



(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 201311702 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101125519

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(51)Int. Cl.：

C07F13/00 (2006.01)

C07F15/00 (2006.01)

C07F15/04 (2006.01)

C07F15/06 (2006.01)

C23C16/30 (2006.01)

(30)優先權：2011/07/22 美國

61/510,857

(71)申請人：液態空氣喬治斯克勞帝方法研究開發股份有限公司(法國) L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE (FR)

法國

(72)發明人：蘭薩洛 馬特拉斯 克雷門(FR)；科羅里夫 安德烈 V KOROLEV, ANDREY V. (RU)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：12 共 70 頁

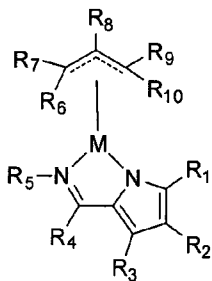
(54)名稱

雜配位(烯丙基)(吡咯-2-醛亞胺鹽(alldiminate))含金屬前驅物其合成及其氣相沈積以沈積含金屬膜

HETEROLEPTIC (ALLYL) (PYRROLES-2-ALDIMINATE) METAL-CONTAINING PRECURSORS, THEIR SYNTHESIS AND VAPOR DEPOSITION THEREOF TO DEPOSIT METAL-CONTAINING FILMS

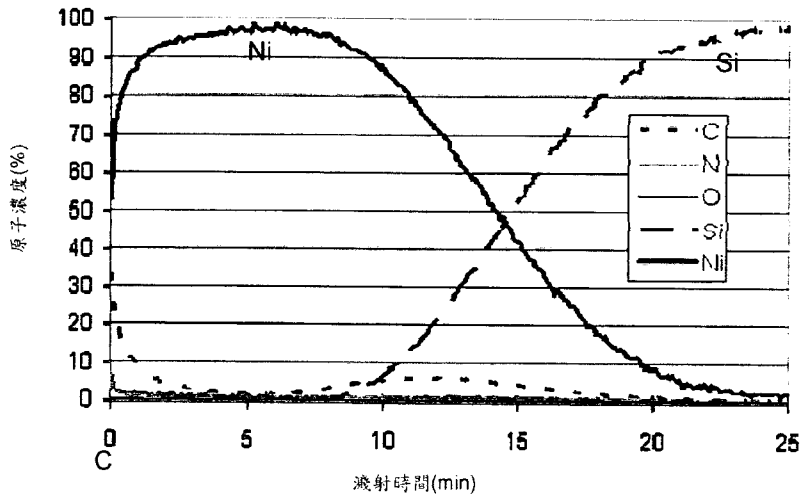
(57)摘要

本發明揭示含金屬前驅物，該等含金屬前驅物具有下式：



化合物(I)

其中：- M 為選自 Ni、Co、Mn、Pd 之金屬；以及 - R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> 及 R<sub>10</sub> 中之每一者獨立地選自：H；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基矽基(單、雙或參烷基)；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基胺基；或 C1-C4 直鏈、支鏈或環氟烷基。本發明亦揭示合成之方法及使用所揭示含金屬前驅物以經由氣相沉積方法在基材上沉積含金屬膜之方法。



在400°C下使用（烯丙基）（吡咯-2-甲醛亞胺）鎳(II)以PEALD模式生長的鎳膜之AES。



(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 201311702 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101125519

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(51)Int. Cl. : C07F13/00 (2006.01)

C07F15/00 (2006.01)

C07F15/04 (2006.01)

C07F15/06 (2006.01)

C23C16/30 (2006.01)

(30)優先權：2011/07/22 美國

61/510,857

(71)申請人：液態空氣喬治斯克勞帝方法研究開發股份有限公司(法國) L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE (FR)

法國

(72)發明人：蘭薩洛 馬特拉斯 克雷門(FR)；科羅里夫 安德烈 V KOROLEV, ANDREY V. (RU)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：12 共 70 頁

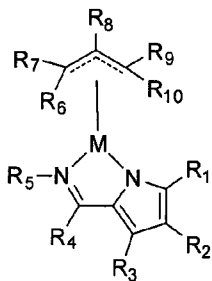
(54)名稱

雜配位(烯丙基)(吡咯-2-醛亞胺鹽(alldiminate))含金屬前驅物其合成及其氣相沈積以沈積含金屬膜

HETEROLEPTIC (ALLYL) (PYRROLES-2-ALDIMINATE) METAL-CONTAINING PRECURSORS, THEIR SYNTHESIS AND VAPOR DEPOSITION THEREOF TO DEPOSIT METAL-CONTAINING FILMS

(57)摘要

本發明揭示含金屬前驅物，該等含金屬前驅物具有下式：



化合物(I)

其中：- M 為選自 Ni、Co、Mn、Pd 之金屬；以及 - R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> 及 R<sub>10</sub> 中之每一者獨立地選自：H；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基矽基(單、雙或參烷基)；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基胺基；或 C1-C4 直鏈、支鏈或環氟烷基。本發明亦揭示合成之方法及使用所揭示含金屬前驅物以經由氣相沉積方法在基材上沉積含金屬膜之方法。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 101125519

C07F 13/00 (2006.01)  
15/00 (2006.01)

※申請日：

101. 7. 16

※IPC 分類：

15/04 (2006.01)

15/06 (2006.01)

