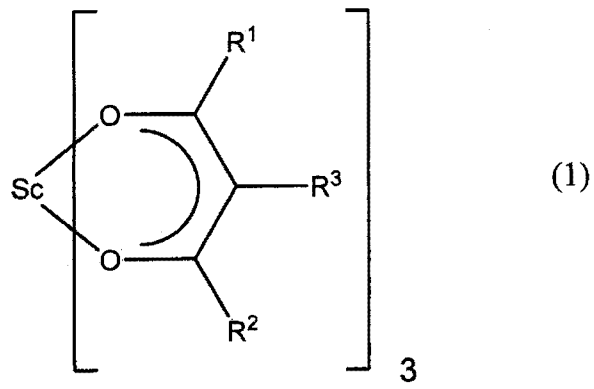
【化 1】



(式中，R¹ 表示碳原子數 1~4 的烷基，R² 表示碳原子數 2~3 的烷基，R³ 表示氫原子或碳原子數 1~4 的烷基)。

特徵化學式：

式 (1)





I824133

【發明摘要】

【中文發明名稱】

薄膜形成用原料、薄膜之製造方法及新穎的鈦化合物

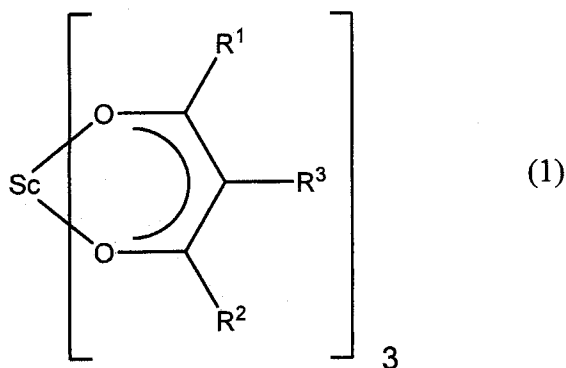
【英文發明名稱】

RAW MATERIAL FOR FORMING THIN FILM, METHOD FOR MANUFACTURING THIN FILM, AND SCANDIUM COMPOUND

【中文】

本發明為提供一種含有下述一般式(1)所表示的鈦化合物的薄膜形成用原料、使用該薄膜形成用原料的薄膜之製造方法及新穎的鈦化合物。

【化1】

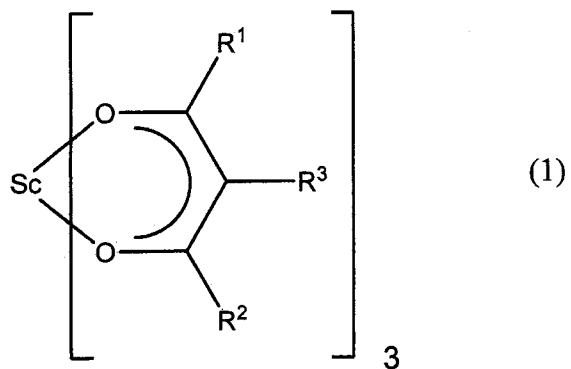


(式中， R^1 表示碳原子數1~4的烷基， R^2 表示碳原子數2~3的烷基， R^3 表示氫原子或碳原子數1~4的烷基)。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】式(1)



【發明說明書】

【中文發明名稱】

薄膜形成用原料、薄膜之製造方法及新穎的釷化合物

【英文發明名稱】

RAW MATERIAL FOR FORMING THIN FILM, METHOD FOR
MANUFACTURING THIN FILM, AND SCANDIUM COMPOUND

【技術領域】

【0001】本發明為關於薄膜形成用原料、使用該薄膜形成用原料的薄膜之製造方法及新穎的化合物。

【先前技術】

【0002】包含釷元素的薄膜形成用材料係展現出特異的電特性，而被應用於各種的技術中。例如該材料係被使用作為DRAM元件所代表的記憶體元件的電極材料、壓電體薄膜、摻雜材料及燃料電池用材料等。

【0003】作為上述之薄膜之製造方法，可舉出濺鍍法、離子蒸鍍法、塗佈熱分解法或溶膠-凝膠法等之MOD法、化學氣相成長法等。此等之中，因具有組成控制性、階差被覆性為優異、適合於量產化、能夠混合集成等的許多長處，故以包含ALD(Atomic Layer Deposition)法的化學氣相成長(以下，有僅記載「CVD」之情形)法為最適合的製造製程。

【0004】 作為薄膜形成用原料來使用的鈦化合物，以往以來已知有各種的鈦化合物。例如專利文獻1及2中揭示著具有特定構造的鍵結二酮基的鈦化合物。然而，因專利文獻1及2中所揭示的鈦化合物的熔點為140°C以上，故非能充分滿足作為化學氣相成長用原料之化合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]美國公開第2009/0253270號說明書

[專利文獻2]美國公開第2014/0084355號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 使CVD法等的化合物氣化來形成薄膜之方法中，對於作為原料所使用的化合物(前驅物)要求著：能夠以熔點為低的液體的狀態下輸送、液體的黏度為低、蒸氣壓大而容易氣化、熱穩定性高及高品質的薄膜的生產性為高。特別是強烈要求著：能夠以熔點為低的液體的狀態下輸送及高品質的薄膜的生產性為高，但就該等的方面而言，以往的鈦化合物非能充分滿足該等特性之化合物。

【0007】 因此，本發明的目的為提供一種含有具有低熔點的鈦化合物的薄膜形成用原料，其相較於以往的鈦化合物，能夠以更高的生產性來製成高品質的薄膜，以及提供使用該原料來形成含有鈦的薄膜之薄膜之製造方法。

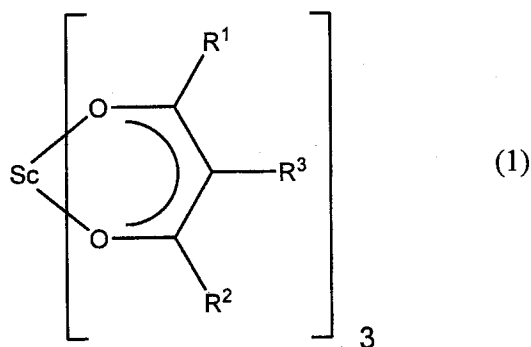
[解決課題之手段]

【0008】本發明人經深入研究之結果得到下述之見解：一種含有具有特定構造之鈦化合物之薄膜形成用原料及使用該薄膜形成用原料之含有鈦原子之薄膜之製造方法能夠解決上述課題，因而完成本發明。

【0009】亦即，本發明係提供含有下述一般式(1)所表示之化合物之薄膜形成原料及使用該原料之薄膜之製造方法。

【0010】

[化1]

