



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202402774 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：112111130 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl. : C07F9/141 (2006.01) C07F9/46 (2006.01)  
C07F9/48 (2006.01) C07F11/00 (2006.01)  
C23C16/18 (2006.01) C23C16/455 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/28 美國 63/362,012

(71)申請人：德商馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)  
德國  
美商慧盛材料美國有限責任公司 (美國) VERSUM MATERIALS US, LLC (US)  
美國

(72)發明人：梅爾曼 保羅 MEHLMANN, PAUL (DE)；麥 盧卡斯 MAI, LUKAS (DE)；萊姿  
歐 拉斯 LIETZAU, LARS (DE)；海爾 霍格爾 HEIL, HOLGER (DE)；伊萬諾夫  
謝爾蓋 V IVANOV, SERGEI V. (US)

(74)代理人：陳長文；張哲倫；許文亭

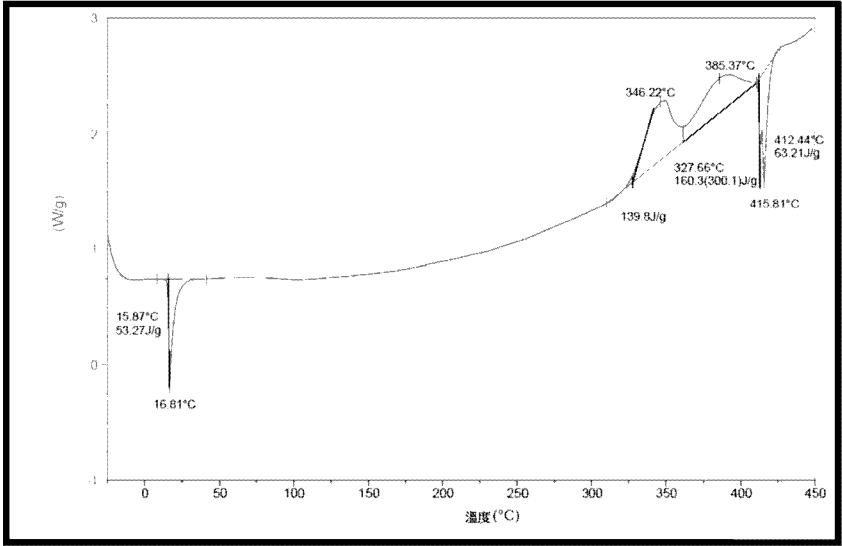
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：108 項 圖式數：7 共 58 頁

(54)名稱  
供化學氣相沉積(CVD)及原子層沉積(ALD)應用之具有磷基配位體之金屬羰基錯合物

(57)摘要  
本發明係關於具有磷基配位體之金屬(例如，Cr、Mo 及 W)羰基錯合物，其具有改善(即，更高)熱穩定性及低熔點，含有該等化合物之組合物及使用該等化合物作為前驅物用於沉積含金屬膜之方法。

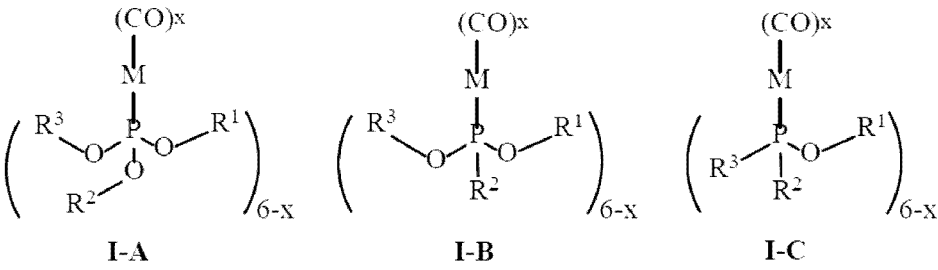
The disclosed and claimed subject matter relates to metal ( e.g., Cr, Mo and W) carbonyl complexes with phosphorus-based ligands having improved ( i.e., higher) thermal stability and low melting points, compositions containing the compounds and methods of using the compounds as precursors for deposition of metal-containing films.

指定代表圖：



【圖4】

特徵化學式：



## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

供化學氣相沉積(CVD)及原子層沉積(ALD)應用之具有磷基配位體之金屬羰基錯合物

### 【英文發明名稱】

METAL CARBONYL COMPLEXES WITH PHOSPHORUS-BASED LIGANDS FOR CVD AND ALD APPLICATIONS

### 【中文】

本發明係關於具有磷基配位體之金屬(例如，Cr、Mo及W)羰基錯合物，其具有改善(即，更高)熱穩定性及低熔點，含有該等化合物之組合物及使用該等化合物作為前驅物用於沉積含金屬膜之方法。

### 【英文】

The disclosed and claimed subject matter relates to metal (*e.g.*, Cr, Mo and W) carbonyl complexes with phosphorus-based ligands having improved (*i.e.*, higher) thermal stability and low melting points, compositions containing the compounds and methods of using the compounds as precursors for deposition of metal-containing films.

### 【指定代表圖】

圖4

### 【代表圖之符號簡單說明】

無

### 【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

供化學氣相沉積(CVD)及原子層沉積(ALD)應用之具有磷基配位體之金屬羰基錯合物

【英文發明名稱】

METAL CARBONYL COMPLEXES WITH PHOSPHORUS-BASED LIGANDS FOR CVD AND ALD APPLICATIONS

【技術領域】

【0001】 所揭示及主張標的係關於具有磷基配位體之鉬羰基錯合物，其具有改善(即，更高)熱穩定性及低熔點，含有該等化合物之組合物及使用該等化合物作為前驅物用於沉積含金屬膜之方法。

【先前技術】

【0002】 含過渡金屬膜係用於半導體及電子應用中。已應用化學氣相沉積(CVD)及原子層沉積(ALD)作為生產半導體裝置之薄膜之主要沉積技術。此等方法使保形膜(金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬矽化物及類似者)能透過含金屬化合物(前驅物)之化學反應達成。化學反應在可包括金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬矽化物及其他表面之表面上發生。於CVD及ALD中，前驅物分子於達成具有高保形性及低雜質之高品質膜中起著關鍵作用。CVD及ALD製程中之基板之溫度為選擇前驅物分子之重要考量。150至500攝氏度(°C)之範圍內之較高基板溫度促進更高膜生長速率。較佳前驅物分子必須於此溫度範圍內穩定。較佳前驅物能呈液相輸送至反應容器中。前驅物之液相輸送一般提供前驅物至反應容器較固相前驅物之更均勻輸送。

【0003】 越來越多使用CVD及ALD製程，因為其具有增強之組成控制、高膜均勻性及有效控制摻雜之優點。此外，CVD及ALD製程提供對與現代微電子裝置相關聯之高度非平面幾何之優異保形階覆蓋。CVD及ALD用於使用此等含金屬前驅物在諸如矽、氧化矽、金屬氮化物、金屬氧化物及其他含金屬層之基板上製造保形含金屬膜係特別吸引人的。於此等技術中，將揮發性金屬錯合物之蒸汽引入製程室中，在該製程室中其與矽晶圓表面接觸，在該矽晶圓上化學反應發生，其沉積純金屬或金屬化合物之薄膜。

【0004】 CVD為化學製程，藉此使用前驅物以在基板表面上形成薄膜。於典型CVD製程中，前驅物在低壓或環境壓力反應室中之基板(例如，晶圓)表面上通過。該等前驅物在基板表面上反應及/或分解，創建經沉積材料之薄膜。可使用電漿幫助前驅物之反應或改善材料性質。藉由氣體流動通過反應室移除揮發性副產物。經沉積之膜厚度可難以控制，因為其取決於許多參數(諸如溫度、壓力、氣流體積及均勻性、化學耗盡效應及時間)之配合。因此，CVD在以下情況下發生：前驅物在晶圓表面上熱反應或與同時添加至製程室中之試劑反應且膜生長以穩態沉積發生。CVD可以連續或脈衝模式應用以達成所需膜厚度。

【0005】 ALD為沉積薄膜之化學方法。其為基於表面反應之自限性順序獨特膜生長技術，其可提供精確厚度控制及沉積由前驅物提供之材料之保形薄膜至變化組成之表面基板上。於ALD中，前驅物在反應期間分離。使第一前驅物在基板表面上通過，在該基板表面上產生單層。將任何過量未反應之前驅物自反應室泵出。然後使第二前驅物或共反應物在基板表面上通過及與第一前驅物反應，在基板表面上在第一形成之膜單層上形

成第二膜單層。可使用電漿以幫助前驅物或共反應物之反應或改善材料品質。重複此循環以創建所需厚度之膜。ALD提供超薄連續含金屬膜之沉積，具有膜厚度之精確控制、膜厚度之優異均勻性及優異保形膜生長至經深度蝕刻之均勻塗層及高度盤繞結構(諸如互聯孔及溝槽)。因此，ALD通常較佳用於在具有高縱橫比之特徵上沉積薄膜。

【0006】 薄膜，及特定言之，薄含金屬膜(諸如)於奈米技術及半導體裝置之製造中具有各種重要應用。此等應用之實例包括電容器電極、閘電極、黏著擴散障壁及積體電路。然而，微電子組件(諸如半導體裝置)之尺寸之繼續減少提出若干技術挑戰且增加對改善之薄膜技術之需求。特定言之，微電子組件可包含在基板上或於基板中之特徵，其要求填充(例如)以形成導電路徑或形成互聯。填充此等特徵(尤其於越來越小微電子組件中)可具挑戰性，因為該等特徵可變得越來越薄或窄。因此，當特徵之厚度接近0時，該特徵(例如)經由ALD之完全填充將需要無限長循環時間。此外，一旦特徵之厚度變得較前驅物分子之尺寸更窄，該特徵就不可被完全填充。結果，當進行ALD時，中空接縫可保留於特徵之中間部分中。此等中空接縫於特徵中之存在係非所需，因為其可導致裝置之失效。因此，於開發薄膜沉積方法，特定言之ALD方法中存在顯著關注，該等方法可在一或多個基板上選擇性生長膜及達成在基板上或於基板中之特徵之改善的填充，包括以實質上填充特徵而無任何空隙之方式沉積含金屬膜。

【0007】 如以上所提及，於習知半導體裝置製造中，圖案化為主要基於光刻及蝕刻之「自上而下」製程，其為裝置降規模(downscaling)之主要瓶頸。相比之下，區域選擇性沉積(例如，CVD及ALD)提供用於圖案化用於先進半導體製造之替代「自下而上」方法，其中金屬層(例如，Ru)

在接近經鈍化介電質基板之底部金屬表面(例如，Ru及TiN)上，但是不在介電質(例如，SiO<sub>2</sub>)側壁上生長。參見，例如，圖1。亦期望此等製程係無氧及/或具有更低電阻率。

【0008】於另一應用中，期望僅在另一介電質膜上但是非金屬表面上沉積介電質膜。參見，例如，圖2。此製程之一個潛在應用為自配向製造。達成選擇性生長之最常見策略係基於非生長表面之選擇性鈍化。小揮發性分子針對鈍化係高度所需，因為其可經由汽相供應。具有高濃度之羥基之非金屬表面之選擇性鈍化正在被廣泛利用及包括與各種矽基化劑(諸如R<sub>x</sub>SiCl<sub>y</sub>、R<sub>x</sub>Si(NR<sub>2</sub>)<sub>y</sub>等)之反應。在另一方面，由於金屬膜表面上之殘留雜質等，金屬表面之選擇性鈍化更具挑戰性及藉由此方法之選擇性可容易藉由鈍化劑之解吸附及不完全鈍化失去。通常，單組分試劑不可提供金屬表面之完全表面覆蓋，由於金屬表面上之不同位點之存在諸如例如「裸露」金屬、經氫原子封端之金屬、經氧原子或羥基封端之金屬等。

【0009】如上所指定，於ALD製程中，薄膜可藉由金屬有機前驅物與共反應物之反應沉積，藉由惰性氣體淨化分離。由於該獨特機理，僅ALD能塗覆三維(3D)表面，具有原子精確性，該精確性致使其針對半導體工業不可或缺。