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C23C16/30

雜配位 (烯丙基) (吡咯-2-醛亞胺鹽 (aldiminate)) 含  
金屬前驅物其合成及其氣相沈積以沈積含金屬膜

HETEROLEPTIC

(ALLYL)(PYRROLES-2-ALDIMINATE)

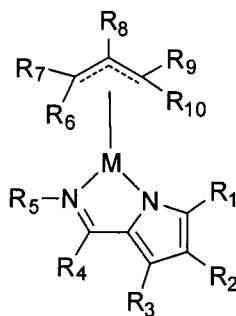
METAL-CONTAINING PRECURSORS, THEIR

SYNTHESIS AND VAPOR DEPOSITION THEREOF TO

DEPOSIT METAL-CONTAINING FILMS

二、中文發明摘要：

本發明揭示含金屬前驅物，該等含金屬前驅物具有下  
式：



化合物 (I)

其中：

- M 為選自 Ni、Co、Mn、Pd 之金屬；以及

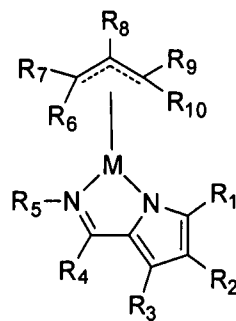
- R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> 及 R<sub>10</sub> 中之每

一者獨立地選自：H；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基矽基（單、雙或參烷基）；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基胺基；或 C1-C4 直鏈、支鏈或環氟烷基。

本發明亦揭示合成之方法及使用所揭示含金屬前驅物以經由氣相沉積方法在基材上沉積含金屬膜之方法。

### 三、英文發明摘要：

Disclosed are metal-containing precursors having the formula



Compound (I)

wherein:

- M is a metal selected from Ni, Co, Mn, Pd; and
- each of R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, and R<sub>10</sub> are independently selected from H; a C1-C4 linear, branched, or cyclic alkyl group; a C1-C4 linear, branched, or cyclic alkylsilyl group (mono, bis, or tris alkyl); a C1-C4 linear, branched, or cyclic alkylamino group; or a C1-C4 linear, branched, or cyclic fluoroalkyl group.

Also disclosed are methods of synthesizing and using

the disclosed metal-containing precursors to deposit metal-containing films on a substrate via a vapor deposition process.

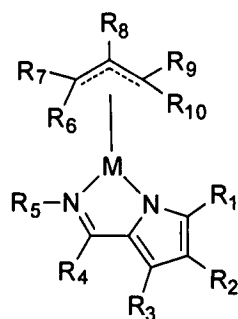
## 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 12。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

## 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



化合物(I)

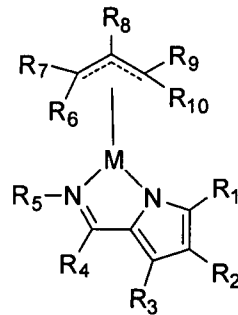
## 六、發明說明：

### 【相關申請案之交互參照】

本申請案主張在 2011 年 7 月 22 日提出申請的美國臨時申請案第 61/510,857 號之優先權，該美國臨時申請案之整個內容以引用之方式併入本文。

### 【發明所屬之技術領域】

本發明揭示含金屬前驅物，該等含金屬前驅物具有下式：



化合物 (I)

其中：

- M 為選自 Ni、Co、Mn、Pd 之金屬；以及
- R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9 及 R10 中之每一者獨立地選自：H；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基矽基（單、雙或參烷基）；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基胺基；或 C1-C4 直鏈、支鏈或環氟代烷基。

本發明亦揭示合成之方法及使用所揭示含金屬前驅物以經由氣相沉積方法在基材上沉積含金屬膜之方法。

### 【先前技術】

在製造電晶體期間，矽化物層可用以改良多晶矽之電導率。例如，矽化鎳及矽化鈷 (NiSi、CoSi<sub>2</sub>) 可用作電晶體

之源極及汲極中之觸點，以改良電導率。形成金屬矽化物之方法開始為在多晶矽上沉積較薄過渡金屬層（例如，鎳）。金屬及多晶矽之部分隨後一起成為合金，以形成金屬矽化物層。

化學氣相沉積(CVD)及原子層沉積(ALD)為用以控制原子尺度沉積及產生極薄塗層之主要氣相化學方法。在典型的CVD方法中，晶圓曝露於一或更多揮發性前驅物，該一或更多揮發性前驅物在基材表面上反應及/或分解，以產生所要沉積。ALD方法係基於交替應用（由惰性氣體淨化分隔）的金屬前驅物之依序且飽和的表面反應。

為在晶圓上取得高純度、較薄、高效能的固體材料，含金屬前驅物需要具有高純度、高熱穩定性及高揮發性。此外，含金屬前驅物應快速地且以可再現速率在通常液體前驅物滿足但固體前驅物不滿足的條件下氣化（參見 R.G. Gordon 等人，FutureFab International, 2005, 18, 126-128）。

可用金屬前驅物（鎳、鈷、錳、鈮）具有不良揮發性或者低熱穩定性的問題，此不良揮發性或者低熱穩定性問題導致在沉積方法期間碳滲入膜中。諸如乙二肟基（M. Becht 等人，J. Phys. IV (1995) C5-465）、 $\beta$ -二酮（T. Maruyama、T. Tago，J. Mater. Sci. 28 (1993) 5345)或環戊二烯基鎳（L. Brissonneau、C. Vahlas，Chem. Vap. Deposit. 5 (1999) 135, 143；J.-K. Kang、S.-W. Rhee，J. Mater. Res. 15 (2000) 1828)之若干Ni前驅物用於沉積方法。該等Ni前驅物全部在150°C以下為固體，且Ni前驅物的揮發性非常低。