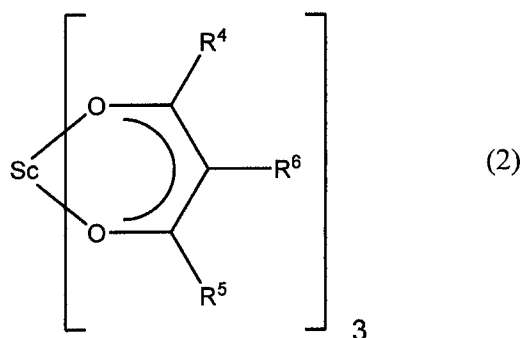


【0011】(式中， R^1 表示碳原子數1~4的烷基， R^2 表示碳原子數2~3的烷基， R^3 表示氫原子或碳原子數1~4的烷基)。

【0012】又，本發明係提供下述一般式(2)所表示之化合物。

【0013】

[化2]



【0014】(式中， R^4 及 R^5 各自獨立表示碳原子數2~3的烷基， R^6 表示氫原子或碳原子數1~4的烷基)。

[發明的效果]

【0015】依據本發明可得到熔點為低的鈦化合物，該化合物係可適合作為CVD法用的薄膜形成用原料。特別是，本發明中使用的鈦化合物因具有ALD視窗(ALD window)，故可適合使用作為ALD法用的薄膜形成用原料。

【圖式簡單說明】

【0016】

[圖1]表示使用於本發明相關之薄膜之製造方法的化學氣相成長用裝置之一例的概略圖。

[圖2]表示使用於本發明相關之薄膜之製造方法的化學氣相成長用裝置之其他例子的概略圖。

[圖3]表示使用於本發明相關之薄膜之製造方法的化

學氣相成長用裝置之另外其他例子的概略圖。

[圖4]表示使用於本發明相關之薄膜之製造方法的化學氣相成長用裝置之另外其他例子的概略圖。

【實施方式】

[實施發明之最佳形態]

【0017】本發明的薄膜形成用原料為含有上述一般式(1)所表示的化合物的薄膜形成用原料，故可適合作為具有CVD法等的氣化步驟的薄膜製造方法的前驅物，亦可使用ALD法來形成薄膜。

【0018】上述一般式(1)中， R^1 表示碳原子數1~4的烷基， R^2 表示碳原子數2~3的烷基， R^3 表示氫原子或碳原子數1~4的烷基。

【0019】上述一般式(1)中，作為 R^1 及 R^3 所表示的碳原子數1~4的烷基，可舉例如甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、第二丁基、第三丁基、異丁基，作為 R^2 所表示的碳原子數2~3的烷基，可舉例如乙基、n-丙基、異丙基。

【0020】上述一般式(1)中， R^1 、 R^2 及 R^3 係可依據所適用的薄膜之製造方法來進行適當選擇。若使用於具有使化合物氣化之步驟的薄膜之製造方法之情形時，以 R^1 、 R^2 及 R^3 的組合在常溫常壓下成為液體狀態、且蒸氣壓為大者為較佳。

具體而言因該化合物的熔點為低，故以 R^1 或 R^2 為碳原

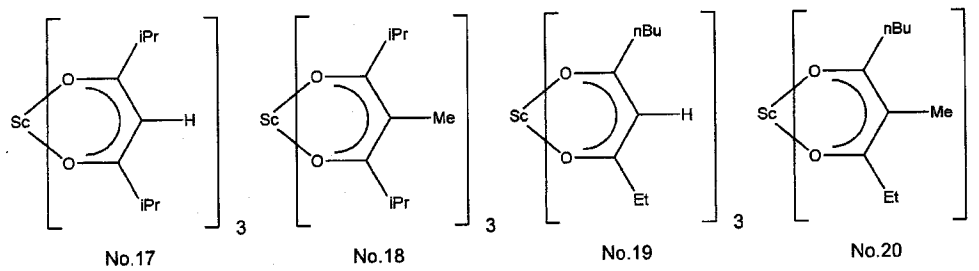
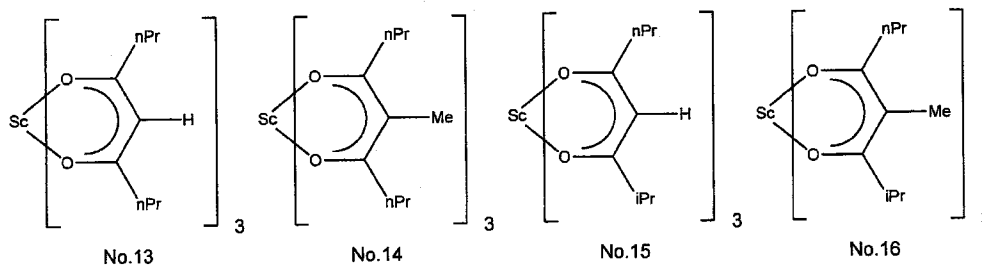
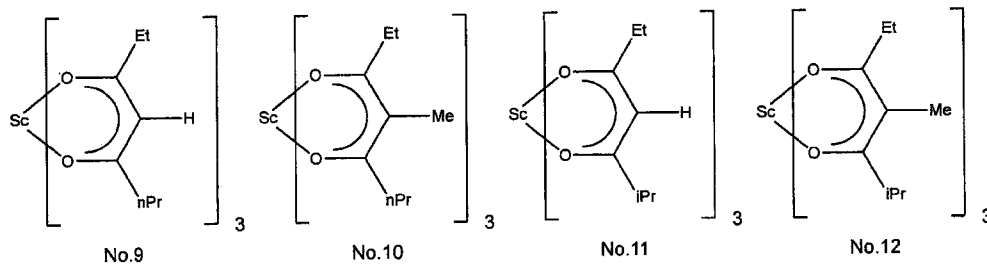
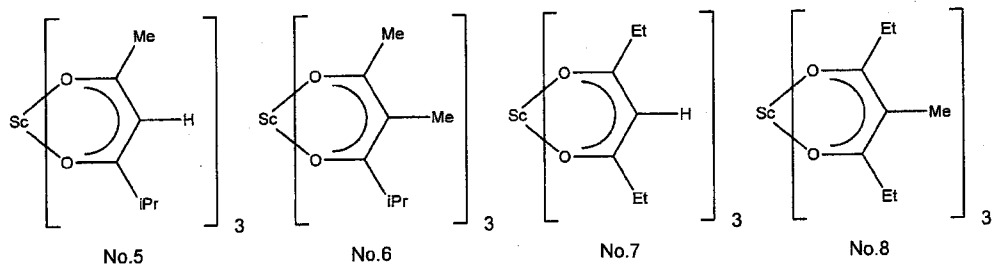
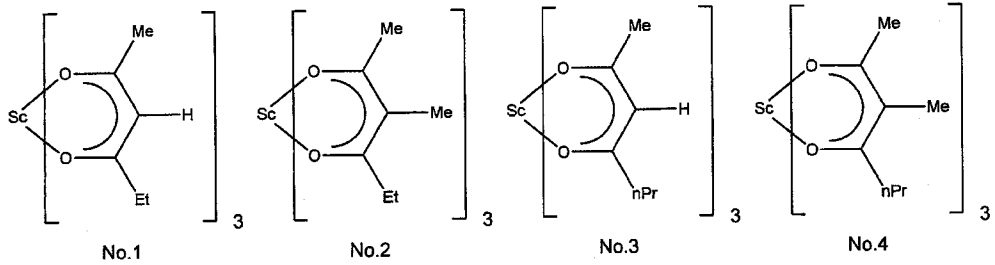
子數 2~3 的烷基的化合物為較佳，以 R^1 或 R^2 為乙基的化合物為又較佳，以 R^1 及 R^2 皆為乙基的化合物為特佳。因蒸氣壓為高，故以 R^3 為氫原子的化合物為較佳。作為化合物之一例，可舉出 R^1 及 R^2 皆為乙基， R^3 為氫原子的化合物(下述化合物 No.7)。另一方面，若藉由不伴隨氣化步驟的 MOD 法的薄膜之製造方法之情形時，一般式 (1) 的 R^1 、 R^2 及 R^3 係能夠依據對於所使用的溶劑的溶解性、薄膜形成反應等來任意地選擇。