【0010】用於沉積含Mo材料之基準前驅物為六羰基鉬(即，Mo(CO)<sub>6</sub>)。儘管其用於氣相沉積方法之優異揮發性，利用Mo(CO)<sub>6</sub>之主要問題為其物理固態及窄ALD窗(其中前驅物經歷類ALD，表面限制製程之溫度區域)。雖然最低可能沉積溫度由其差的反應性限制，但是其缺少熱穩定性限制更高溫度之溫度窗。Mo(CO)<sub>6</sub>之不利熱性質可歸因於中性CO配位體至Mo(0)中心之結合模體。首先，Mo(CO)<sub>6</sub>為具有強σ-鍵結及π-

反向鍵結之18-電子錯合物及因此在室溫下穩定，具有低反應性。其次，CO自身為穩定分子及因此良好離去基團，其導致在升高溫度下之低熱穩定性。因此， $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 展示極窄製程條件，致使其不適於許多實際應用。此外，需要接近於 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 之分解溫度之沉積溫度，其可導致膜中之雜質之增加的量。

【0011】鑑於以上，此項技術中公認需要以提供沉積製程(諸如CVD及ALD)之替代前驅物，其解決 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 之缺陷。例如，已描述 $\text{Mo}(\text{PCl}_2\text{Me})(\text{CO})_5$ 為吸引人的替代，由於其增加之熱穩定性。 $\text{Mo}(\text{PCl}_2\text{Me})(\text{CO})_5$ 之熱穩定性自為電子供體之氯-膦之存在產生，其因此(i)增加Mo中心處之電子密度及(ii)其繼而增加對CO配位體之 $\pi$ -反向供給。然而，利用 $\text{Mo}(\text{PCl}_2\text{Me})(\text{CO})_5$ 及相似材料之問題為其含有氯化物，該等氯化物一般應於氣相沉積製程中避免以避免沉積態膜之氯污染。

【0012】因此，存在對補救 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 之缺陷同時亦避免與 $\text{Mo}(\text{PCl}_2\text{Me})(\text{CO})_5$ 及相似材料相關聯之污染問題且仍適合作為CVD及ALD前驅物之前驅物的需求。較佳地，可較佳地呈液相輸送之此等替代前驅物具有低雜質且可產生具有高保形性之高品質膜。

#### 【發明內容】

【0013】所揭示及主張標的係關於具有磷基配位體之無鹵素鉬羰基錯合物，其具有改善(即，更高)熱穩定性及低熔點，含有該等化合物之組合物及使用該等化合物作為前驅物用於沉積含金屬膜之方法。

【0014】於一個實施例中，所揭示及主張標的係關於式I-A、式I-B及I-C化合物(統稱作「式I化合物」)(及其混合物)：



【0020】圖4說明來自實例1之所揭示及主張之標的(亞磷酸三甲酯五羰基鉬)之示例性前驅物的示差掃描量熱法(DSC)。

【0021】圖5說明來自實例1之所揭示及主張之標的(亞磷酸三甲酯五羰基鉬)之示例性前驅物的 $^1\text{H}$  NMR光譜。

【0022】圖6說明來自實例1之所揭示及主張之標的(亞磷酸三甲酯五羰基鉬)之示例性前驅物的 $^{13}\text{C}$  NMR光譜。

【0023】圖7說明來自實例1之所揭示及主張之標的(亞磷酸三甲酯五羰基鉬)之示例性前驅物的 $^{31}\text{P}$  NMR光譜。

#### 【實施方式】

【0024】除非本文中另有指定或與上下文明確矛盾，否則於描述所揭示及主張標的之上下文中(尤其於下列申請專利範圍之上下文中)使用術語「一(a/an)」及「該」及相似提及物應解釋為覆蓋單數及複數二者。除非另有指定，否則術語「包括」、「具有」、「包含」及「含有」應解釋為開放式術語(即，意指「包括但不限於」)。除非本文中另有指定，否則本文中值之範圍之詳述僅意欲用作個別提及落入該範圍內之各單獨值之速記法，及各單獨值被併入本說明書中，如同本文中個別詳述其般。除非本文中另有指定或原本與上下文明確矛盾，否則本文中所述之所有方法可以任何適宜順序進行。除非另有主張，否則本文中所提供之任何及所有實例或示例性語言(例如，「諸如」)之使用僅意欲更佳闡明所揭示及主張標的且不對所揭示及主張標的之範圍施加限制。本說明書中之語言不應解釋為指示任何非主張要素對所揭示及主張標的之實務為必需。於本說明書及申請專利範圍中使用術語「包括」或「包含」包含「基本上由...組成」及「由...組成」之更窄語言。

【0025】本文中描述所揭示及主張標的之實施例，包含為發明者已知之用於進行所揭示及主張標的之最佳模式。彼等實施例之變型可在閱讀上述描述後對一般技術者變得顯然。本發明者期望熟習技工視情況採用此等變型，及本發明者意欲所揭示及主張標的並非如本文中特定描述般進行實踐。因此，所揭示及主張標的包含隨附於此之申請專利範圍中詳述之如適用法律所許可的標的之所有修改及等效物。此外，除非本文中另有指定或原本與上下文明確矛盾，否則上述要素於其所有可能變型之任何組合由所揭示及主張標的包含。

【0026】術語「伸烷基」係指(i)環戊二烯基(「Cp」)中之一個碳原子與(ii) O或N原子之間之伸烷基鍵聯，較佳地C<sub>1-4</sub>伸烷基鍵聯，諸如伸乙基橋。伸烷基鍵聯之特定實例包括亞甲基(-CH<sub>2</sub>-)、伸乙基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、經取代之伸乙基(例如，-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、伸丙基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)及經取代之伸丙基。

【0027】術語「芳烴」係指僅含有碳及氫原子之芳族有機化合物。

【0028】應瞭解，當作為材料在微電子裝置上沉積時，術語「矽」將包含多晶矽。

【0029】為了易於參考，「微電子裝置」或「半導體裝置」對應於具有積體電路、記憶體及其上製造之其他電子結構之半導體晶圓，及平板顯示器、相變記憶體裝置、太陽能面板及其他產品，包括太陽能基板、光伏打及經製造用於微電子、積體電路或電腦晶片應用之微電機系統(MEMS)。太陽能基板包括(但不限於)矽、非晶型矽、多晶矽、單晶矽、CdTe、硒化銅銦、硫化銅銦、及鎵載砷化鎵。太陽能基板可經摻雜或未經摻雜。應瞭解，術語「微電子裝置」或「半導體裝置」不意在以任何方

式限制且包含最終將變成微電子裝置或微電子組裝之任何基板。

【0030】如本文中所定義，術語「障壁材料」對應於此項技術中所用之密封金屬線(例如，銅互聯)以最小化該金屬(例如，銅)擴散至介電質材料之任何材料。較佳障壁層材料包括鉭、鈦、鈮、鉛及其他難熔金屬及其氮化物及矽化物。

【0031】「實質上不含」於本文中經定義為小於0.001重量%。「實質上不含」亦包含0.000重量%。術語「不含」意指0.000重量%。如本文中所用，「約(about/approximately)」意欲對應於指定值之 $\pm 5\%$ 內。

【0032】於所有此等組合物中，其中組合物之特定組分係參考包含0下限之重量百分比(或「重量%」)範圍討論，應瞭解，此等組分可存在或不存在於組合物之各種特定實施例中，及於此等組分存在之實例中，其可以基於採用此等組分之組合物之總重量計低至0.001重量%之濃度存在。注意所有組分百分比為重量百分比及基於組合物之總重量計，即，100%。任何提及「一或多個」或「至少一個」包含「兩個或更多個」及「三個或更多個」等等。

【0033】在適用之情況下，除非另有指定，否則所有重量百分比係「淨」，意指其不包含水性溶液，其中當添加至組合物中時，其存在。例如，「淨」係指未經稀釋之酸或其他材料之重量%量(即，包含100 g 85%磷酸由85 g酸及15 g稀釋劑構成)。

【0034】此外，當以術語重量%提及本文中所述之組合物時，應瞭解，在任何情況下絕不可能所有組分(包含非必需組分，諸如雜質)之重量%加總至超過100重量%。於「基本上由詳述組分組成」之組合物中，此等組分可加總上至100重量%之組合物或可加總上至小於100重量%。在組



【0039】 於此實施例之一個態樣中，該化合物包含一或多種式I-A化合物，基本上由之組成或由之組成。於此實施例之一個態樣中，該化合物包含一或多種式I-B化合物，基本上由之組成或由之組成。於此實施例之一個態樣中，該化合物包含一或多種式I-C化合物，基本上由之組成或由之組成。於此實施例之一個態樣中，該化合物包含式I-A化合物、式I-B化合物及式I-C化合物中之兩者或更多者，基本上由之組成或由之組成。於此實施例之一個態樣中，該化合物包含一或多種式I-A化合物、式I-B化合物及式I-C化合物各者之混合物，基本上由之組成或由之組成。

【0040】 於此實施例之一個態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為未經取代之直鏈 $C_1$ - $C_8$ 烷基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為甲基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為乙基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為丙基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為丁基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為戊基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為己基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為庚基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為辛基。

【0041】 於此實施例之一個態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為未經取代之分支鏈 $C_3$ - $C_8$ 烷基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為異丙基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為第二丁基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為異丁基。於此實施例之另一態樣

中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為第三丁基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為第三戊基。

【0042】於此實施例之一個態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為直鏈或分支鏈 $C_2$ - $C_6$ 伸烷基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為伸乙基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為1-伸丙基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為2-伸丙基。

【0043】於此實施例之一個態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_3$ - $C_8$ 飽和環狀烷基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_3$ 飽和環狀烷基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_4$ 飽和環狀烷基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_5$ 飽和環狀烷基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_6$ 飽和環狀烷基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_7$ 飽和環狀烷基。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_8$ 飽和環狀烷基。

【0044】於此實施例之一個態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_5$ - $C_8$ 芳烴。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_3$ 芳烴。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_4$ 芳烴。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_5$ 芳烴。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_6$ 芳烴。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 為 $C_7$ 芳烴。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_8$ 芳烴。

【0045】 於此實施例之一個態樣中， $R^2 = R^1$ 。於此實施例之另一態樣中， $R^2$ 不同於 $R^1$ 。

【0046】 於此實施例之一個態樣中， $R^3 = R^1$ 。於此實施例之另一態樣中， $R^3$ 不同於 $R^1$ 。

【0047】 於此實施例之一個態樣中， $R^2 = R^3$ 。於此實施例之另一態樣中， $R^2$ 不同於 $R^3$ 。

【0048】 於此實施例之一個態樣中， $R^1 = R^2 = R^3$ 。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之兩者係相同。於此實施例之另一態樣中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者彼此不同。

【0049】 於此實施例之一個態樣中， $x = 1$ 。於此實施例之一個態樣中， $x = 2$ 。於此實施例之一個態樣中， $x = 3$ 。於此實施例之一個態樣中， $x = 4$ 。於此實施例之一個態樣中， $x = 5$ 。

【0050】 於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-A化合物，其中M為鉬(Mo)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為甲基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-B化合物，其中M為鉬(Mo)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為甲基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-C化合物，其中M為鉬(Mo)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為甲基。於以上各者之另一態樣中， $x = 5$ 。

【0051】 於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-A化合物，其中M為鎢(W)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為甲基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-B化合物，其中M為鎢(W)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為甲基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-C化合物，其中M為鎢(W)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為甲基。於以上各者之另一態樣中， $x = 5$ 。

【0052】 於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-A化合物，

其中M為鉻(Cr)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為甲基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-B化合物，其中M為鉻(Cr)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為甲基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-C化合物，其中M為鉻(Cr)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為甲基。於以上各者之另一態樣中， $x = 5$ 。

**【0053】** 於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-A化合物，其中M為鉬(Mo)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為乙基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-B化合物，其中M為鉬(Mo)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為乙基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-C化合物，其中M為鉬(Mo)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為乙基。於以上各者之另一態樣中， $x = 5$ 。