需要高沉積溫度以用彼等前驅物獲取鎳膜。高沉積溫度使得有機配位體分解，從而導致殘余碳增加，殘余碳增加通常增加所沉積 Ni 膜之電阻率。

現在文獻（參見 R.G. Gordon 等人，*Inorg. Chem.* 2003，42，7951-7958；R.G. Gordon *Chem. Mater.* 2010 22，3060-3066）中較佳地描述脛過渡金屬鹽前驅物。該等脛過渡金屬鹽前驅物已用於藉由 CVD 沉積 Ni。儘管彼等前驅物具有揮發性，但彼等前驅物通常為具有高熔點 ( $>70^{\circ}\text{C}$ ) 的固體且可具有熱不穩定性的問題（例如，鎳），此為 ALD 方法之缺陷。另一方面，已知雙環戊二烯基前驅物為液體或低熔點固體且取決於環戊二烯基上之取代而仍具揮發性。例如， $\text{Ni}(\text{Me-Cp})_2$ ：固體  $\text{mp}=34-36^{\circ}\text{C}$ ， $\text{Ni}(\text{Et-Cp})_2$ ：液體， $\text{Ni}(\text{iPr-Cp})_2$ ：液體。然而，例如雙環戊二烯基前驅物仍與鎳具有熱穩定性的問題。或者（烯丙基）（環戊二烯基）鎳前驅物用於沉積鎳膜。然而，膜含有較高含量之碳。（T. Kada，*Journal of Crystal Growth* 275 (2005) e1115-e1119）。

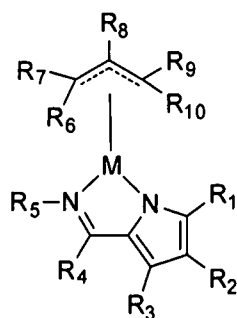
含有烯丙基配位體之雜配位金屬前驅物在文獻中相對較少。可根據 *J. Organomet. Chem.* 2009, 694, 667 製備烯丙基二酮亞胺鎳及烯丙基二酮亞胺鈹。藉由將二酮亞胺之鋰鹽與烯丙基氯化鎳或烯丙基氯化鈹二聚物在低溫下反應來獲取化合物。然而，二酮亞胺鹽上之取代基為芳族，此狀況由於所得低揮發性而不便於 ALD/CVD 應用。亦可根據 *Dalton Trans.*，2003，4431-4436；*J. Organomet. Chem.* 693 (2008) 3902-3906；WO9830609 (A1) 製備（烯丙基）（吡

咯-2-醛亞胺) 鎳前驅物。亦藉由將吡咯-2-醛亞胺鋰鹽與烯丙基氯化鎳二聚物反應來製備前驅物。

因此，仍然需要適合於 CVD 或 ALD 方法之新的含過渡金屬前驅物。此等應用之含金屬前驅物之理想性質為：i) 液體形式或低熔點固體；ii) 高揮發性；iii) 足夠的熱穩定性，以避免在搬運及輸送期間分解；以及 iv) 在 CVD/ALD 方法期間適當的反應性。

### 【發明內容】

本發明揭示含金屬前驅物，該等含金屬前驅物具有下式：



化合物 (I)

其中

- M 為選自由以下組成之群組的金屬：Ni、Co、Mn、及 Pd；以及

- R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9 及 R10 中之每一者獨立地選自：H；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基矽基（單、雙或參烷基）；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基胺基；或 C1-C4 直鏈、支鏈或環氟代烷基。

所揭示的前驅物可選自：

（烯丙基）（2-亞胺甲基吡咯基）鎳 (II)；

(烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳  
 (II);

(1-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)  
 鎳(II);

(2-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(2-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;  
 (2-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;  
 (2-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;  
 (2-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;  
 (2-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;  
 (2-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;  
 (2-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)

鎳(II) ;

(烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;  
 (烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;  
 (烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;  
 (烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;  
 (烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;  
 (烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;  
 (烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;  
 (烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;  
 (烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;  
 (烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷

(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;  
 (1-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;  
 (1-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;  
 (1-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;  
 (1-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)

鈷(II);

(2-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)

鈷(II);

(烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基) 錳  
(II);

(1-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(1-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(1-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(1-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(1-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(1-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(1-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(1-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(1-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(1-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)  
錳(II);

(2-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(2-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(2-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(2-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(2-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(2-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(2-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(2-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(2-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(2-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II) ;

(烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II) ;

- (2-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鈮(II)；
- (2-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鈮(II)；
- (2-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鈮(II)；
- (2-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鈮(II)；
- (2-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鈮(II)；
- (2-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鈮(II)；
- (2-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鈮(II)；
- (2-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鈮(II)；
- (2-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鈮(II)；

或

(2-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基) 鈮(II)。

較佳地，含金屬前驅物為(2-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II)或(烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II)。

本發明亦揭示用於在基材上沈積含金屬膜之方法。將上文所揭示的含金屬前驅物中之一或更多者引入至反應器中，該反應器中設置有至少一個基材。含金屬前驅物之至少部分沈積至至少一個基材上，以形成含金屬膜。所揭示的方法可進一步包括以下方面中之一或更多方面：