【0021】作為上述一般式 (1) 所表示的銦化合物之較佳的具體例，可舉例如下述化合物 No.1~No.30。

尚，下述化學式中之「Me」表示為甲基，「Et」表示為乙基，「nPr」表示為 n-丙基，「iPr」表示為異丙基，「nBu」表示為 n-丁基，「tBu」表示為第三丁基。

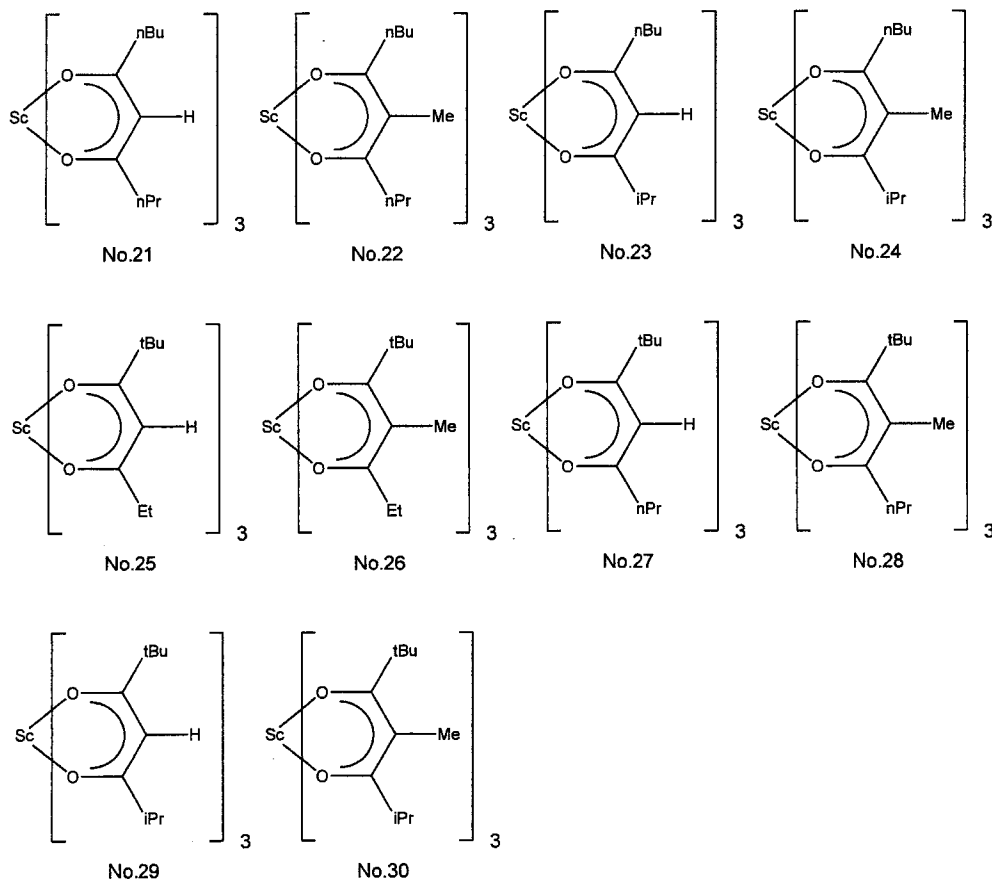
【0022】

[化3]



【 0023 】

[化4]



【0024】上述一般式(1)所表示的化合物，藉由該製造方法並無特別限制，可應用周知的反應來製造。作為製造方法，例如使具有所對應的構造的烷二酮化合物與丁基鋰等的烷烴鋰反應，並使氯化釩與此者反應，藉由將所得到的反應生成物蒸餾純化從而得到。

【0025】作為上述烷二酮化合物，可舉出3,5-庚二酮、3,5-辛二酮、4,6-壬二酮、2,6-二甲基-3,5-庚二酮、6-甲基-3,5-庚二酮，以使用3,5-庚二酮為較佳。

【0026】接下來，本發明的薄膜形成用原料包含上述

之鈦化合物來作為薄膜的前驅物。該形態係依據該薄膜形成用原料所適用的製造製程而有所不同。例如，若製造僅包含鈦來作為金屬的薄膜之情形時，本發明的薄膜形成用原料不包含上述之鈦化合物以外的金屬化合物及半金屬化合物。另一方面，若製造包含2種類以上的金屬及/或半金屬的薄膜之情形時，本發明的薄膜形成用原料，除了上述之鈦化合物之外，亦可含有包含所期望的金屬的化合物及/或包含半金屬的化合物(以下亦有記載為「其他的前驅物」之情形)。本發明的薄膜形成用原料係如後述般，可進而包含有機溶劑及/或親核性試劑。本發明的薄膜形成用原料係如上述說明般，因作為前驅物的鈦化合物的物性適合於CVD法、ALD法，故特別是在作為化學氣相成長用原料(以下亦有記載為「CVD用原料」之情形)為有用。

【0027】若本發明的薄膜形成用原料為化學氣相成長用原料之情形時，該形態係可依據所使用的CVD法的輸送供給方法等的手法來進行適當選擇。

【0028】作為上述之輸送供給方法，具有：藉由將CVD用原料在儲存該原料的容器(以下亦有記載為「原料容器」之情形)中進行加熱及/或減壓來使其氣化從而成為蒸氣，與因應所需所使用的氫、氮、氬等的載體氣體一起將該蒸氣導入至設置有基體的成膜腔室內(以下亦有記載為「沉積反應部」之情形)的氣體輸送法；將CVD用原料以液體或溶液的狀態下輸送至氣化室，藉由在氣化室內進行加熱及/或減壓來使其氣化從而成為蒸氣，並將該蒸氣

導入至成膜腔室內的液體輸送法。若為氣體輸送法之情形時，可將上述一般式(1)所表示的鈦化合物本身作為CVD原料。若為液體輸送法之情形時，可將上述一般式(1)所表示的鈦化合物本身或該化合物溶解於有機溶劑中之溶液作為CVD用原料。該等的CVD原料，可進而包含其他的前驅物或親核性試劑等。