**【0054】** 於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-A化合物，其中M為鎢(W)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為乙基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-B化合物，其中M為鎢(W)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為乙基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-C化合物，其中M為鎢(W)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為乙基。於以上各者之另一態樣中， $x = 5$ 。

**【0055】** 於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-A化合物，其中M為鉻(Cr)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為乙基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-B化合物，其中M為鉻(Cr)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為乙基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-C化合物，其中M為鉻(Cr)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為乙基。於以上各者之另一態樣中， $x = 5$ 。

**【0056】** 於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-A化合物，其中M為鉬(Mo)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為丙基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-B化合物，其中M為鉬(Mo)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為丙基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-C化合物，其中M為鉬(Mo)且

$R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為丙基。於以上各者之另一態樣中， $x = 5$ 。

【0057】 於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-A化合物，其中M為鎢(W)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為丙基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-B化合物，其中M為鎢(W)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為丙基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-C化合物，其中M為鎢(W)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為丙基。於以上各者之另一態樣中， $x = 5$ 。

【0058】 於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-A化合物，其中M為鉻(Cr)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為丙基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-B化合物，其中M為鉻(Cr)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為丙基。於此實施例之一個態樣中，該化合物包括式I-C化合物，其中M為鉻(Cr)且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各為丙基。

【0059】 較佳式I化合物(即，式I-A、式I-B及式I-C化合物)為表1至3中例示之彼等。然而，應瞭解，包含於所揭示及主張標的中之式I化合物不限於表1至3中所例示之式I化合物。

| 式I化合物 | 式I化合物 |
|-------|-------|
|       |       |
|       |       |

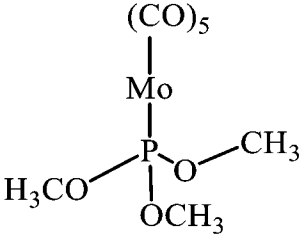
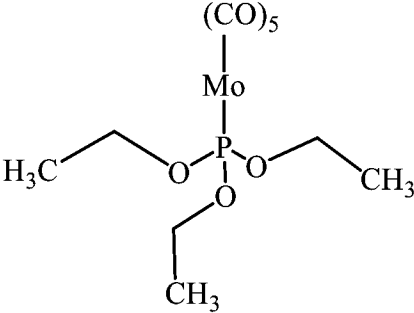
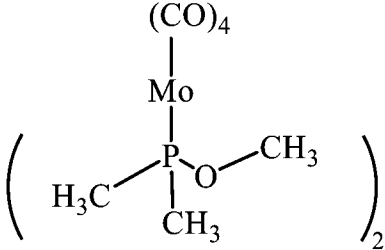
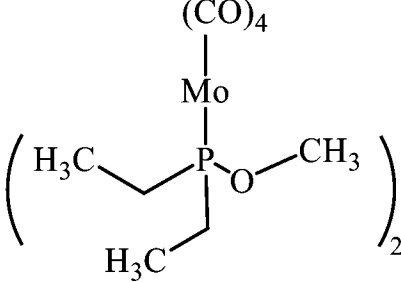
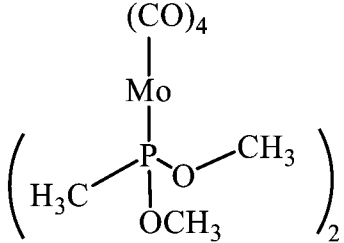
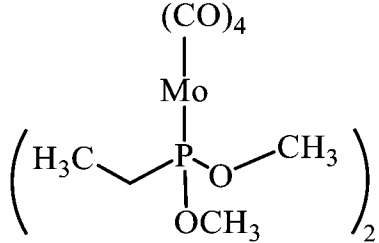
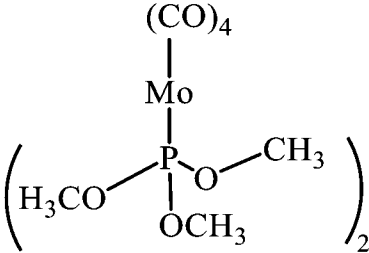
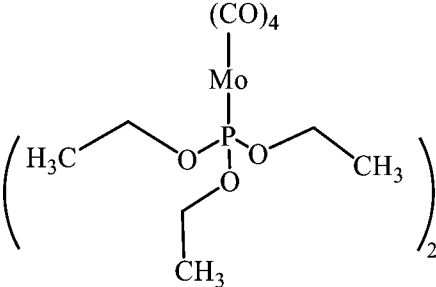
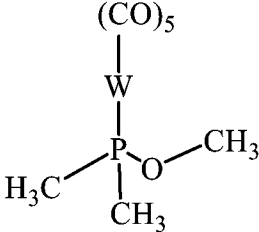
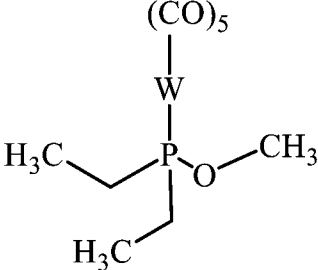
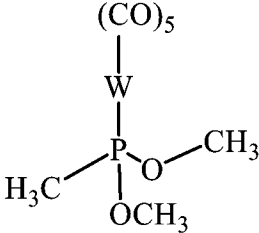
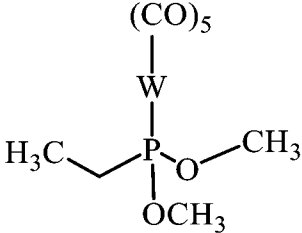
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
|    |    |
|   |   |
|  |  |

表1：M = 鉬(Mo)

| 式I化合物                                                                               | 式I化合物                                                                                |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |
|  |  |

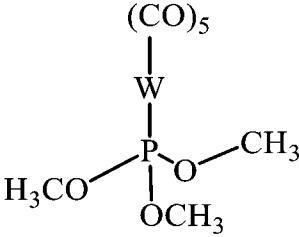
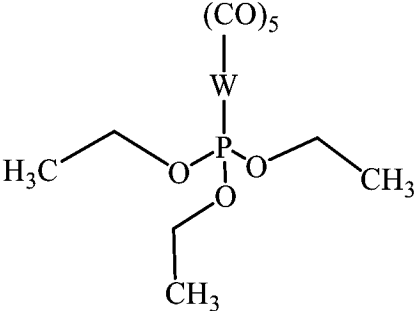
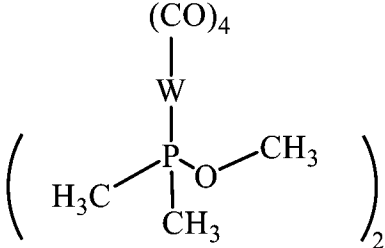
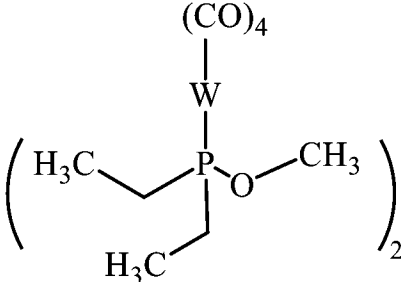
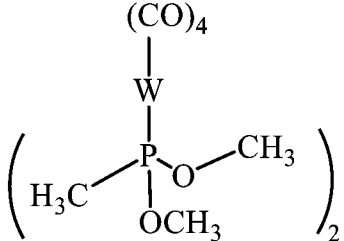
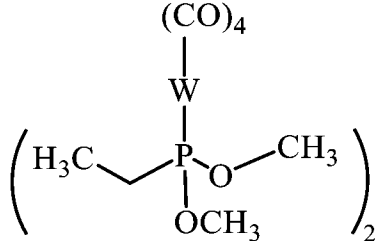
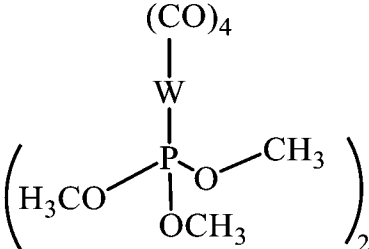
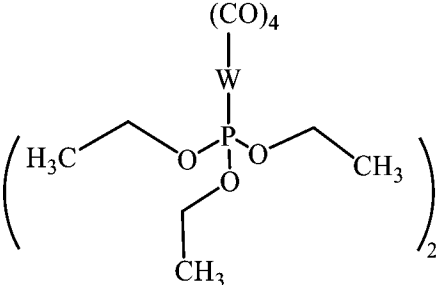
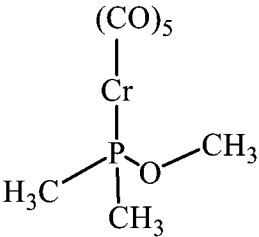
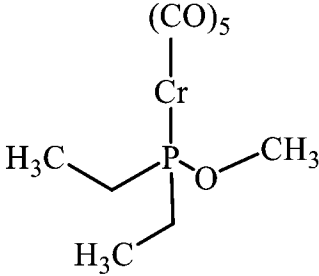
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
|    |    |
|   |   |
|  |  |

表2：M = 鎢(W)

| 式I化合物                                                                               | 式I化合物                                                                                |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |

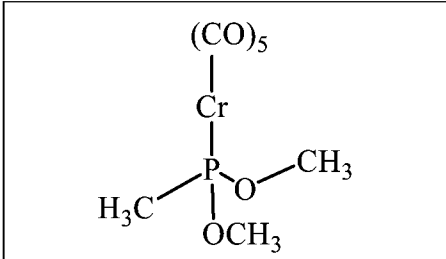
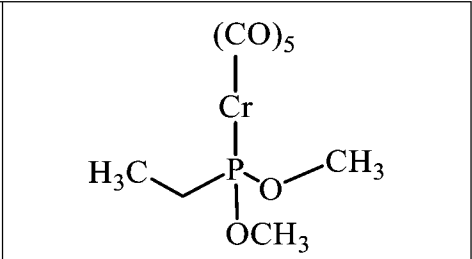
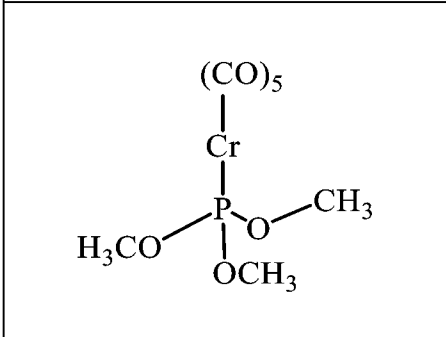
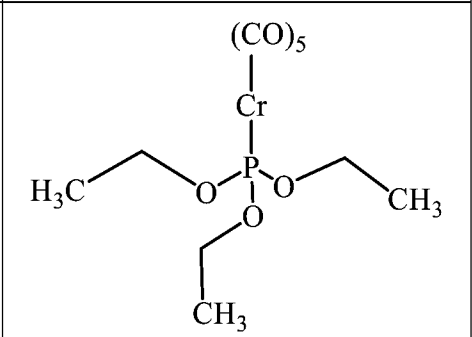
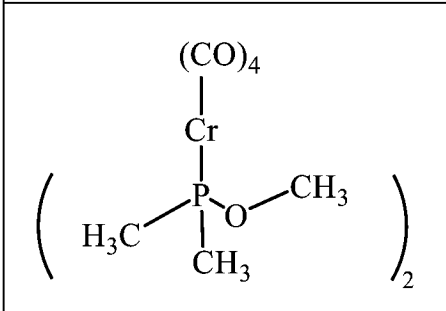
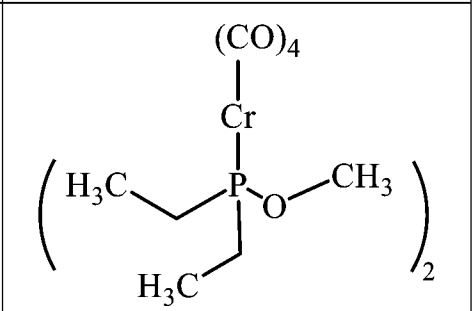
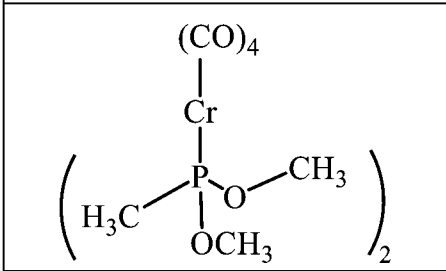
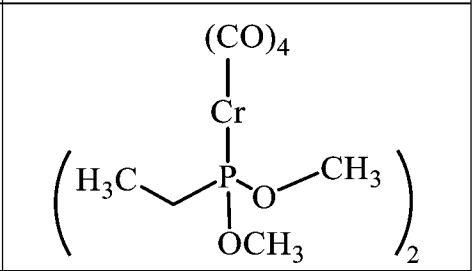
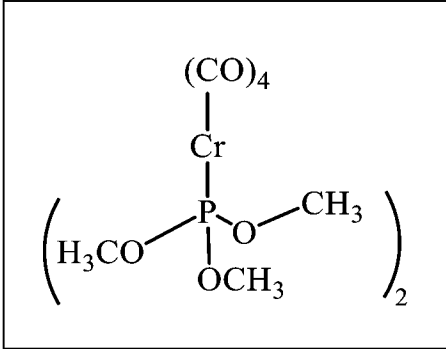
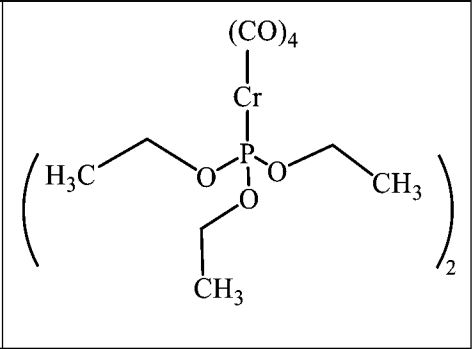
|                                                                                     |                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|    |    |
|    |    |
|   |   |
|  |  |
|  |  |