- 將至少一種反應物引入至反應器中；
- 該反應物選自由以下組成之群組： $H_2$ 、 $NH_3$ 、 $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $Si_3H_8$ 、 $SiH_2Me_2$ 、 $SiH_2Et_2$ 、 $N(SiH_3)_3$ 、其氫自由基；及其混合物；

- 該反應物選自由以下組成之群組： $O_2$ 、 $O_3$ 、 $H_2O$ 、 $NO$ 、 $N_2O$ 、其氧自由基；及其混合物；
- 將含金屬前驅物及反應物實質上同時引入至反應器中，且該反應器經配置用於化學氣相沉積；
- 該反應器經配置用於電漿增強化學氣相沉積；
- 將含金屬前驅物及反應物依序地引入至腔室中，且該反應器經配置用於原子層沉積；以及
- 該反應器經配置用於電漿增強原子層沉積。

### 記法及命名法

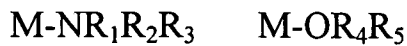
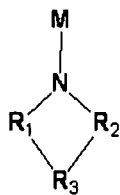
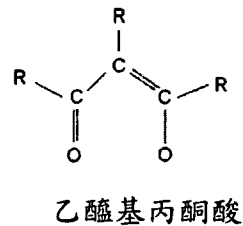
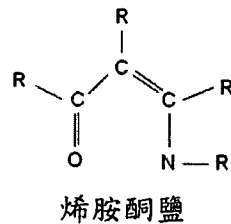
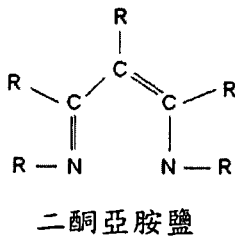
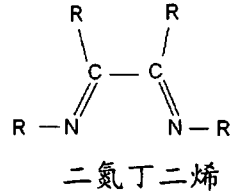
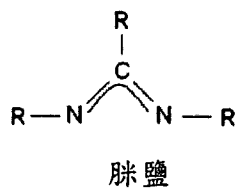
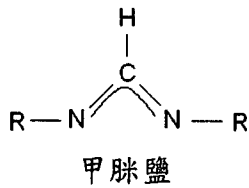
在以下描述及申請專利範圍各處使用某些縮寫、符號及術語，且該等縮寫、符號及術語包括：術語“烷基”是指互斥地含有碳原子及氫原子之飽和官能基。此外，術語“烷基”是指直鏈、支鏈或環烷基。直鏈烷基之實例包括（但不限於）甲基、乙基、丙基、丁基等。支鏈烷基之實例包括（但不限於）第三丁基。環烷基之實例包括（但不限於）環丙基、環戊基、環己基等。

如本文所使用的，縮寫“Me”是指甲基；縮寫“Et”是指乙基；縮寫“Pr”是指丙基；縮寫“iPr”是指異丙基；縮寫“Bu”是指丁基；縮寫“tBu”是指第三丁基；縮寫“sBu”是指第二丁基；縮寫“acac”是指乙醯丙酮基/乙醯基丙酮酸鹽（乙醯丙酮基為配位體，且乙醯基丙酮酸鹽為分子），其中乙醯基丙酮酸鹽說明於下文；縮寫“tmhd”是指 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮基；縮寫“od”是指 2,4-辛二酮基；縮寫“mhd”是指 2-甲基-3,5-己二酮基；縮寫

“tmod”是指 2,2,6,6-四甲基-3,5-辛二酮基；縮寫“ibpm”是指 2,2,6-三甲基-3,5-庚二酮基；縮寫“hfac”是指六氟乙醯丙酮基；縮寫“tfac”是指三氟乙醯丙酮基；縮寫“Cp”是指環戊二烯基；縮寫“Cp\*”是指五甲基環戊二烯基；縮寫“op”是指（開環）戊二烯基；縮寫“cod”是指環辛二烯；縮寫“dkti”是指二酮亞胺鹽/二酮亞胺（配位體/分子），其中二酮亞胺鹽說明於下文（其中  $R^1$  為連接至以下結構中 dkti 配位體之頂點處的 C 之 R 配位體，每一  $R^2$  獨立地為連接至 dkti 鏈中的 C 之 R 配位體，且每一  $R^3$  獨立地為連接至 N 之 R 配位體；例如， $\text{HC}(\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Me}))_2$ ）；縮寫“emk”是指烯胺酮鹽/烯胺酮（配位體/分子），其中烯胺酮鹽說明於下文（其中每一 R 獨立地選自 H 及 C1-C6 直鏈、支鏈或環烷基或芳基）（emk 有時亦稱為酮亞胺鹽/酮亞胺）；縮寫“amd”是指說明於下文的脘鹽（其中  $R^1$  為連接至以下結構中的 C 之 R 配位體，且每一  $R^2$  獨立地為連接至每一 N 之 R 配位體；例如， $\text{MeC}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ ）；縮寫“formd”是指圖示於下文的甲脘鹽；縮寫“dab”是指圖示於下文的二氮丁二烯（其中每一 R 獨立地選自 H 及 C1-C6 直鏈、支鏈或環烷基或芳基）。