【0029】又，於多成分系的CVD法中，具有：將CVD用原料予以各成分獨立地氯化、供給之方法(以下亦有記載為「單一來源法」之情形)；將以預先所期望的組成來混合多成分原料而得的混合原料予以氯化、供給之方法(以下亦有記載為「混合來源法」之情形)。若為混合來源法之情形時，可將一般式(1)所表示的鈦化合物與其他的前驅物的混合物或者將該混合物溶解於有機溶劑中之混合溶液作為CVD用原料。該混合物或混合溶液，可進而包含親核性試劑等。

【0030】作為上述之有機溶劑並無受到特別限制，可使用周知的一般的有機溶劑。作為該有機溶劑，可舉例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基乙酯等的乙酸酯類；四氫呋喃、四氫吡喃、乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、三乙二醇二甲基醚、二丁基醚、二噁烷等的醚類；甲基丁基酮、甲基異丁基酮、乙基丁基酮、二丙基酮、二異丁基酮、甲基戊基酮、環己酮、甲基環己酮等的酮類；己烷、環己烷、甲基環己烷、二甲基環己烷、乙基環己烷、庚烷、辛烷、甲苯、二甲苯等的烴類；1-氰基丙烷、1-氰

基丁烷、1-氰基己烷、氰基環己烷、氰基苯、1,3-二氰基丙烷、1,4-二氰基丁烷、1,6-二氰基己烷、1,4-二氰基環己烷、1,4-二氰基苯等的具有氰基的烴類；砒啶、二甲基吡啶等，該等係依據溶質的溶解性、使用溫度與沸點、引火點之關係等，可單獨使用或以2種類以上的混合溶劑來使用。將前驅物溶解於上述有機溶劑中所得到的CVD用原料(溶液狀態)，前驅物整體的量通常為包含0.01~2.0莫耳/公升，以包含0.05~1.0莫耳/公升為較佳。若本發明的薄膜形成用原料不包含一般式(1)所表示的鈦化合物以外的金屬化合物及半金屬化合物之情形時，該前驅物整體的量係指一般式(1)所表示的鈦化合物的量之涵義；若本發明的薄膜形成用原料除了該鈦化合物之外，另含有包含其他金屬的化合物及/或包含半金屬的化合物之情形時，該前驅物整體的量係指一般式(1)所表示的鈦化合物及其他的前驅物的合計量之涵義。

【0031】又，於多成分系的CVD法之情形時，作為與一般式(1)所表示的鈦化合物一起使用的其他的前驅物並不受特別限制，可使用CVD用原料中所用的周知的一般的前驅物。

【0032】作為上述之其他的前驅物，可舉出選自由醇化合物、二醇化合物、 β -二酮化合物、環戊二烯化合物、有機胺化合物等的作為有機配位子來使用的化合物所成之群組之1種類或2種類以上、與矽或金屬而成的化合物。又，作為前驅物的金屬物種，可舉出鋰、鈉、鉀、鎂、

醇、2,4-二甲基-2,4-戊二醇等。

【0035】又，作為 β -二酮化合物，可舉出乙醯丙酮、己烷-2,4-二酮、5-甲基己烷-2,4-二酮、庚烷-2,4-二酮、2-甲基庚烷-3,5-二酮、5-甲基庚烷-2,4-二酮、6-甲基庚烷-2,4-二酮、2,2-二甲基庚烷-3,5-二酮、2,6-二甲基庚烷-3,5-二酮、2,2,6-三甲基庚烷-3,5-二酮、2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮、辛烷-2,4-二酮、2,2,6-三甲基辛烷-3,5-二酮、2,6-二甲基辛烷-3,5-二酮、2,9-二甲基壬烷-4,6-二酮、2-甲基-6-乙基癸烷-3,5-二酮、2,2-二甲基-6-乙基癸烷-3,5-二酮等的烷基取代 β -二酮類；1,1,1-三氟戊烷-2,4-二酮、1,1,1-三氟-5,5-二甲基己烷-2,4-二酮、1,1,1,5,5,5-六氟戊烷-2,4-二酮、1,3-二全氟己基丙烷-1,3-二酮等的氟取代烷基 β -二酮類；1,1,5,5-四甲基-1-甲氧基己烷-2,4-二酮、2,2,6,6-四甲基-1-甲氧基庚烷-3,5-二酮、2,2,6,6-四甲基-1-(2-甲氧基乙氧基)庚烷-3,5-二酮等的醚取代 β -二酮類等。

【0036】又，作為環戊二烯化合物，可舉出環戊二烯、甲基環戊二烯、乙基環戊二烯、丙基環戊二烯、異丙基環戊二烯、丁基環戊二烯、第2丁基環戊二烯、異丁基環戊二烯、第3丁基環戊二烯、二甲基環戊二烯、四甲基環戊二烯等，作為上述之有機配位子來使用的有機胺化合物，可舉出甲基胺、乙基胺、丙基胺、異丙基胺、丁基胺、第2丁基胺、第3丁基胺、異丁基胺、二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二異丙基胺、乙基甲基胺、丙基甲基胺、異丙基甲基胺等。

【0037】上述之其他的前驅物係該技術領域中眾所周知者，其製造方法亦眾所皆知。若舉出製造方法之一例，例如使用醇化合物作為有機配位子之情形時，藉由使先前所述金屬的無機鹽或該水合物與該醇化合物的鹼金屬烷氧化物反應，從而可製造前驅物。於此，作為金屬的無機鹽或該水合物，可舉出金屬的鹵化物、硝酸鹽等，作為鹼金屬烷氧化物，可舉出鈉烷氧化物、鋰烷氧化物、鉀烷氧化物等。

【0038】作為上述之其他的前驅物，若為單一來源法之情形時，所使用的化合物較佳為：與一般式(1)所表示的鈦化合物的熱分解及/或氧化分解的行為類似。作為上述之其他的前驅物，若為混合來源法之情形時，所使用的化合物較佳為：除了與一般式(1)所表示的鈦化合物的熱分解及/或氧化分解的行為類似之外，另不會因混合時的化學反應等而引起損及作為前驅物所期望的特性的變化。

【0039】又，本發明的薄膜形成用原料中，因應所需為了賦予一般式(1)所表示的鈦化合物及其他的前驅物的穩定性，亦可含有親核性試劑。作為該親核性試劑，可舉出甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚等的乙二醇醚類、18-冠-6、二環己基-18-冠-6、24-冠-8、二環己基-24-冠-8、二苯并-24-冠-8等的冠醚類、乙二胺、N,N'-四甲基乙二胺、二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、五乙六胺、1,1,4,7,7-五甲基二乙三胺、1,1,4,7,10,10-六甲基三乙四胺、三乙氧基三伸乙胺等的多