表3：M = 鉻(Cr)

【0060】 使用方法

【0061】 所揭示之前驅物可使用熟習此項技術者已知之任何化學氣相沉積製程沉積以形成含金屬膜(特定言之含鉬膜)。如本文中所用，術語

「化學氣相沉積製程」係指任何製程，其中將基板暴露於一或多種揮發性前驅物，該等前驅物在基板表面上反應及/或分解以產生所需沉積物。如本文中所用，術語「原子層沉積製程」係指自限性(例如，於各反應循環中沉積之膜材料之量係恆定)順序表面化學，其將材料之膜沉積至變化組成之基板上。雖然有時可將本文中所用之前驅物、試劑及來源描述為「氣體」，但是應瞭解，前驅物可為液體或固體，其利用或不利用惰性氣體經由直接汽化、鼓泡或升華運送至反應器中。於一些情況下，汽化前驅物可通過電漿發生器。如本文中所用，術語「反應器」包括(不限於)反應室、反應容器或沉積室。

**【0062】** 所揭示及主張之化學氣相沉積製程包括將結構上對應於如本文中所揭示之式I之至少一種有機金屬錯合物汽化。例如，此可包括將至少一種錯合物汽化及將至少一種錯合物輸送至基板表面或使至少一種錯合物通過基板及/或使至少一種錯合物在基板表面上分解。

**【0063】** 於一個實施例中，可將有機金屬錯合物溶解於適宜烴或胺溶劑中。適宜烴溶劑包括(但不限於)脂族烴，諸如己烷、庚烷及壬烷；芳族烴，諸如甲苯及二甲苯；脂族及環狀醚，諸如二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚及四甘醇二甲醚。適宜胺溶劑之實例包括(不限於)辛胺及N,N-二甲基十二胺。例如，可將有機金屬錯合物溶解於甲苯中，得到具有約50 mM至約1M之濃度之溶液。

**【0064】** 當用於此等方法中時，式I化合物可為液體、固體或氣體。通常，該等化合物在環境溫度下為液體或低熔點固體，具有足以允許將蒸汽恆定運送至製程室之蒸汽壓。於另一實施例中，結構上對應於式之至少一種錯合物可經「淨」(未經載氣稀釋)輸送至基板。於一個實施例中，式

I化合物為固體，具有小於或等於約50°C、小於或等於約45°C、小於或等於約40°C、小於或等於約35°C、或小於或等於約30°C之熔點。

【0065】 所揭示及主張之ALD及CVD方法包含各種類型之ALD及CVD製程，諸如(但不限於)連續或脈衝注射製程、液體注射製程、光輔助製程及電漿輔助製程。因此，其中可利用所揭示及主張化合物之化學氣相沉積製程包括(但不限於)用於製造半導體類型微電子裝置之彼等，諸如ALD、CVD、脈衝CVD、電漿增強ALD (PEALD)及/或電漿增強CVD (PECVD)。用於本文中所揭示方法之適宜沉積製程之實例包括(但不限於)循環CVD (CCVD)、MOCVD (金屬有機CVD)、熱化學氣相沉積、電漿增強化學氣相沉積(「PECVD」)、高密度PECVD、光子輔助CVD、電漿-光子輔助(「PPECVD」)、低溫化學氣相沉積、化學輔助氣相沉積、熱-燈絲化學氣相沉積、液體聚合物前驅物之CVD、自超臨界流體之沉積、及低能量CVD (LECVD)。於某些實施例中，含金屬膜經由原子層沉積(ALD)、電漿增強ALD (PEALD)或電漿增強循環CVD (PECCVD)製程沉積。出於清楚之目的，本發明之方法特定包含直接液體注射製程。例如，於直接液體注射CVD (「DLI-CVD」)中，可將固體或液體錯合物溶解於適宜溶劑中及將由此形成之溶液注射至汽化室中作為將錯合物汽化之方法。然後將汽化錯合物運送/輸送至基板。一般而言，DLI-CVD可於彼等實例中特別有用，其中錯合物顯示相對低揮發性或原本難以汽化。

【0066】 可沉積所揭示及主張化合物之適宜基板不受特定限制及取決於意欲最終用途變化。例如，該基板可選自氧化物，諸如HfO<sub>2</sub>基材料、TiO<sub>2</sub>基材料、ZrO<sub>2</sub>基材料、稀土氧化物基材料、三元氧化物基材料等或選自氮化物基膜。其他基板可包括固體基板，諸如金屬基板(例如，

Au、Pd、Rh、Ru、W、Al、Ni、Ti、Co、Pt及金屬矽化物(例如， $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{CoSi}_2$ 及 $\text{NiSi}_2$ ))、含金屬氮化物之基板(例如， $\text{TaN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{WN}$ 、 $\text{TaCN}$ 、 $\text{TiCN}$ 、 $\text{TaSiN}$ 及 $\text{TiSiN}$ )、半導體材料(例如， $\text{Si}$ 、 $\text{SiGe}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{InP}$ 、鑽石、 $\text{GaN}$ 及 $\text{SiC}$ )、絕緣體(例如， $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及鈦酸鋇鋇)、其組合。較佳基板包括 $\text{TiN}$ 、 $\text{Ru}$ 及 $\text{Si}$ 型基板。

【0067】於此等沉積方法及製程中，可利用氧化劑。通常以氣體形式引入氧化劑。適宜氧化劑之實例包括(但不限於)氧氣、水蒸氣、臭氧、氧氣電漿或其混合物。

【0068】沉積方法及製程亦可涉及一或多種淨化氣體。用於沖走未消耗之反應物及/或反應副產物之淨化氣體為不與前驅物反應之惰性氣體。示例性淨化氣體包括(但不限於)氬氣( $\text{Ar}$ )、氮氣( $\text{N}_2$ )、氦氣( $\text{He}$ )、氖氣及其混合物。例如，淨化氣體(諸如 $\text{Ar}$ )係以約10至約2000 sccm之範圍之流率供應至反應器中持續約0.1至10000秒，從而淨化未反應之材料及可保留於反應器中之任何副產物。

【0069】沉積方法及製程需要能量施加至前驅物、氧化劑、其他前驅物或其組合中之至少一者以誘導反應及在基板上形成含金屬膜或塗層。此能量可藉由(但不限於)熱、電漿、脈衝電漿、螺旋電漿、高密度電漿、電感耦合電漿、X-射線、電子束、光子、遠程電漿方法及其組合提供。於一些製程中，可使用二次RF頻率源修改基板表面處之電漿特徵。當利用電漿時，電漿生成製程可包括直接電漿生成製程，其中電漿於反應器中直接生成，或或者遠程電漿生成製程，其中電漿在反應器外部生成並供應至反應器。

【0070】 當用於此等沉積方法及製程中時，適宜化合物(諸如目前揭示及主張之彼等)可以各種方法輸送至反應室(諸如CVD或ALD反應器)中。於一些實例中，可利用液體輸送系統。於其他實例中，可採用組合之液體輸送及急驟汽化製程裝置(諸如，例如，由Shoreview, MN之MSP公司製造之渦輪汽化器)以使低揮發性材料能按體積輸送，其導致可再現運送及沉積而無前驅物之熱分解。本文中所述之前驅物組合物可經由直接液體注射(DLI)有效用作源試劑以提供此等金屬前驅物之蒸汽物流至ALD或CVD反應器。

【0071】 當用於此等沉積方法及製程中時，所揭示及主張之化合物包含烴溶劑，其係特別所需，由於其被乾燥至亞ppm含量之水之能力。可用於前驅物中之示例性烴溶劑包括(但不限於)甲苯、均三甲苯、異丙苯(cumene/isopropylbenzene)、對異丙苯(4-異丙基甲苯)、1,3-二異丙苯、辛烷、十二烷、1,2,4-三甲基環己烷、正丁基環己烷及十氫萘(萘烷)。所揭示及主張之化合物亦可於不鏽鋼容器中儲存及使用。於某些實施例中，烴溶劑為高沸點溶劑或具有100°C或更高之沸點。所揭示及主張之化合物亦可與其他適宜金屬前驅物混合，及該混合物用於同時輸送兩種金屬用於含二元金屬膜之生長。

【0072】 可採用氬氣及/或其他氣體之流作為載氣以幫助在前驅物脈衝期間輸送含有所揭示及主張化合物中之至少一者之蒸汽至反應室中。當輸送前驅物時，反應室製程壓力係介於1與50托(torr)之間，較佳地介於5與20托之間。

【0073】 基板溫度可為沉積高品質含金屬膜中之重要製程變量。典型基板溫度範圍自約150°C至約550°C。更高溫度可促進更高膜生長速

率。

【0074】於一個實施例中，例如，Mo、氮化鉬(例如，MoN、Mo<sub>2</sub>N或MoN/Mo<sub>2</sub>N)及/或氧化鉬(例如，MoO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>或MoO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>)膜可藉由獨立地或與一或多種共反應物組合輸送至少一種根據式I之化合物(其中M為鉬)進行沉積來形成。一或多種共反應物可獨立地或與至少一種錯合物組合在基板上沉積或輸送或通過。此等共反應物之實例包括(但不限於)氫氣、氫氣電漿、氧氣、空氣、水、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、氨、肼、硼烷、矽烷(諸如三矽烷)、臭氧或其任何組合。適宜硼烷之實例包括(不限於)氫化物(即，還原)硼烷，諸如硼烷、二硼烷、三硼烷及類似者。適宜矽烷之實例包括(不限於)氫化物矽烷，諸如矽烷、二矽烷、三矽烷及類似者。適宜肼之實例包括(不限於)肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)及/或視情況經一或多個烷基取代之肼(即，經烷基取代之肼)，諸如甲基肼、第三丁基肼、N,N-或N,N'-二甲基肼及類似者。一般技術者應瞭解，以上涉及鉬之方法之詳細描述可按需要針對其他金屬(例如，其中M為鉻或鎢)調整。

【0075】於特定實施例中，一或多種共反應物係用於藉由獨立地或與一或多種共反應物(諸如(但不限於)空氣、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>及/或臭氧)組合輸送一或多種根據式I之化合物(其中M為鉬)至反應室中進行沉積來形成MoO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>或MoO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>膜。可使用複數種此等共反應物。一般技術者應瞭解，以上涉及鉬之方法之詳細描述可按需要針對其他金屬(例如，其中M為鉻或鎢)調整。