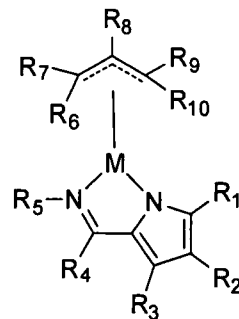
為更好地理解，下文表示此等配位體中一些配位體之一般結構。此等一般結構可進一步由取代基取代，其中每一 R 獨立地選自：H；C1-C6 直鏈、支鏈或環烷基或芳基；諸如  $\text{NR}_1\text{R}_2$  或  $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$  之胺基取代基，其中  $\text{MNR}_1\text{R}_2\text{R}_3$  說明於下文，其中每一  $R_1$ 、 $R_2$  及  $R_3$  獨立地選自 H 及 C1-C6

直鏈、支鏈、或環烷基或芳基；以及諸如 OR 或  $OR_4R_5$  之烷氧基取代基，其中  $MOR_4R_5$  圖示於下文，其中每一 R、 $R_4$  及  $R_5$  獨立地選自 H 及 C1-C6 直鏈、支鏈、或環烷基或芳基。



### 【實施方式】

本發明揭示含金屬前驅物，該等含金屬前驅物具有下式：



化合物 (I)

其中

- M 為選自由以下組成之群組的金屬：Ni、Co、Mn 及

Pd，較佳地選自 Ni、Mn 及 Pd，更佳地選自 Ni 或 Pd，且 M 最佳地為 Ni；以及

- R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> 及 R<sub>10</sub> 中之每一者獨立地選自：H；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基矽基（單、雙或參烷基）；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基胺基；或 C1-C4 直鏈、支鏈或環氟代烷基（其中取代基中的一些或全部為 F，亦即，部分地或完全地氟化）；R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> 及 R<sub>10</sub> 中之每一者較佳地選自 H 或 C1-C4 直鏈或支鏈烷基。

申請者認為，烯丙基配位體促進揮發性，且吡咯-2-醛亞胺鹽促進熱穩定性。結果，所揭示的含金屬前驅物可具有以下性質：i) 液體形式或低熔點固體；ii) 高揮發性；iii) 足夠的熱穩定性，以避免在搬運及輸送期間分解；以及 iv) 在 CVD/ALD 方法期間適當的反應性。

適合的含金屬前驅物包括（每一前驅物之化學結構藉由相關聯參考字母說明於下文）：

- A：（烯丙基）（2-亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- B：（烯丙基）（2-甲基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- C：（烯丙基）（2-乙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- D：（烯丙基）（2-異丙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- E：（烯丙基）（2-正丙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- F：（烯丙基）（2-正丁基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- G：（烯丙基）（2-第二丁基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- H：（烯丙基）（2-異丁基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)

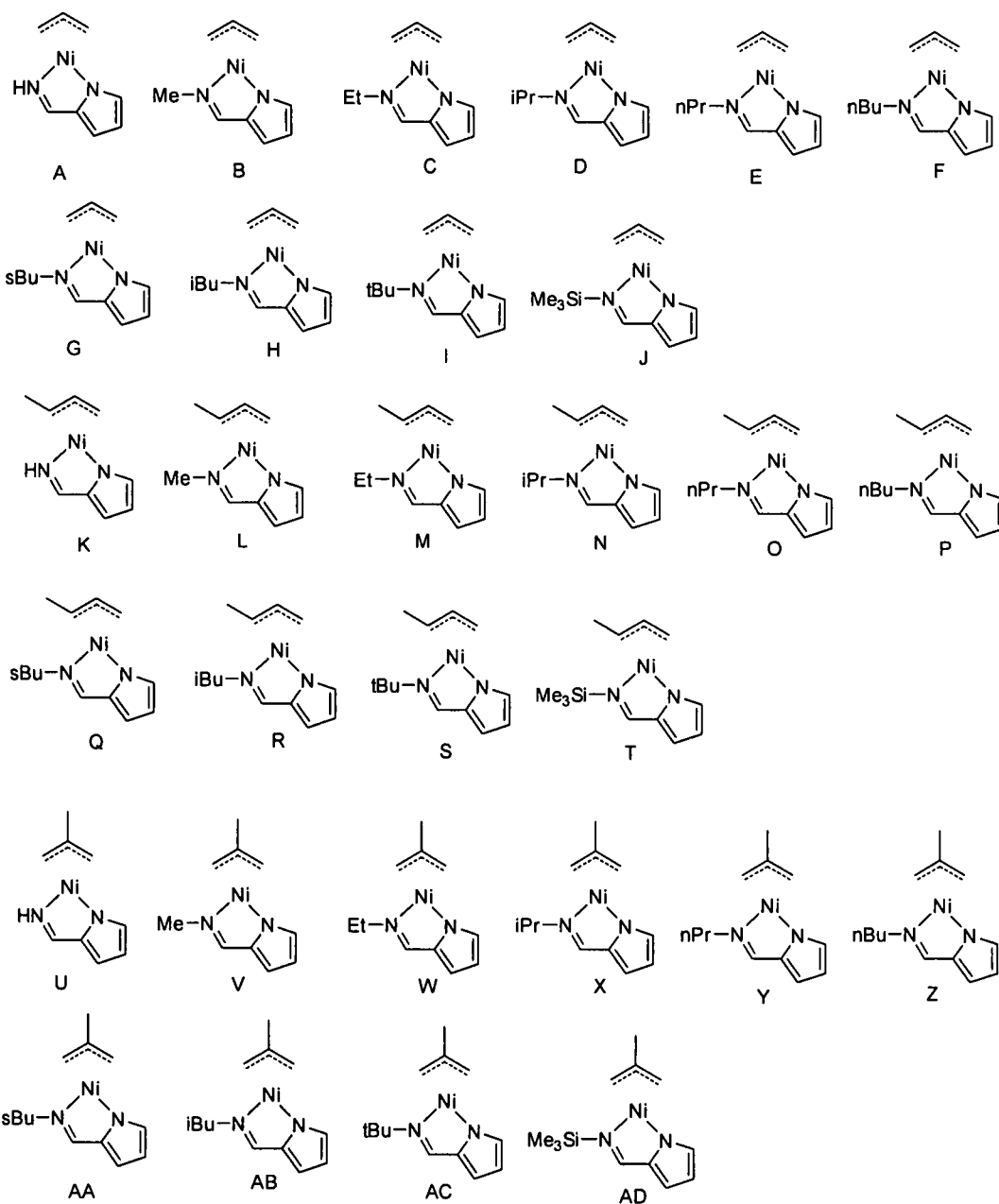
- I：（烯丙基）（2-第三丁基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- J：（烯丙基）（2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- K：（1-甲烯丙基）（2-亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- L：（1-甲烯丙基）（2-甲基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- M：（1-甲烯丙基）（2-乙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- N：（1-甲烯丙基）（2-異丙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- O：（1-甲烯丙基）（2-正丙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- P：（1-甲烯丙基）（2-正丁基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- Q：（1-甲烯丙基）（2-第二丁基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- R：（1-甲烯丙基）（2-異丁基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- S：（1-甲烯丙基）（2-第三丁基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- T：（1-甲烯丙基）（2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- U：（2-甲烯丙基）（2-亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- V：（2-甲烯丙基）（2-甲基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- W：（2-甲烯丙基）（2-乙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- X：（2-甲烯丙基）（2-異丙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- Y：（2-甲烯丙基）（2-正丙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- Z：（2-甲烯丙基）（2-正丁基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)
- AA：（2-甲烯丙基）（2-第二丁基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)