胺類、四氫雜環十四烷、四氫雜環十二烷等的環狀多胺類、砒啶、吡咯啶、哌啶、嗎福林、N-甲基吡咯啶、N-甲基哌啶、N-甲基嗎福林、四氫呋喃、四氫吡喃、1,4-二噁烷、噁唑、噻唑、氧硫雜環戊烷等的雜環化合物類、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙醯乙酸-2-甲氧基乙酯等的 β -酮酯類或乙醯丙酮、2,4-己二酮、2,4-庚二酮、3,5-庚二酮、二特戊醯基甲烷等的 β -二酮類。相對於前驅物整體的量1莫耳，該等親核性試劑的使用量係以0.1莫耳~10莫耳的範圍為較佳，以1~4莫耳為又較佳。

【0040】本發明的薄膜形成用原料中，盡量不含構成此者的成分以外的雜質金屬元素成分、雜質鹵素的雜質鹵素成分、及雜質有機成分。雜質金屬元素成分係每元素以100ppb以下為較佳，以10ppb以下為又較佳，總量係以1ppm以下為較佳，以100ppb以下為又較佳。特別是使用作為LSI的閘極絕緣膜、閘極膜、阻障層之情形時，需要減少對於所得到的薄膜的電特性具有影響的鹼金屬元素及鹼土類金屬元素的含有量。雜質鹵素成分係以100ppm以下為較佳，以10ppm以下為又較佳，以1ppm以下為最佳。雜質有機成分係總量以500ppm以下為較佳，以50ppm以下為又較佳，以10ppm以下為最佳。又，由於水分係成為化學氣相成長用原料中之粉粒(particle)產生、或薄膜形成中之粉粒產生的原因。因此，關於前驅物、有機溶劑及親核性試劑，較佳為分別於使用之前盡可能地去除水分。前驅物、有機溶劑及親核性試劑的分別的水分量係以10ppm以

下為較佳，以1ppm以下為又較佳。

【0041】又，本發明的薄膜形成用原料，為了減低或防止所形成的薄膜之粉粒污染，故以盡量不含粉粒為較佳。具體而言，在將液相以光散射式液中粒子檢測器進行的粉粒測定中，較佳為：在液相1mL中大於0.3 μm 的粒子之數量為100個以下；又較佳為：在液相1mL中大於0.2 μm 的粒子之數量為1000個以下；最佳為：在液相1mL中大於0.2 μm 的粒子之數量為100個以下。

【0042】使用本發明的薄膜形成用原料來製造薄膜的本發明的薄膜之製造方法係如下述之CVD法：使本發明的薄膜形成用原料氣化成蒸氣，將該蒸氣、及因應所需而使用的反應性氣體導入至設置有基體的成膜腔室內(處理環境)，接下來，使前驅物在基體上分解及/或化學反應，而使得含有金屬的薄膜在基體表面上成長、沉積。關於原料的輸送供給方法、沉積方法、製造條件、製造裝置等並無特別受到限制，可使用周知的一般的條件及方法。

【0043】作為上述之因應所需而使用的反應性氣體，例如作為氧化性氣體，可舉出氧、臭氧、二氧化氮、一氧化氮、水蒸氣、過氧化氫、甲酸、乙酸、乙酸酐等；作為還原性氣體，可舉出氫；又，作為製造氮化物的氣體，可舉出單烷基胺、二烷基胺、三烷基胺、仲烷基二胺等的有機胺化合物、聯胺、氨等，該等係可使用1種類或2種類以上。該等之中，本發明的薄膜形成用原料與臭氧的反應性為良好，故作為反應性氣體若使用1種之情形時，以使用

臭氧為較佳，作為反應性氣體若使用2種類以上的混合氣體之情形時，以至少包含臭氧為較佳。

【0044】又，作為上述之輸送供給方法，可舉出前述之氣體輸送法、液體輸送法、單一來源法、混合來源法等。

【0045】又，作為上述之沉積方法，可舉出：僅藉由熱來使原料氣體或原料氣體與反應性氣體反應而使得薄膜沉積的熱CVD；使用熱與電漿的電漿CVD；使用熱與光的光CVD；使用熱、光及電漿的光電漿CVD；將CVD的沉積反應分成基本過程，以分子水準來階段性地進行沉積的ALD。

【0046】作為上述之基體的材質，可舉例如：矽；氮化矽、氮化鈦、氮化鉬、氧化鈦、氮化鈦、氧化鈦、氧化鋯、氧化鉛、氧化釧等的陶瓷；玻璃；金屬鈷等的金屬。作為基體的形狀，可舉出板狀、球狀、纖維狀、鱗片狀。基體表面係可以是平面，亦可以是溝槽構造等的三次元構造。

【0047】又，作為上述之製造條件，可舉出反應溫度(基體溫度)、反應壓力、沉積速度等。關於反應溫度，較佳為本發明的化合物為充分反應的溫度(即，100℃以上)，以150℃~400℃為又較佳，以200℃~350℃為特佳。又，關於反應壓力，若為熱CVD或光CVD之情形時，以10Pa~大氣壓為較佳；若使用電漿之情形時，以10Pa~2000Pa為較佳。

又，關於沉積速度，可藉由原料的供給條件(氣化溫度、氣化壓力)、反應溫度、反應壓力來控制。若沉積速度大，則所得到的薄膜的特性會有惡化之情形，若沉積速度小，則生產性會有產生問題之情形，因此以0.01nm/分~100nm/分為較佳，以1nm/分~50nm/分為又較佳。又，若為ALD法之情形時，以控制循環的次數來得到所期望的膜厚。

【0048】作為上述之製造條件，進而可舉出使薄膜形成用原料氣化而成為蒸氣時的溫度或壓力。使薄膜形成用原料氣化而成為蒸氣之步驟，可在原料容器內來進行，亦可在氣化室內來進行。於任一情形中，本發明的薄膜形成用原料皆以0°C~150°C來使其蒸發為較佳。又，在原料容器內或氣化室內使薄膜形成用原料氣化而成為蒸氣之情形時，原料容器內的壓力及氣化室內的壓力皆以1Pa~10000Pa為較佳。

【0049】本發明的薄膜之製造方法，採用ALD法，除了藉由上述之輸送供給方法，使薄膜形成用原料氣化而成為蒸氣，將該蒸氣導入至成膜腔室內之原料導入步驟之外，另亦可具有下述之步驟：藉由該蒸氣中之上述化合物，而在上述基體之表面上形成前驅物薄膜之前驅物薄膜成膜步驟；將未反應的化合物氣體進行排氣之排氣步驟；及，使該前驅物薄膜與反應性氣體進行化學反應，而在該基體的表面上形成含有金屬的薄膜之含金屬的薄膜形成步驟。