【0076】於另一特定實施例中，一或多種共反應物係用於藉由獨立地或與一或多種共反應物(諸如(但不限於)氨、肼或其他含氮化合物(諸如(但不限於)胺))組合輸送一或多種根據式I之化合物(其中M為鉬)至反應室

中進行沉積來形成 $\text{MoN}$ 、 $\text{Mo}_2\text{N}$ 或 $\text{MoN}/\text{Mo}_2\text{N}$ 膜。可使用複數種此等共反應物。一般技術者應瞭解，以上涉及鉬之方法之詳細描述可按需要針對其他金屬(例如，其中 $\text{M}$ 為鉻或鎢)調整。

**【0077】** 於另一特定實施例中，共反應物係用於藉由獨立地或與共反應物(諸如(但不限於)  $\text{H}_2$ 、肼、矽烷(諸如三矽烷)及/或氨)組合輸送至少一種根據式I之錯合物(其中 $\text{M}$ 為鉬)至反應室中進行沉積來形成含鉬金屬膜。一般技術者應瞭解，以上涉及鉬之方法之詳細描述可按需要針對其他金屬(例如，其中 $\text{M}$ 為鉻或鎢)調整。

#### **【0078】 特定實施例**

**【0079】** 鑑於上述，熟習此項技術者應知曉，所揭示及主張標的進一步包含所揭示及主張之化合物於如下化學氣相沉積製程中之用途。

**【0080】** 於一個實施例中，所揭示及主張標的包含一種在基板之至少一個表面上形成含過渡金屬膜之方法，其包含以下步驟：

(i)於反應容器中提供基板之至少一個表面；

(ii)藉由選自化學氣相沉積(CVD)製程及原子層沉積(ALD)製程之沉積製程使用一或多種所揭示及主張之化合物作為沉積製程之金屬源化合物在至少一個表面上形成含過渡金屬膜。

於此實施例之另一態樣中，該方法包括將至少一種反應物引入反應容器中。於此實施例之另一態樣中，該方法包括將至少一種反應物引入反應容器中，其中該至少一種反應物選自水、二原子氧、氧氣電漿、臭氧、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 、一氧化碳、二氧化碳及其組合之群。於此實施例之另一態樣中，該方法包括將至少一種反應物引入反應容器中，其中該至少一種反應物選自氨、肼、單烷基肼、二烷基肼、氮氣、氮氣/氫氣、氮電

漿、氮氣電漿、氮氣/氫氣電漿及其組合之群。於此實施例之另一態樣中，該方法包括將至少一種反應物引入反應容器中，其中該至少一種反應物選自氫氣、氮氣電漿、氮氣及氮氣之混合物、氮氣及氫氣之混合物、氮氣/氮氣電漿、氮氣/氫氣電漿、含硼化合物、含矽化合物及其組合之群。

### 【0081】 CVD

【0082】 於一個實施例中，習知或脈衝注射CVD係用於藉由在基板上汽化及/或通過至少一種如本文中所揭示之根據式I之錯合物來形成含金屬薄膜。針對習知及脈衝CVD製程，參見，例如，Smith, Donald, THIN-FILM DEPOSITION: PRINCIPLES AND PRACTICE, McGraw-Hill (1995)。

【0083】 鑑於上述，熟習此項技術者應知曉，所揭示及主張標的進一步包含所揭示及主張之調配物於經由CVD製程在基板上形成含過渡金屬膜之方法中的用途，該CVD製程包含以下步驟：

- (i)藉由使基板之至少一個表面與一或多種式I化合物單獨或視情況結合一或多種共反應物接觸在該至少一個表面上形成含金屬膜；及
- (ii)視情況用惰性氣體淨化。

於此實施例之另一態樣中，該方法包含在步驟(i)之前視情況將至少一個表面鈍化。於此實施例之另一態樣中，該方法包含利用一或多種共反應物及該共反應物為水、二原子氧、氧氣電漿、臭氧、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、一氧化碳、二氧化碳及其組合中之一或多者。於此實施例之另一態樣中，該方法包含利用一或多種共反應物及該共反應物為氨、胼、單烷基胼、二烷基胼、氮氣、氮氣/氫氣、氮電漿、氮氣電漿、氮氣/氫氣電漿及其組合中之一或多者。於此實施例之另一態樣中，該方法包含利用一或多

種共反應物及該共反應物為氫氣、氫氣電漿、氫氣及氮氣之混合物、氫氣及氫氣之混合物、氫氣/氮氣電漿、氫氣/氫氣電漿、含硼化合物、含矽化合物及其組合中之一或多者。於另一態樣中，作為包含一或多種載氣之蒸汽之組分引入式I化合物。

**【0084】** 於一個態樣中，上述CVD製程利用(但不限於)下列生長條件中之一或多者：

(1) 基板溫度：50至600°C (例如，250至450°C，或甚至300至350°C)；

(2) 蒸發器溫度：0至200°C；

(3) 反應器壓力：0至100托(例如，0.5至10托，或甚至0.7至2托)；

(4) 淨化氣體流率：0至500 sccm；

(5) O氣體流率：0至500 sccm；

(6) H氣體流率：0至500 sccm；

(7) 運行時間：將根據所需膜厚度變化；及/或

(8) H氣體: Mo前驅物比率 $\approx$  2:1至10000:1 (例如，500:1至1000:1或5000:1至10000:1)。

**【0085】** 於另一實施例中，光輔助CVD係用於藉由在基板上汽化及/或通過至少一種如本文中所揭示之根據式I之鉬錯合物來形成含鉬薄膜。

#### **【0086】 ALD**

**【0087】** 於一個實施例中，ALD係用於藉由在基板上汽化及/或通過至少一種如本文中所揭示之根據式I之錯合物來形成含金屬薄膜。於一個態樣中，習知(即，脈衝注射) ALD係用於藉由在基板上汽化及/或通過至少一種如本文中所揭示之根據式I之錯合物來形成含金屬薄膜。針對習

知ALD製程，參見，例如，George等人，*J. Phys. Chem.* 100:13121-31 (1996)。於另一態樣中，液體注射ALD係用於藉由在基板上汽化及/或通過至少一種如本文中所揭示之根據式I之錯合物來形成含金屬薄膜(例如，鉬膜)，其中至少一種液體錯合物藉由直接液體注射輸送至反應室中，如與藉由鼓泡器抽吸蒸汽相反。針對液體注射ALD製程，參見，例如，Potter等人，*Chem. Vap. Deposition* 11(3):159-69 (2005)。

【0088】於一個實施例中，所揭示及主張標的包含一種經由ALD製程或類ALD製程在基板上形成含過渡金屬膜之方法，該製程包含以下步驟：

(i)使基板與所揭示及主張之式I化合物中之一或多者接觸；

(ii)將任何未反應之式I化合物用惰性氣體淨化；

(iii)於沉積反應器中使基板與至少一種共反應物(例如，形成金屬氮化物之氮源或形成金屬氧化物之氧源)接觸；及

(iv)視情況將含有反應物之任何未反應之共反應物用惰性氣體淨化。

於此實施例之另一態樣中，該方法基本上由步驟(i)、(ii)、(iii)及(iv)組成。於此實施例之另一態樣中，該方法由步驟(i)、(ii)、(iii)及(iv)組成。該製程可進一步視情況包含(v)將基板用電漿(例如，氮氣電漿、氬氣電漿)處理以移除殘留雜質。因此，於此實施例之另一態樣中，該方法基本上由步驟(i)、(ii)、(iii)、(iv)及(v)組成。於此實施例之另一態樣中，該方法由步驟(i)、(ii)、(iii)、(iv)及(v)組成。如熟習此項技術者應知曉，可重複以上步驟直至獲得含金屬膜之所需厚度。於此實施例之另一態樣中，共反應物源氣體為選自水、二原子氧、氧氣電漿、臭氧、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、一氧化碳、二氧化碳及其組合之含氧源氣體中之一或多者。於此實

施例之另一態樣中，共反應物源氣體為選自氨、肼、單烷基肼、二烷基肼、氮氣、氮氣/氫氣、氮電漿、氮氣電漿、氮氣/氫氣電漿及其混合物之含氮源氣體中之一或多者。於此實施例之另一態樣中，該方法第一淨化氣體及第二淨化氣體各獨立地選自氫氣、氮氣、氮氣、氬氣及其組合中之一或多者。於此實施例之另一態樣中，該方法進一步包括向前驅物、源氣體、基板及其組合中之至少一者施加能量，其中該能量為熱、電漿、脈衝電漿、螺旋電漿、高密度電漿、電感耦合電漿、X-射線、電子束、光子、遠程電漿方法及其組合中之一或多者。於此實施例之另一態樣中，該方法之步驟b進一步包括使用載氣物流將前驅物引入反應容器中以輸送前驅物之蒸汽至反應容器中。於此實施例之另一態樣中，該方法之步驟b進一步包括使用包括以下中之一或多者之溶劑介質：甲苯、均三甲苯、異丙苯、4-異丙基甲苯、1,3-二異丙苯、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。

【0089】 於一個態樣中，上述ALD製程利用(但不限於)下列生長條件中之一或多者：

- (1)基板溫度：0至400°C；
- (2)蒸發器(金屬源)溫度：0至200°C；
- (3)反應器壓力：0至100托；
- (4)淨化氣體流率：0至500 sccm；
- (5)反應氣體流率：0至500 sccm；
- (6)脈衝順序(sec.)：錯合/淨化/反應氣體/淨化循環之各步驟之時間根據室尺寸變化；及/或
- (7)循環次數：根據所需膜厚度變化。

**【0090】 式I化合物之輸送**

**【0091】** 如上所指定，所揭示及主張方法之步驟(i)包括使基板與所揭示及主張之式I化合物中之一或多者接觸。

**【0092】** 於另一實施例中，所揭示及主張之式I化合物中之一或多者以蒸汽形式供應一段時間(即，脈衝時間)。於另一實施例中，所揭示及主張之式I化合物中之一或多者脈衝時間為約0.1秒至約3秒。於另一實施例中，所揭示及主張之式I化合物中之一或多者蒸汽脈衝時間為約0.3秒至約3秒。於另一實施例中，所揭示及主張之式I化合物中之一或多者蒸汽脈衝時間為約0.1秒。於另一實施例中，所揭示及主張之式I化合物中之一或多者蒸汽脈衝時間為約0.25秒。於另一實施例中，所揭示及主張之式I化合物中之一或多者蒸汽脈衝時間為約0.5秒。於另一實施例中，所揭示及主張之式I化合物中之一或多者蒸汽脈衝時間為約1秒。於另一實施例中，所揭示及主張之式I化合物中之一或多者蒸汽脈衝時間為約1.5秒。於另一實施例中，所揭示及主張之式I化合物中之一或多者蒸汽脈衝時間為約2秒。

**【0093】** 於一個實施例中，所揭示及主張之式I化合物中之一或多者蒸汽在引入反應器之前及/或在引入反應器期間與其他前驅物材料分離。此製程避免金屬前驅物與任何其他材料之預反應。

**【0094】** 於另一實施例中，或者將所揭示及主張之式I化合物中之一或多者蒸汽暴露於具有其他反應物(例如，氨蒸汽及/或其他前驅物或共反應物)之基板。此製程使膜生長能藉由表面反應、各前驅物或試劑之脈衝長度及沉積溫度之自限性控制進行。然而，應注意，一旦基板表面經三氯氧化釩、所揭示及主張之式I化合物中之一或多者蒸汽飽和，膜生長就停止。