AB: (2-甲烯丙基)(2-異丁基亞胺甲基吡咯基)鎳(II)

AC: (2-甲烯丙基)(2-第三丁基亞胺甲基吡咯基)

鎳(II)

AD: (2-甲烯丙基)(2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)鎳(II)



AE: (烯丙基)(2-亞胺甲基吡咯基)鈷(II)

AF: (烯丙基)(2-甲基亞胺甲基吡咯基)鈷(II)

AG：（烯丙基）（2-乙基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)  
AH：（烯丙基）（2-異丙基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)  
AI：（烯丙基）（2-正丙基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)  
AJ：（烯丙基）（2-正丁基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)  
AK：（烯丙基）（2-第二丁基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)  
AL：（烯丙基）（2-異丁基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)  
AM：（烯丙基）（2-第三丁基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)  
AN：（烯丙基）（2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)

AO：（1-甲烯丙基）（2-亞胺甲基吡咯基）鈷(II)  
AP：（1-甲烯丙基）（2-甲基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)  
AQ：（1-甲烯丙基）（2-乙基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)  
AR：（1-甲烯丙基）（2-異丙基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)  
AS：（1-甲烯丙基）（2-正丙基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)  
AT：（1-甲烯丙基）（2-正丁基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)  
AU：（1-甲烯丙基）（2-第二丁基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)

AV：（1-甲烯丙基）（2-異丁基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)  
AW：（1-甲烯丙基）（2-第三丁基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)

AX：（1-甲烯丙基）（2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)

AY：（2-甲烯丙基）（2-亞胺甲基吡咯基）鈷(II)

BZ：（2-甲烯丙基）（2-甲基亞胺甲基吡咯基）鈷(II)

BA：(2-甲烯丙基)(2-乙基亞胺甲基吡咯基)鈷(II)

BB：(2-甲烯丙基)(2-異丙基亞胺甲基吡咯基)鈷(II)

BC：(2-甲烯丙基)(2-正丙基亞胺甲基吡咯基)鈷(II)

BD：(2-甲烯丙基)(2-正丁基亞胺甲基吡咯基)鈷(II)