【0050】以下，對於上述之ALD法的各步驟，以形成金屬氧化物薄膜之情形作為例子來進行詳細說明。首先，進行上述之原料導入步驟。將薄膜形成用原料製成蒸氣時的較佳溫度或壓力，係與藉由CVD法之薄膜之製造方法中所說明之條件為相同。接下來，藉由導入至成膜腔室中之蒸氣與基體的表面進行接觸，而在基體表面上形成前驅物薄膜(前驅物薄膜形成步驟)。此時，可加熱基體、或亦可加熱成膜腔室，來施加熱量。該步驟中所成膜的前驅物薄膜係由一般式(1)所表示的化合物所生成的薄膜、或一般式(1)所表示的化合物之一部分分解及/或反應所生成的薄膜，而具有與目的之金屬氧化物薄膜不同的組成。本步驟進行時的基體溫度係以室溫~500℃為較佳，以150℃~350℃為又較佳。本步驟進行時的系(成膜腔室內)的壓力係以1Pa~10000Pa為較佳，以10Pa~1000Pa為又較佳。

【0051】接下來，將未反應的化合物氣體或副生成的氣體，從成膜腔室來進行排氣(排氣步驟)。理想上未反應的化合物氣體或副生成的氣體可從成膜腔室來完全地排氣，但不一定需要完全排氣。作為排氣方法，可舉出：藉由氦、氬、氙等的惰性氣體來沖淡系內之方法；藉由將系內減壓從而進行排氣之方法；組合該等之方法等。若為減壓之情形時，以將系內的壓力設為0.01Pa~300Pa為較佳，以設為0.01Pa~100Pa為又較佳。

【0052】接下來，將作為反應性氣體的氧化性氣體導入至成膜腔室中，藉由該氧化性氣體的作用或氧化性氣體

及熱的作用，而由以先前的前驅物薄膜形成步驟所得到的前驅物薄膜來形成金屬氧化物薄膜(含金屬氧化物的薄膜形成步驟)。本步驟中使熱作用之情形時的溫度，以室溫~500℃為較佳，以150~350℃為又較佳。本步驟進行時的系(成膜腔室內)的壓力，以1Pa~10000Pa為較佳，以10Pa~1000Pa為又較佳。由於本發明的化合物與氧化性氣體的反应性為良好，故能夠得到殘留碳含有量為少的高品質金屬氧化物薄膜。

【0053】 本發明的薄膜之製造方法中，若如上述般採用ALD法之情形時，將藉由含有上述之原料導入步驟、前驅物薄膜形成步驟、排氣步驟及含金屬氧化物的薄膜形成步驟之一連串操作而得到之薄膜沉積作為1循環，可重複數次該循環直到得到需要的膜厚的薄膜為止。此時，於進行1循環後，與上述排氣步驟為相同地，從沉積反應部將未反應的化合物氣體及反應性氣體(形成金屬氧化物薄膜之情形時為氧化性氣體)、進而副生成的氣體進行排氣後，再進行下一次的1循環為較佳。

【0054】 又，金屬氧化物薄膜之藉由ALD法的形成中，可外加電漿、光、電壓等的能量，亦可使用觸媒。外加該能量的時期及使用觸媒的時期並無特別限定，例如可以在原料導入步驟中之化合物氣體導入時、在前驅物薄膜成膜步驟或含金屬氧化物的薄膜形成步驟中之加溫時、在排氣步驟中之系內的排氣時、在含金屬氧化物的薄膜形成步驟中之氧化性氣體導入時，亦可以在上述之各步驟之

間。

【0055】又，本發明的薄膜之製造方法中，於薄膜沉積之後，為了得到更良好的電特性，可以在惰性環境下、氧化性環境下或還原性環境下來進行退火處理，若需要填埋階差之情形時，亦可設置回流步驟。此情形的溫度，通常為 200°C ~ 1000°C ，以 250°C ~ 500°C 為較佳。

【0056】使用本發明的薄膜形成用原料來製造薄膜的裝置，可使用周知的化學氣相成長法用裝置。作為具體的裝置的例子，可舉出如圖1之類的可將前驅物以冒泡供給的裝置、或如圖2般的具有氣化室的裝置。又，可舉出如圖3及圖4般的可對於反應性氣體進行電漿處理的裝置。尚，不限於圖1~圖4之類的單片式裝置，亦可使用採用分批式爐的能夠同時處理多數片的裝置。

【0057】使用本發明的薄膜形成用原料所製造的薄膜，可藉由適當選擇其他的前驅物、反應性氣體及製造條件，來製成金屬、氧化物陶瓷、氮化物陶瓷、玻璃等的所期望種類的薄膜。已知該薄膜係展現出電特性及光學特性等。可舉例如金屬鈦薄膜、氧化鈦薄膜、鈦合金及含鈦的複合氧化物薄膜等。作為鈦合金，可舉出Al-Sc合金。該等的薄膜係被應用於各種的製品中，廣泛使用於例如DRAM元件所代表的記憶體元件的電極材料、電阻膜、硬碟的記錄層中所使用的反磁性膜及固體高分子形燃料電池用的觸媒材料等的製造。

【0058】尚，上述之薄膜形成用原料之中，一般式

(2)所表示的化合物，在作為化合物之方面係亦為新穎的化合物。本發明的新穎的化合物，其熔點為低、能夠適應於ALD法，故特別適合作為CVD法等的具有氣化步驟的薄膜製造方法的前驅物的化合物。

【0059】上述一般式(2)中， R^4 及 R^5 各自獨立表示碳原子數2~3的烷基， R^6 表示氫原子或碳原子數1~4的烷基。作為碳原子數2~3的烷基，可舉例如乙基、n-丙基、異丙基。

【0060】上述一般式(2)中，若 R^4 或 R^5 為乙基之情形時，因熔點為低故為較佳，若 R^4 及 R^5 皆為乙基之情形時為特佳。因化合物的蒸氣壓為高，故較佳為 R^6 為氫原子。作為化合物之一例，可舉出 R^4 及 R^5 皆為乙基， R^6 為氫原子的化合物(上述化合物No.7)。

【0061】上述一般式(2)所表示的化合物，依據其製造方法並無特別限制，可應用周知的反應來製造。作為製造方法係與上述一般式(1)所表示的化合物之製造方法為相同，例如，可藉由使氯化鈦與所對應構造的烷二酮化合物反應，並進行蒸餾純化而得到。

【0062】作為上述一般式(2)所表示的新穎的化合物的具體例，可舉例如上述化合物No.7~18所表示的化合物。

[實施例]

【0063】以下，根據實施例、製造例、比較例及評估

例來更詳細地說明本發明。然而，本發明並不受以下之實施例等任何的限制。

【0064】

[實施例1]化合物No.7的合成

在100ml四頸燒瓶中加入2.1g(1.6×10^{-2} mol)的3,5-庚二酮、16g(0.22mol)的脫水四氫呋喃，冷卻至 -40°C 後滴入9.9ml(1.6mol/l)的n-丁基鋰/己烷溶液。升溫至室溫並攪拌6小時。將此者滴入至0.80g(5.3×10^{-3} mol)的無水 ScCl_3 與20g(0.22mol)的甲苯混合液中。對於該反應液中加入10g(0.11mol)的甲苯，並以油浴 110°C 迴流攪拌12小時。在減壓下以油浴 80°C 進行脫溶劑，加入20g(0.23mol)的己烷並進行過濾。在減壓下以油浴 70°C 將濾液進行脫溶劑。將所得到的橙色液體以加熱溫度 160°C 、壓力30Pa來進行蒸餾純化，而得到無色透明液體1.1g。