【0095】 於另一實施例中，採用氫氣及/或其他氣體流作為載氣以幫助在前驅物脈衝期間輸送所揭示及主張之式I化合物中之一或多者之蒸汽至反應器中。

#### 【0096】 淨化步驟

【0097】 如上所指定，所揭示及主張方法之步驟(ii)包括將任何未反應之式I化合物用惰性氣體淨化。用惰性氣體淨化自製程反應器移除未經吸收之過量錯合物。

【0098】 於一個實施例中，例如，淨化時間自約1秒至約90秒變化。於一個實施例中，例如，淨化時間自約15秒至約90秒變化。於一個實施例中，例如，淨化時間自約15秒至約60秒變化。於另一實施例中，淨化時間為約30秒。於另一實施例中，淨化時間為約60秒。於另一實施例中，淨化時間為約90秒。

【0099】 於一個實施例中，淨化氣體包括氫氣。於另一實施例中，淨化氣體包括氮氣。

#### 【0100】 共反應物處理

【0101】 如上所指定，所揭示及主張方法之步驟(iii)包括於沉積反應器中使基板與至少一種共反應物(例如，形成金屬氮化物之氮源或形成金屬氧化物之氧源)接觸。

【0102】 於一個實施例中，該共反應物包括氮源，該氮源包括選自以下之含氮源氣體中之一或多者：氨、肼、單烷基肼、二烷基肼、氮氣、氮氣/氫氣、氮電漿、氮氣電漿、氮氣/氫氣電漿。於另一實施例中，該氮源包括氮氣體。於一個實施例中，例如，氮源脈衝時間自約0.5秒至約5秒變化。於一個實施例中，例如，氮源脈衝時間為約2.5秒。於一個實施例

中，例如，氮源脈衝時間為約5秒。

**【0103】** 於一個實施例中，該共反應物包括氧源，該氧源包括水、二原子氧、氧氣電漿、臭氧、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、一氧化碳、二氧化碳及其組合中之一或多者。於一個實施例中，例如，氧源脈衝時間自約0.5秒至約5秒變化。於一個實施例中，例如，氧源脈衝時間為約2.5秒。於一個實施例中，例如，氧源脈衝時間為約5秒。

#### **【0104】 視情況可選的共反應物淨化步驟**

**【0105】** 如上所指定，所揭示及主張方法之步驟(iv)包括視情況將任何未反應共反應物用惰性氣體淨化。用惰性氣體淨化自製程反應器移除任何剩餘共反應物。於一個實施例中，該淨化氣體包括氬氣。於另一實施例中，該淨化氣體包括氮氣。如熟習此項技術者應知曉，於許多實例中(若非於大多數實例中)，所揭示及主張製程將包含淨化未反應之共反應物之步驟。一個例外可為使用氮共反應物且不淨化但是相反依賴於氮源作為後續電漿處理(下述)的情況。

**【0106】** 於一個實施例中，例如，視情況可選的共反應物淨化時間自約15秒至約90秒變化。於一個實施例中，例如，視情況可選的共反應物淨化時間自約15秒至約60秒變化。於另一實施例中，視情況可選的共反應物淨化時間為約30秒。於另一實施例中，視情況可選的共反應物淨化時間為約60秒。於另一實施例中，視情況可選的共反應物淨化時間為約90秒。

#### **【0107】 視情況可選的電漿處理**

**【0108】** 如上所指定，所揭示及主張方法之步驟(v)包括用氮氣電漿或氬氣電漿處理基板以移除在先前步驟期間形成之殘留雜質。

【0109】於一個實施例中，電漿之使用構成直接電漿生成製程，其中電漿於反應器中直接生成。於另一實施例中，電漿之使用構成遠程電漿生成製程，其中電漿在反應器外部生成及供應至反應器。就此而言及如上所指定，當電漿源依賴於亦用作共反應物(例如，作為氮源之氮)之材料時，可省略視情況可選的共反應物淨化步驟(iv)。當利用氮氣電漿時，氮源可包括氮氣( $N_2$ )、氮、肼、單烷基肼、二烷基肼。

#### 【0110】 操作條件

【0111】如上所指定，所揭示及主張之鈇沉積製程可在極其有利ALD條件下有效進行，以得到氮化鈇之高度保形膜。

【0112】於一個實施例中，將基板(例如，氧化矽、氧化鋁( $Al_2O_3$ )、氮化鈦(TiN)、氧化矽( $SiO_2$ )及氧化鋯( $ZrO_2$ ))在最初暴露於三氯氧化鈇前驅物之反應器中之加熱器上加熱以允許錯合物化學吸附至基板表面。於一個實施例中，該基板溫度為約 $300^{\circ}C$ 至約 $600^{\circ}C$ 。於此實施例之另一態樣中，該基板溫度為約 $350^{\circ}C$ 至約 $550^{\circ}C$ 。於此實施例之另一態樣中，該基板溫度為約 $400^{\circ}C$ 至約 $500^{\circ}C$ 。

【0113】於另一實施例中，根據所揭示及主張製程之用於沉積之反應器壓力係 $\leq$ 約50托。於另一實施例中，根據所揭示及主張製程之用於沉積之反應器壓力係 $\leq$ 約40托。於另一實施例中，根據所揭示及主張製程之用於沉積之反應器壓力係 $\leq$ 約30托。於此實施例之另一態樣中，該反應器壓力係 $\leq$ 約20托。於此實施例之另一態樣中，該反應器壓力係 $\leq$ 約10托。於此實施例之另一態樣中，該反應器壓力係 $\leq$ 約5托。

#### 【0114】 循環及步驟之順序

【0115】於上述實施例以及本文中所述之其他實施例中，所述步驟

(例如，(i)至(iv)或(i)至(v))限定方法之一個循環。應瞭解，可重複循環直至獲得膜之所需厚度。

【0116】 於本文中所述之實施例中，應瞭解，方法之步驟可以各種順序進行，可依序或同時(例如，在另一步驟之至少一部分期間)進行，及其任何組合。此外，供應所揭示及主張之式I化合物中之一或多者及共反應物源之各自步驟可藉由改變供應其之時間之持續時間以改變膜組成來進行。

【0117】 於一個實施例中，所揭示及主張標的包含藉由以上方法及使用所揭示及主張之式I化合物沉積之膜。於此實施例之一個態樣中，藉由以上方法及使用所揭示及主張之式I化合物沉積之膜具有低於約500  $\mu\text{Ohm cm}$ 之電阻率。於此實施例之另一態樣中，藉由以上方法及使用所揭示及主張之式I化合物沉積之膜具有低於約400  $\mu\text{Ohm cm}$ 之電阻率。於此實施例之另一態樣中，藉由以上方法及使用所揭示及主張之式I化合物沉積之膜具有低於約300  $\mu\text{Ohm cm}$ 之電阻率。於此實施例之另一態樣中，藉由以上方法及使用所揭示及主張之式I化合物沉積之膜具有低於約200  $\mu\text{Ohm cm}$ 之電阻率。於此實施例之另一態樣中，藉由以上方法及使用所揭示及主張之式I化合物沉積之膜具有低於約100  $\mu\text{Ohm cm}$ 之電阻率。

### 【0118】 實例

【0119】 現將參考本發明之更特定實施例及提供此等實施例之支援之實驗結果。以下提供實例以更充分說明所揭示標的且不應解釋為以任何方式限制所揭示標的。

【0120】 對熟習此項技術者顯然，可在不背離所揭示標的之精神或

範圍下於所揭示標的及本文中所提供之特定實例中作出修改及變化。因此，意欲所揭示標的(包含由下列實例提供之描述)覆蓋於任何技術方案及其等效物之範圍內之所揭示標的之修改及變化。

**【0121】 材料及方法：**

**【0122】** 所用操作係在乾燥氬氣之惰性氛圍下使用標準施倫克(Schlenk)及乾燥箱技術進行。乾燥且不含氧氣溶劑係購自Arcos且在使用之前脫氣並儲存在分子篩(3及4 Å)上。將所用玻璃器皿在使用之前在120°C烘乾。試劑及處理：[Mo(CO)<sub>6</sub>]及亞磷酸三甲酯係購自Sigma Aldrich且按原樣使用。

**【0123】 實例1**

**【0124】** 亞磷酸三甲酯五羰基鉬可藉由熟知方法，諸如Brown及Darensbourg, *Inorg. Chem.*，第7卷，第5期(1968)中所述彼等合成。

**【0125】** 將亞磷酸三甲酯(1.41 g，11.36 mmol)及[Mo(CO)<sub>6</sub>] (3.0 g，11.36 mmol)於甲苯(50 mL)中回流24小時。反應混合物在此時間期間變成棕色漿液。於24小時後，將反應混合物之溶劑於真空中蒸發。於蒸餾(110°C，1.0 x 10<sup>-2</sup>毫巴(mbar))後獲得呈無色液體之所需錯合物。產率：72%。純度：> 99% (如圖5中所示)。

**【0126】** 表徵：<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 3.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 11.7 Hz, 9 H) ppm，圖5；<sup>13</sup>C NMR (125 Hz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 208.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 40.2 Hz，反式-CO)，205.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 14.2 Hz, cis-CO)，51.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.1 Hz, CH<sub>3</sub>) ppm，圖6；<sup>31</sup>P NMR (202 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 162.1 ppm，圖7；B.P.: 57°C (1.0 x 10<sup>-2</sup>毫巴)；TGA：參見圖1。M.p.：17°C (即，較Mo(CO)<sub>6</sub>或在RT下之液體錯合物更低熔點)。

**【0127】 實例2**

**【0128】** 進行示差掃描量熱法(DSC)量測以證實來自實例1之 $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OMe})_3$ 與 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 相比之更高熱穩定性。如圖4中所示，DSC量測證實 $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OMe})_3$ 之分解在 $300^\circ\text{C}$ 開始。相比之下， $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 在 $150^\circ\text{C}$ 分解。因此，具有磷基配位體之化合物具有較 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 更高熱穩定性。