BE：(2-甲烯丙基)(2-第二丁基亞胺甲基吡咯基)鈷

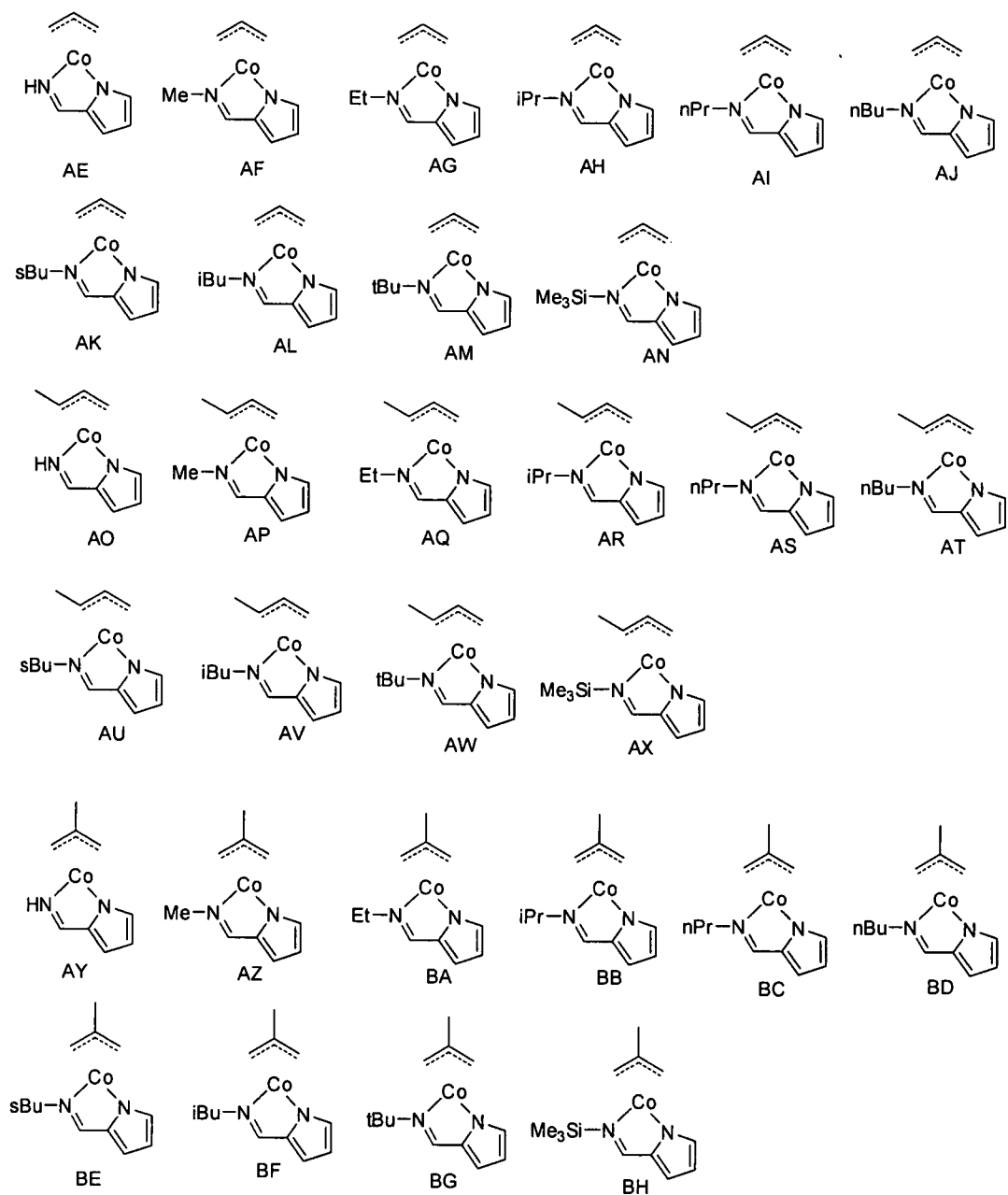
(II)

BF：(2-甲烯丙基)(2-異丁基亞胺甲基吡咯基)鈷(II)

BG：(2-甲烯丙基)(2-第三丁基亞胺甲基吡咯基)

鈷(II)

BH：(2-甲烯丙基)(2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡  
咯基)鈷(II)



BJ: (烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 錳(II)

BK: (烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 錳(II)

BL: (烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II)

BM: (烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II)

BN: (烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II)

BO: (烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II)

BP: (烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II)

BQ: (烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II)

BR：（烯丙基）（2-第三丁基亞胺甲基吡咯基）錳(II)

BS：（烯丙基）（2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基）錳(II)

BT：（1-甲烯丙基）（2-亞胺甲基吡咯基）錳(II)

BU：（1-甲烯丙基）（2-甲基亞胺甲基吡咯基）錳(II)

BV：（1-甲烯丙基）（2-乙基亞胺甲基吡咯基）錳(II)

BW：（1-甲烯丙基）（2-異丙基亞胺甲基吡咯基）錳(II)

BX：（1-甲烯丙基）（2-正丙基亞胺甲基吡咯基）錳(II)

BY：（1-甲烯丙基）（2-正丁基亞胺甲基吡咯基）錳(II)

BZ：（1-甲烯丙基）（2-第二丁基亞胺甲基吡咯基）錳(II)

CA：（1-甲烯丙基）（2-異丁基亞胺甲基吡咯基）錳(II)

CB：（1-甲烯丙基）（2-第三丁基亞胺甲基吡咯基）錳(II)

CC：（1-甲烯丙基）（2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基）錳(II)

CD：（2-甲烯丙基）（2-亞胺甲基吡咯基）錳(II)

CE：（2-甲烯丙基）（2-甲基亞胺甲基吡咯基）錳(II)

CF：（2-甲烯丙基）（2-乙基亞胺甲基吡咯基）錳(II)

CG：（2-甲烯丙基）（2-異丙基亞胺甲基吡咯基）錳(II)

CH：（2-甲烯丙基）（2-正丙基亞胺甲基吡咯基）錳(II)

CI：（2-甲烯丙基）（2-正丁基亞胺甲基吡咯基）錳(II)