【0065】

(分析值)

(1)常壓TG-DTA

質量50%減少溫度： 253°C (Ar流量：100ml/分、昇溫 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$)

(2)減壓TG-DTA

質量50%減少溫度： 174°C (Ar流量：50ml/分、昇溫 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$)

(3) $^1\text{H-NMR}$ (重苯)

1.01ppm(6H、triplet)、2.05(4H、qualtet)、5.43ppm

(1H、singlet)

(4)元素分析(理論值)

Sc : 10.7%(10.56%)、C : 59.3%(59.15%)、H : 7.6%(7.75%)、O : 22.4%(22.54%)

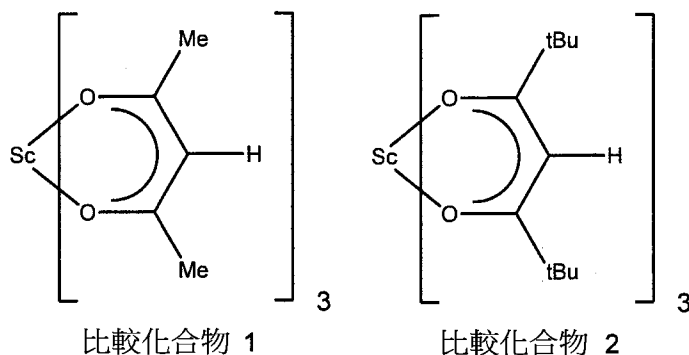
【 0066 】

[評估例1及比較評估例1~2]釷化合物的物性評估

對於實施例1所得到的本發明的化合物No.7以及下述之比較化合物1及2，利用目視來觀測在25°C之狀態。對於在25°C為固體者來進行熔點測定。將該等的結果表示於表1中。尚，下述比較化合物1及比較化合物2的化學式中，「Me」表示為甲基，「tBu」表示為第三丁基。

【 0067 】

[化5]



【 0068 】

[表1]

	化合物	在25°C之狀態	熔點 / °C
評估例 1	No.7	液體	—
比較評估例 1	比較化合物 1	固體	185
比較評估例 2	比較化合物 2	固體	150

【 0069 】 由表1的結果可得知，相較於比較化合物1及

比較化合物2，化合物No.7具有明顯較低的熔點。

【0070】

[實施例2]氧化銦薄膜的製造

將化合物No.7作為原子層沉積法用原料，使用圖1所表示的裝置並藉由以下之條件的ALD法，而在矽晶圓上來製造氧化銦薄膜。

藉由X線光電子分光法來確認所得到的薄膜的組成時，所得到的薄膜為氧化銦，且殘留碳含有量少於1.0atom%。又，藉由X線反射率法來進行膜厚測定並算出該平均值時，膜厚平均為25.7nm，每1循環所得到的膜厚平均為0.05nm。

【0071】

(條件)

基板：矽晶圓

反應溫度(矽晶圓溫度)：300℃

反應性氣體：臭氧

將含有下述(1)~(4)之一連串的步驟作為1循環，重複500循環：

(1)將以原料容器溫度：120℃、原料容器內壓力：100Pa之條件所氣化的原子層沉積法用原料導入至成膜腔室中，並以系壓力：100Pa下沉積30秒鐘；

(2)藉由15秒鐘的氬沖淡，去除未沉積的原料；

(3)將反應性氣體導入至成膜腔室中，並以系壓力：100Pa下使其反應5秒鐘；

(4)藉由15秒鐘的氬沖淡，去除未反應的反應性氣體及副生成氣體。

【0072】

[實施例3]氧化鈦薄膜的製造

除了作為原子層沉積法用原料為使用化合物No.1以外，其餘係採用與實施例2為相同之條件來製造氧化鈦薄膜。藉由X線光電子分光法來確認所得到的薄膜的組成時，薄膜為氧化鈦，且殘留碳含有量少於1.0atom%。又，藉由X線反射率法來進行膜厚測定並算出該平均值時，膜厚平均為15.5nm，每1循環所得到的膜厚平均為0.03nm。

【0073】

[比較例1]氧化鈦薄膜的製造

除了作為原子層沉積法用原料為使用比較化合物1以外，其餘係採用與實施例2為相同之條件下來製造氧化鈦薄膜。藉由X線光電子分光法來確認所得到的薄膜的組成時，所得到的薄膜為氧化鈦，且殘留碳含有量為5.0atom%。又，藉由X線反射率法來進行膜厚測定並算出該平均值時，膜厚平均為5.1nm，每1循環所得到的膜厚平均為0.01nm。

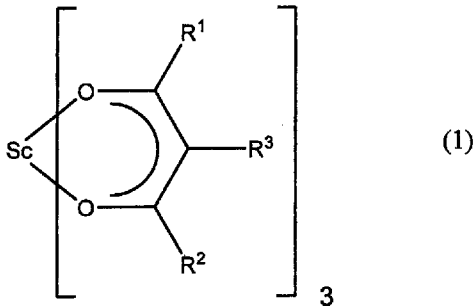
【0074】由實施例2及3之結果可得知，殘留碳含有量皆為低，故可製造高品質的氧化鈦薄膜。另一方面，可得知比較例1所得到的薄膜的殘留碳含有量非常地高，故得到低品質的氧化鈦薄膜。又，若比較實施例2及3以及比較例1的每1循環所得的膜厚時，可得知實施例2及3係能夠以

高於比較例 1 的 3 倍以上的生產性來製造氧化鈦薄膜。特別是實施例 2，可得知其能夠以非常高的生產性來製造氧化鈦薄膜。

依據以上之結果可得知，藉由本發明，將能夠以高生產性利用 ALD 法來製造高品質的氧化鈦薄膜。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種含有下述一般式(1)所表示的鈦化合物的薄膜形成用原料，



(式中， R^1 表示碳原子數 1~4 的烷基， R^2 表示碳原子數 2~3 的烷基， R^3 表示氫原子或碳原子數 1~4 的烷基)，

惟不包括鈦(2,6-二甲基-3,5-庚二酮)₃ (Sc(2,6-dimethyl-3,5-heptanedione)₃)。

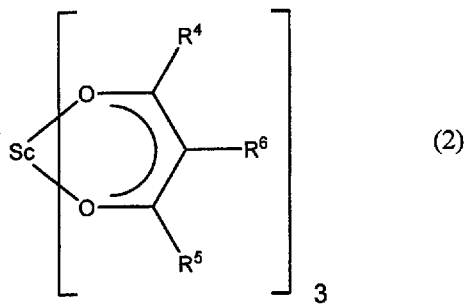
【請求項 2】一種薄膜之製造方法，其係在基體的表面上含有鈦原子的薄膜之製造方法，包含下述之步驟：