**【0129】** 上述描述主要意欲出於說明目的。雖然已關於其示例性實施例顯示且描述所揭示及主張標的，但是熟習此項技術者應瞭解，在不背離所揭示及主張標的之精神及範圍下在其中可作出其形式及細節方面之上述及各種其他改變、省略及添加。



**【請求項7】**

如請求項1之化合物，其由一或多種式I-B化合物組成。

**【請求項8】**

如請求項1之化合物，其包含一或多種式I-C化合物。

**【請求項9】**

如請求項1之化合物，其基本上由一或多種式I-C化合物組成。

**【請求項10】**

如請求項1之化合物，其由一或多種式I-C化合物組成。

**【請求項11】**

如請求項1之化合物，其包含兩種或更多種式I-A化合物。

**【請求項12】**

如請求項1之化合物，其包含兩種或更多種式I-B化合物。

**【請求項13】**

如請求項1之化合物，其包含兩種或更多種式I-C化合物。

**【請求項14】**

如請求項1之化合物，其包含式I-A化合物、式I-B化合物及式I-C化合物中之兩種或更多種化合物之混合物。

**【請求項15】**

如請求項1之化合物，其包含式I-A化合物、式I-B化合物及式I-C化合物各者之一或多種化合物之混合物。

**【請求項16】**

如請求項1之化合物，其中M為Mo。

**【請求項17】**

如請求項1之化合物，其中M為W。

**【請求項18】**

如請求項1之化合物，其中M為Cr。

**【請求項19】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為未經取代之直鏈 $C_1$ - $C_8$ 烷基。

**【請求項20】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為甲基。

**【請求項21】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為乙基。

**【請求項22】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為丙基。

**【請求項23】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為丁基。

**【請求項24】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為戊基。

**【請求項25】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為己基。

**【請求項26】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為庚基。

**【請求項27】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為辛基。

**【請求項28】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為未經取代之分支鏈 $C_3$ - $C_8$ 烷基。

**【請求項29】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為異丙基。

**【請求項30】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為第二丁基。

**【請求項31】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為異丁基。

**【請求項32】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為第三丁基。

**【請求項33】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為第三戊基。

**【請求項34】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為直鏈或分支鏈 $C_2$ - $C_6$ 伸烷基。

**【請求項35】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為伸乙基。

**【請求項36】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為1-伸丙基。

**【請求項37】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為2-伸丙基。

**【請求項38】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_3$ - $C_8$ 飽和環狀烷基。

**【請求項39】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_3$ 飽和環狀烷基。

**【請求項40】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_4$ 飽和環狀烷基。

**【請求項41】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_5$ 飽和環狀烷基。

**【請求項42】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_6$ 飽和環狀烷基。

**【請求項43】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_7$ 飽和環狀烷基。

和環狀烷基。

**【請求項44】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_8$ 飽和環狀烷基。

**【請求項45】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_5$ - $C_8$ 芳烴。

**【請求項46】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_3$ 芳烴。

**【請求項47】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_4$ 芳烴。

**【請求項48】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_5$ 芳烴。

**【請求項49】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_6$ 芳烴。

**【請求項50】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 為 $C_7$ 芳烴。

**【請求項51】**

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之一或多者各獨立地為 $C_8$ 芳烴。

**【請求項52】**

如請求項1之化合物，其中 $R^2 = R^1$ 。

**【請求項53】**

如請求項1之化合物，其中 $R^2$ 不同於 $R^1$ 。

【請求項54】

如請求項1之化合物，其中 $R^3 = R^1$ 。

【請求項55】

如請求項1之化合物，其中 $R^3$ 不同於 $R^1$ 。

【請求項56】

如請求項1之化合物，其中 $R^2 = R^3$ 。

【請求項57】

如請求項1之化合物，其中 $R^2$ 不同於 $R^3$ 。

【請求項58】

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 中之兩者係相同。

【請求項59】

如請求項1之化合物，其中 $R^1 = R^2 = R^3$ 。

【請求項60】

如請求項1之化合物，其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者彼此不同。

【請求項61】

如請求項1之化合物，其中 $x = 1$ 。

【請求項62】

如請求項1之化合物，其中 $x = 2$ 。

【請求項63】

如請求項1之化合物，其中 $x = 3$ 。

【請求項64】

如請求項1之化合物，其中 $x = 4$ 。

【請求項65】

如請求項1之化合物，其中 $x = 5$ 。

**【請求項66】**

如請求項1之化合物，其包含式I-A化合物，其中M為鉬(Mo)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為甲基。

**【請求項67】**

如請求項1之化合物，其包含式I-B化合物，其中M為鉬(Mo)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為甲基。

**【請求項68】**

如請求項1之化合物，其包含式I-C化合物，其中M為鉬(Mo)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為甲基。

**【請求項69】**

如請求項1之化合物，其包含式I-A化合物，其中M為鎢(W)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為甲基。

**【請求項70】**

如請求項1之化合物，其包含式I-B化合物，其中M為鎢(W)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為甲基。

**【請求項71】**

如請求項1之化合物，其包含式I-C化合物，其中M為鎢(W)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為甲基。

**【請求項72】**

如請求項1之化合物，其包含式I-A化合物，其中M為鉻(Cr)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為甲基。

**【請求項73】**

如請求項1之化合物，其包含式I-B化合物，其中M為鉻(Cr)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為甲基。

**【請求項74】**

如請求項1之化合物，其包含式I-C化合物，其中M為鉻(Cr)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為甲基。

**【請求項75】**

如請求項1之化合物，其包含式I-A化合物，其中M為鉬(Mo)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為乙基。

**【請求項76】**

如請求項1之化合物，其包含式I-B化合物，其中M為鉬(Mo)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為乙基。

**【請求項77】**

如請求項1之化合物，其包含式I-C化合物，其中M為鉬(Mo)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為乙基。

**【請求項78】**

如請求項1之化合物，其包含式I-A化合物，其中M為鎢(W)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為乙基。

**【請求項79】**

如請求項1之化合物，其包含式I-B化合物，其中M為鎢(W)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為乙基。

**【請求項80】**

如請求項1之化合物，其包含式I-C化合物，其中M為鎢(W)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為乙基。

**【請求項81】**

如請求項1之化合物，其包含式I-A化合物，其中M為鉻(Cr)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為乙基。

**【請求項82】**

如請求項1之化合物，其包含式I-B化合物，其中M為鉻(Cr)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為乙基。

**【請求項83】**

如請求項1之化合物，其包含式I-C化合物，其中M為鉻(Cr)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為乙基。

**【請求項84】**

如請求項1之化合物，其包含式I-A化合物，其中M為鉬(Mo)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為丙基。

**【請求項85】**

如請求項1之化合物，其包含式I-B化合物，其中M為鉬(Mo)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為丙基。

**【請求項86】**

如請求項1之化合物，其包含式I-C化合物，其中M為鉬(Mo)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為丙基。

**【請求項87】**

如請求項1之化合物，其包含式I-A化合物，其中M為鎢(W)， $x = 5$ 且 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各者為丙基。

**【請求項88】**

如請求項1之化合物，其包含式I-B化合物，其中M為鎢(W)， $x = 5$ 且











氣、氨電漿、氫氣電漿、氫氣/氫氣電漿及其組合。

**【請求項101】**

如請求項97之方法，其進一步包括將至少一種選自以下之群之反應物引入該反應容器中：氫氣、氫氣電漿、氫氣及氨氣之混合物、氫氣及氫氣之混合物、氫氣/氨氣電漿、氫氣/氫氣電漿、含硼化合物、含矽化合物及其組合。

**【請求項102】**

一種經由原子層沉積(ALD)製程或類ALD製程形成含過渡金屬膜之方法，該方法包括以下步驟：

- a. 於反應容器中提供基板；
- b. 將如請求項1至95中任一項之化合物引入該反應容器中；
- c. 用第一淨化氣體淨化該反應容器；
- d. 將源氣體引入該反應容器中；
- e. 用第二淨化氣體淨化該反應容器；
- f. 依序重複步驟b至e直至獲得所需厚度之該含過渡金屬膜。

**【請求項103】**

如請求項102之方法，其中該源氣體為選自以下之含氧源氣體中之一或多者：水、二原子氧、氧氣電漿、臭氧、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、一氧化碳、二氧化碳及其組合。

**【請求項104】**

如請求項102之方法，其中該源氣體為選自以下之含氮源氣體中之一或多者：氨、胼、單烷基胼、二烷基胼、氮氣、氮氣/氫氣、氨電漿、氫氣電漿、氮氣/氫氣電漿及其混合物。

**【請求項105】**

如請求項102之方法，其中該第一淨化氣體及該第二淨化氣體各獨立地選自氫氣、氮氣、氬氣、氖氣及其組合中之一或多者。

**【請求項106】**

如請求項102之方法，其進一步包括向該化合物、該源氣體、該基板及其組合中之至少一者施加能量，其中該能量為以下中之一或多者：熱、電漿、脈衝電漿、螺旋電漿、高密度電漿、電感耦合電漿、X-射線、電子束、光子、遠程電漿方法及其組合。

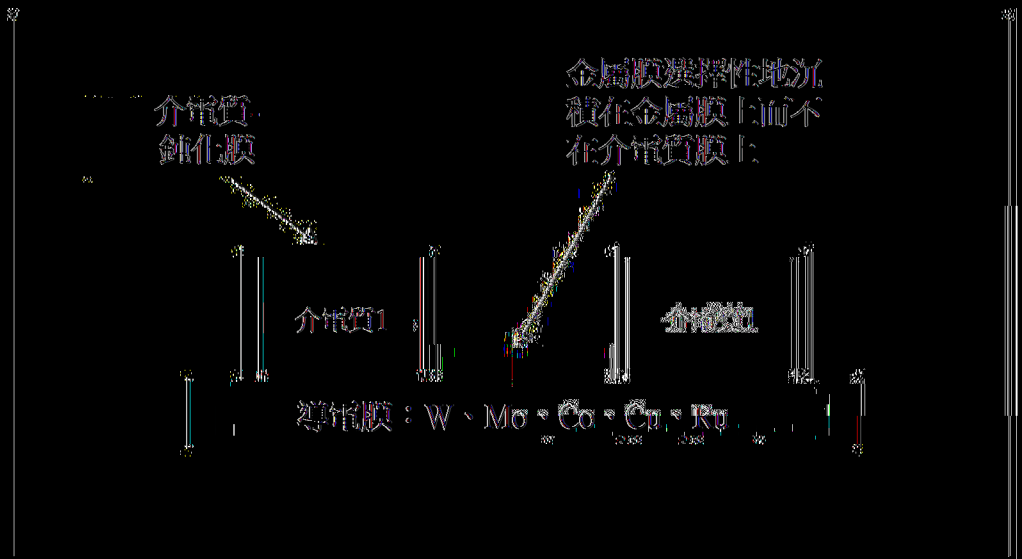
**【請求項107】**

如請求項102之方法，其中該步驟b進一步包括使用載氣物流將該化合物引入該反應容器中以將該化合物之蒸汽輸送至該反應容器中。

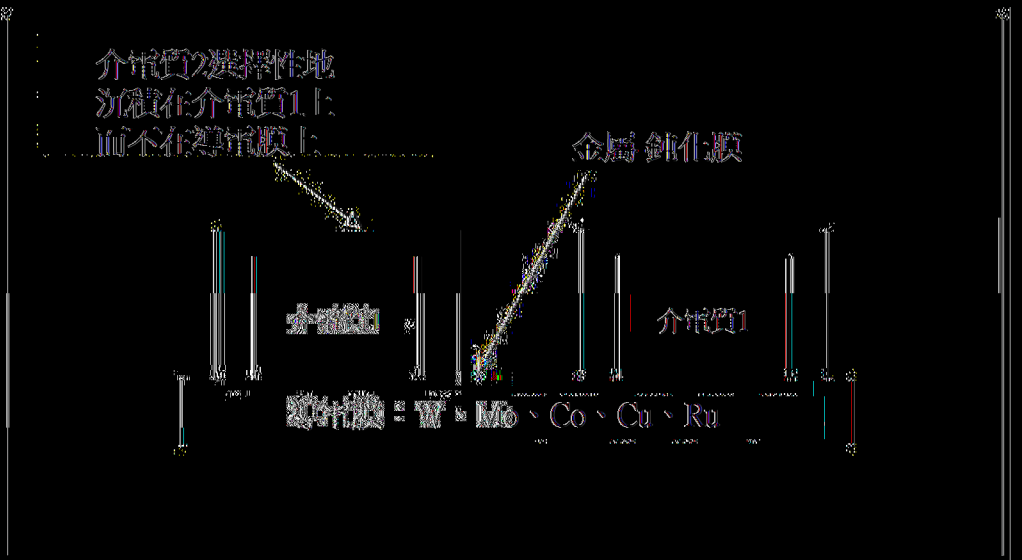
**【請求項108】**

如請求項102之方法，其中步驟b進一步包括使用包含以下中之一或多者之溶劑介質：甲苯、均三甲苯、異丙苯、4-異丙基甲苯、1,3-二異丙苯、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。

[(發明圖式)]



習知技術  
[(圖1)]



習知技術  
[(圖2)]

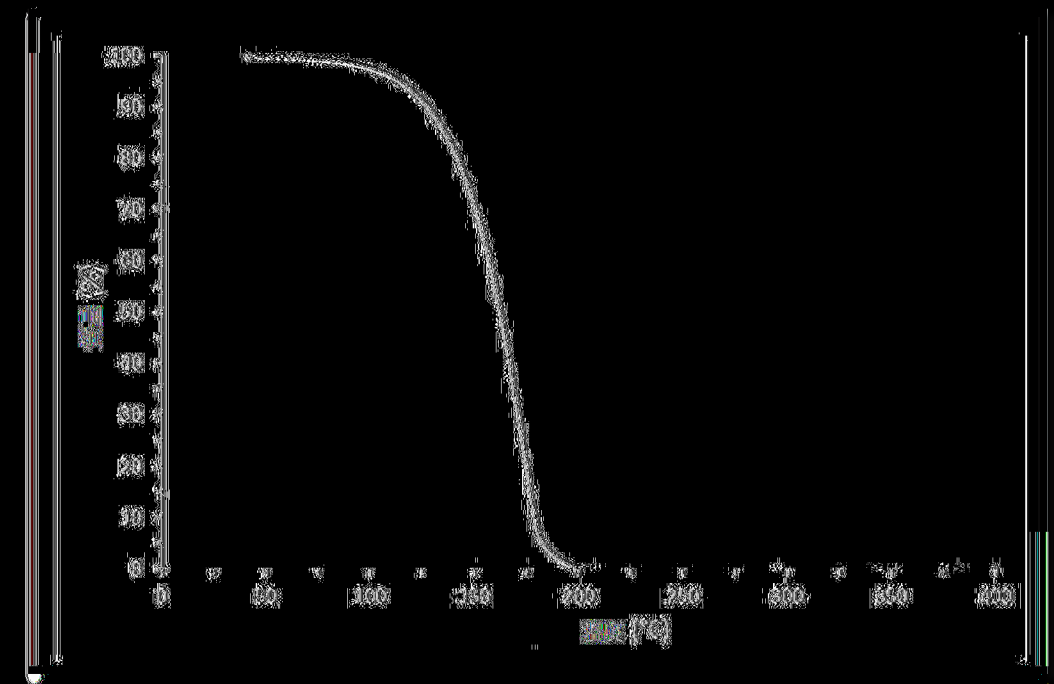


圖3

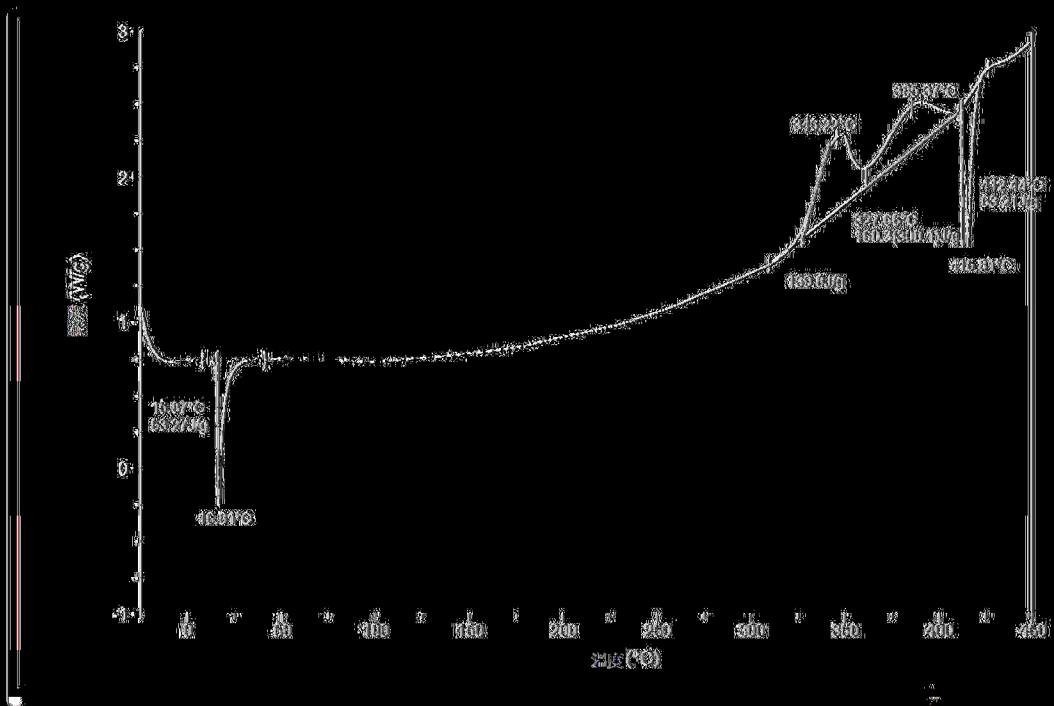


圖4

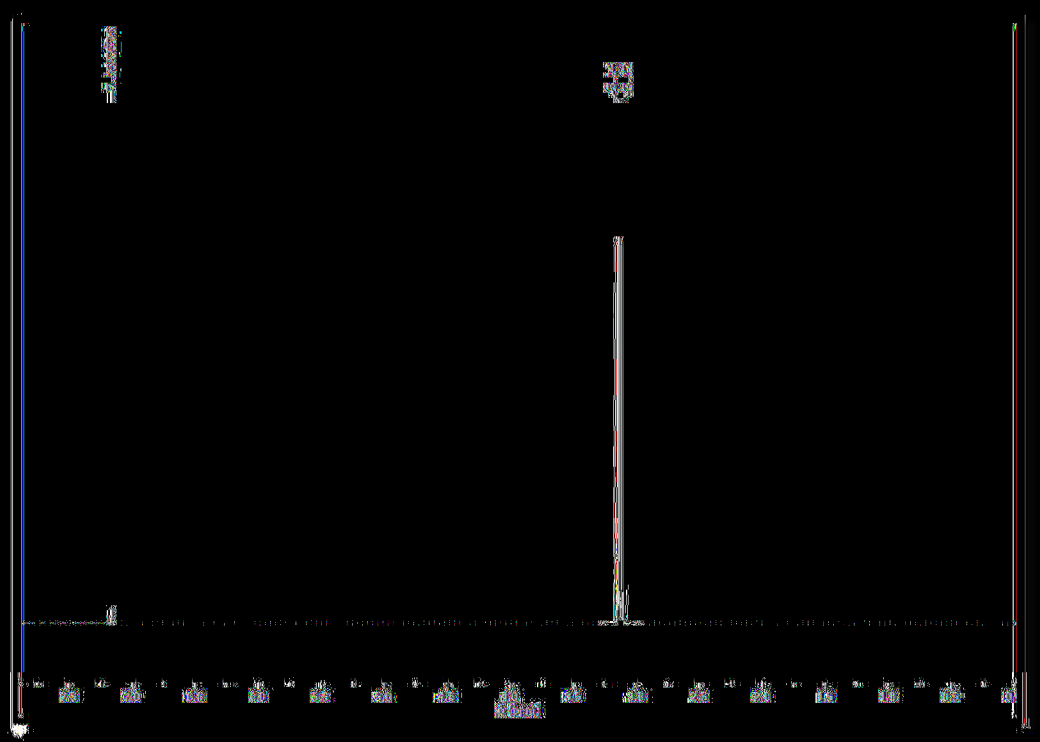


圖1

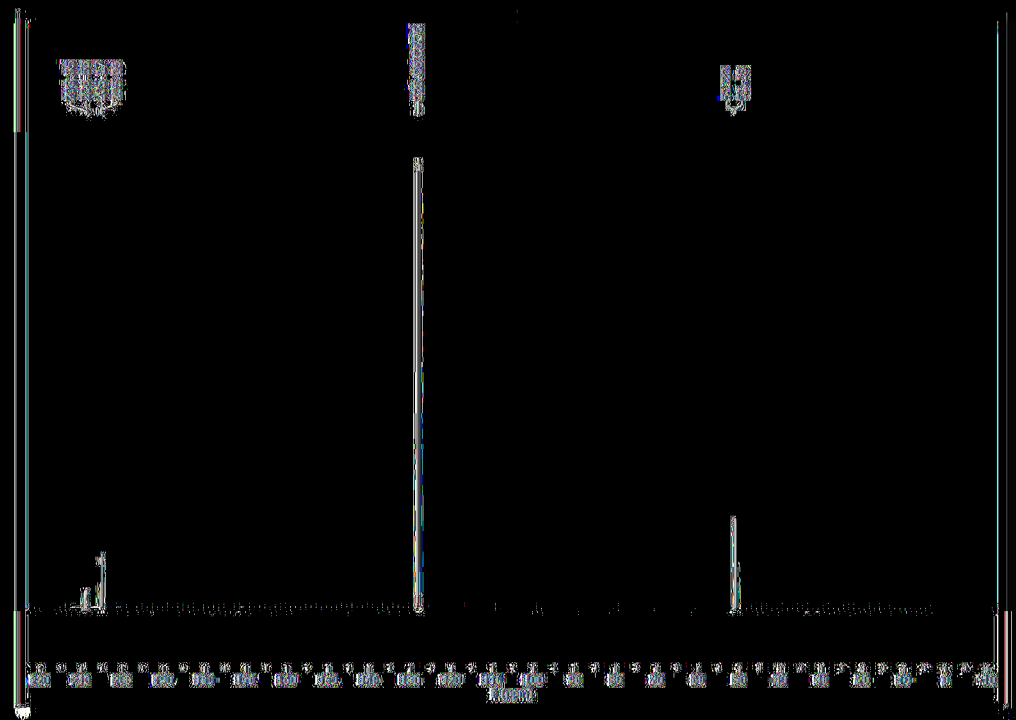
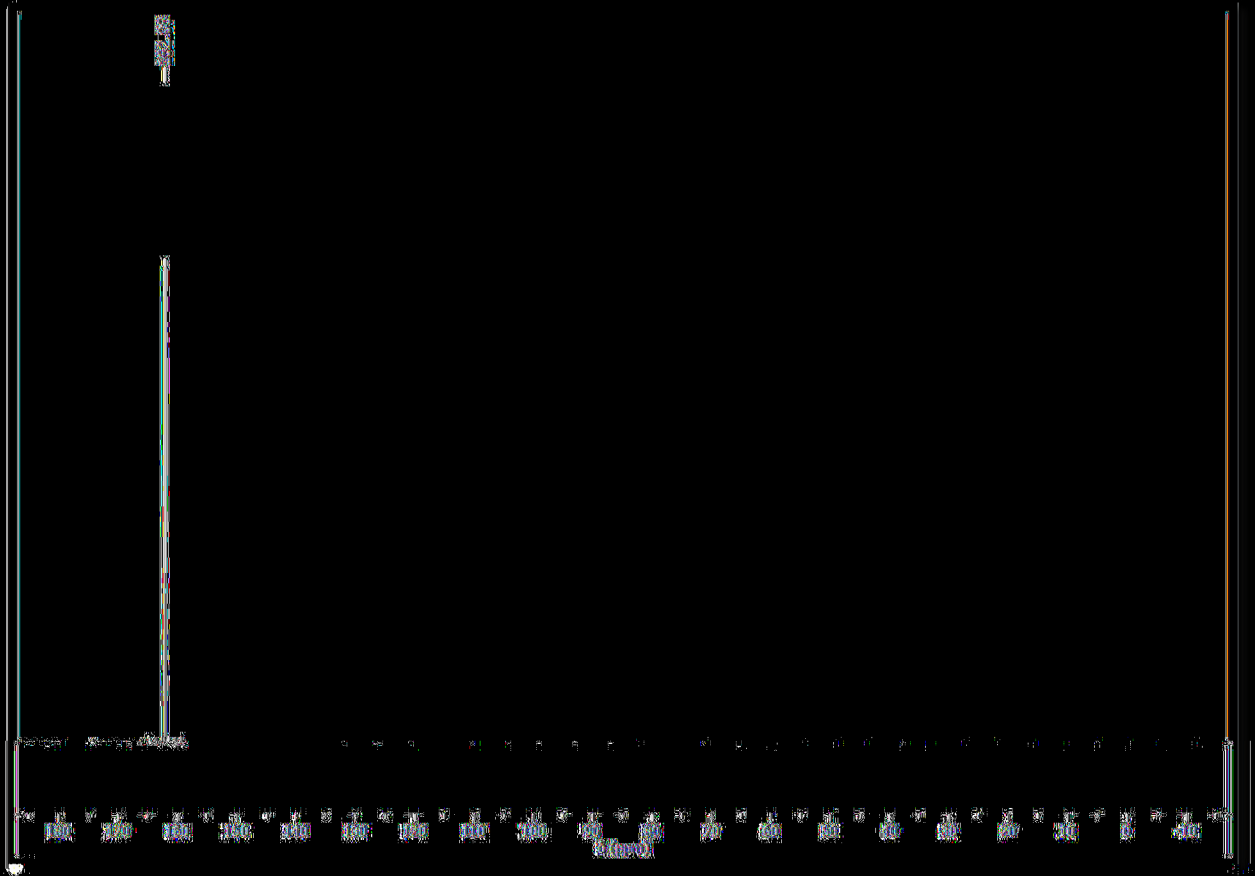


圖2



|(b)|