使請求項 1 之薄膜形成用原料氣化之步驟、

將含有氣化的一般式(1)所表示的鈦化合物的蒸氣導入至處理環境中之步驟、及

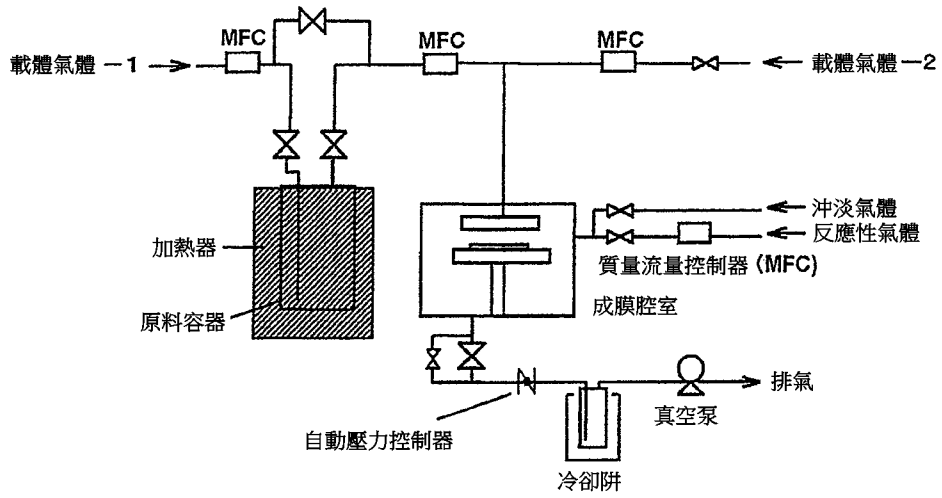
使該化合物分解及/或化學反應而沉積在前述基體的表面上之步驟。

【請求項 3】一種下述一般式(2)所表示的鈦化合物，

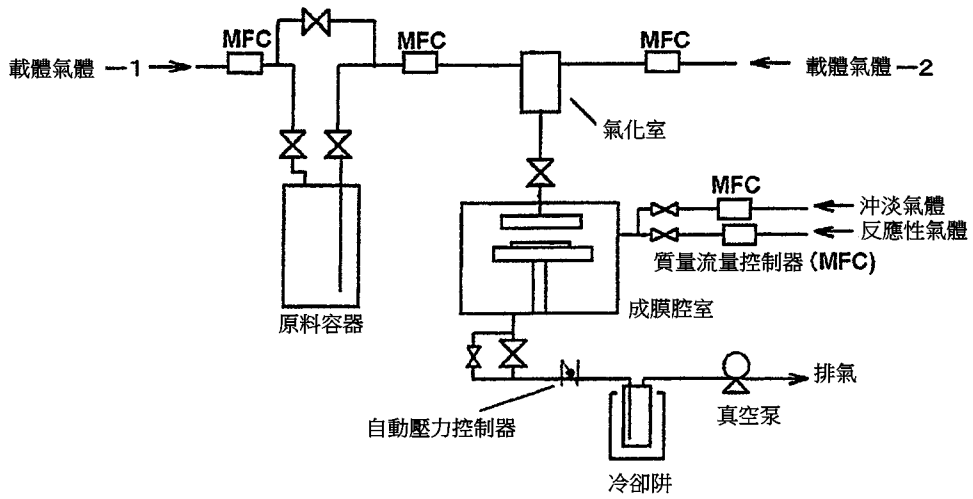


(式中， R^4 及 R^5 各自獨立表示碳原子數2~3的烷基， R^6 表示氫原子或碳原子數1~4的烷基)，
惟不包括鈦(2,6-二甲基-3,5-庚二酮)₃。

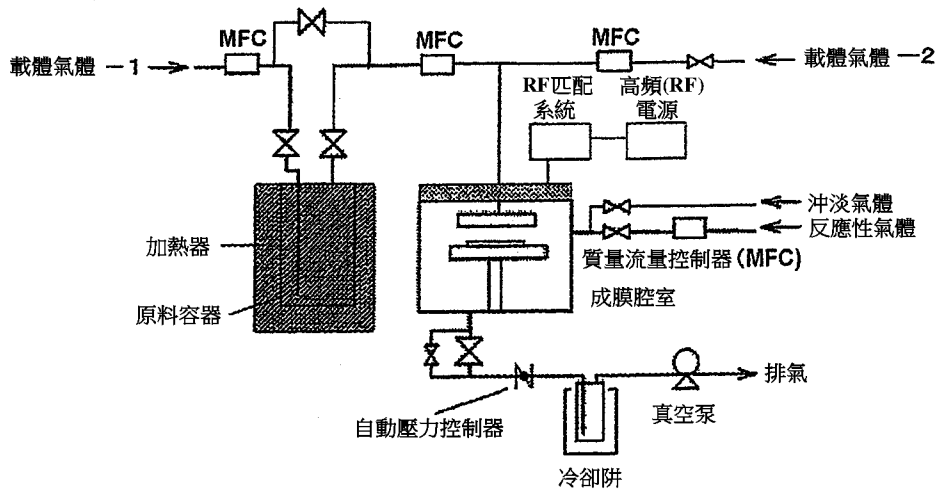
【發明圖式】



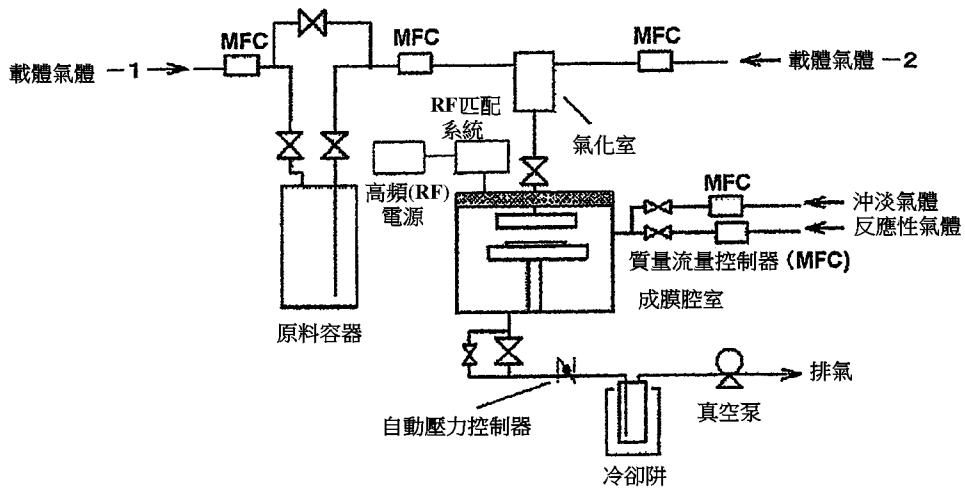
【圖 1】



【圖 2】



【圖 3】



【圖 4】