CJ：（2-甲烯丙基）（2-第二丁基亞胺甲基吡咯基）錳

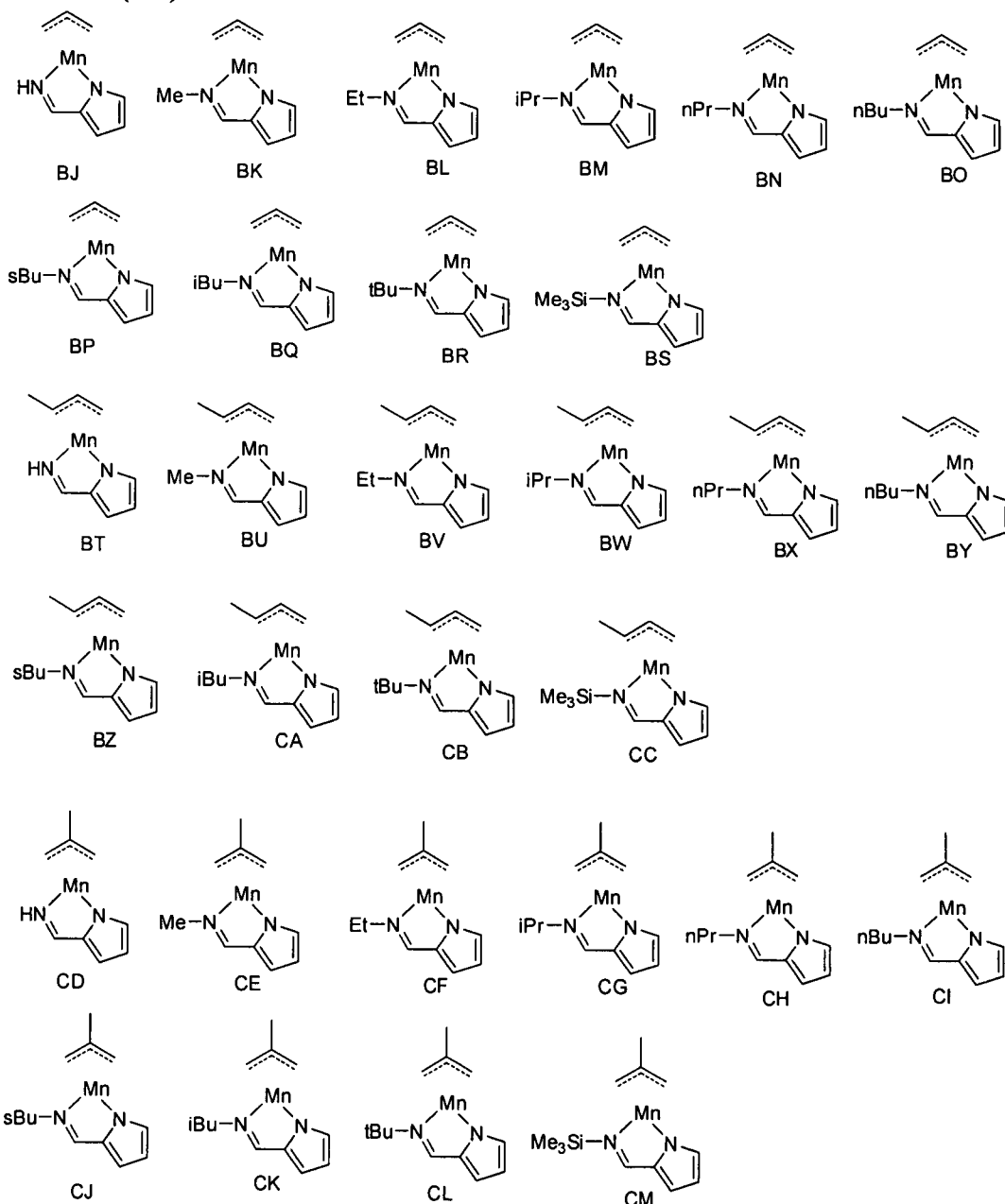
(II)

CK: (2-甲烯丙基)(2-異丁基亞胺甲基吡咯基)錳(II)

CL: (2-甲烯丙基)(2-第三丁基亞胺甲基吡咯基)錳

(II)

CM: (2-甲烯丙基)(2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)錳(II)



CN: (烯丙基)(2-亞胺甲基吡咯基)鈹(II)

CO: (烯丙基)(2-甲基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)

CP：（烯丙基）（2-乙基亞胺甲基吡咯基）鈮(II)  
 CQ：（烯丙基）（2-異丙基亞胺甲基吡咯基）鈮(II)  
 CR：（烯丙基）（2-正丙基亞胺甲基吡咯基）鈮(II)  
 CS：（烯丙基）（2-正丁基亞胺甲基吡咯基）鈮(II)  
 CT：（烯丙基）（2-第二丁基亞胺甲基吡咯基）鈮(II)  
 CU：（烯丙基）（2-異丁基亞胺甲基吡咯基）鈮(II)  
 CV：（烯丙基）（2-第三丁基亞胺甲基吡咯基）鈮(II)  
 CW：（烯丙基）（2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基）

鈮(II)

CX：（1-甲烯丙基）（2-亞胺甲基吡咯基）鈮(II)  
 CY：（1-甲烯丙基）（2-甲基亞胺甲基吡咯基）鈮(II)  
 CZ：（1-甲烯丙基）（2-乙基亞胺甲基吡咯基）鈮(II)  
 DA：（1-甲烯丙基）（2-異丙基亞胺甲基吡咯基）鈮(II)  
 DB：（1-甲烯丙基）（2-正丙基亞胺甲基吡咯基）鈮(II)  
 DC：（1-甲烯丙基）（2-正丁基亞胺甲基吡咯基）鈮(II)  
 DD：（1-甲烯丙基）（2-第二丁基亞胺甲基吡咯基）

鈮(II)

DE：（1-甲烯丙基）（2-異丁基亞胺甲基吡咯基）鈮(II)  
 DF：（1-甲烯丙基）（2-第三丁基亞胺甲基吡咯基）鈮

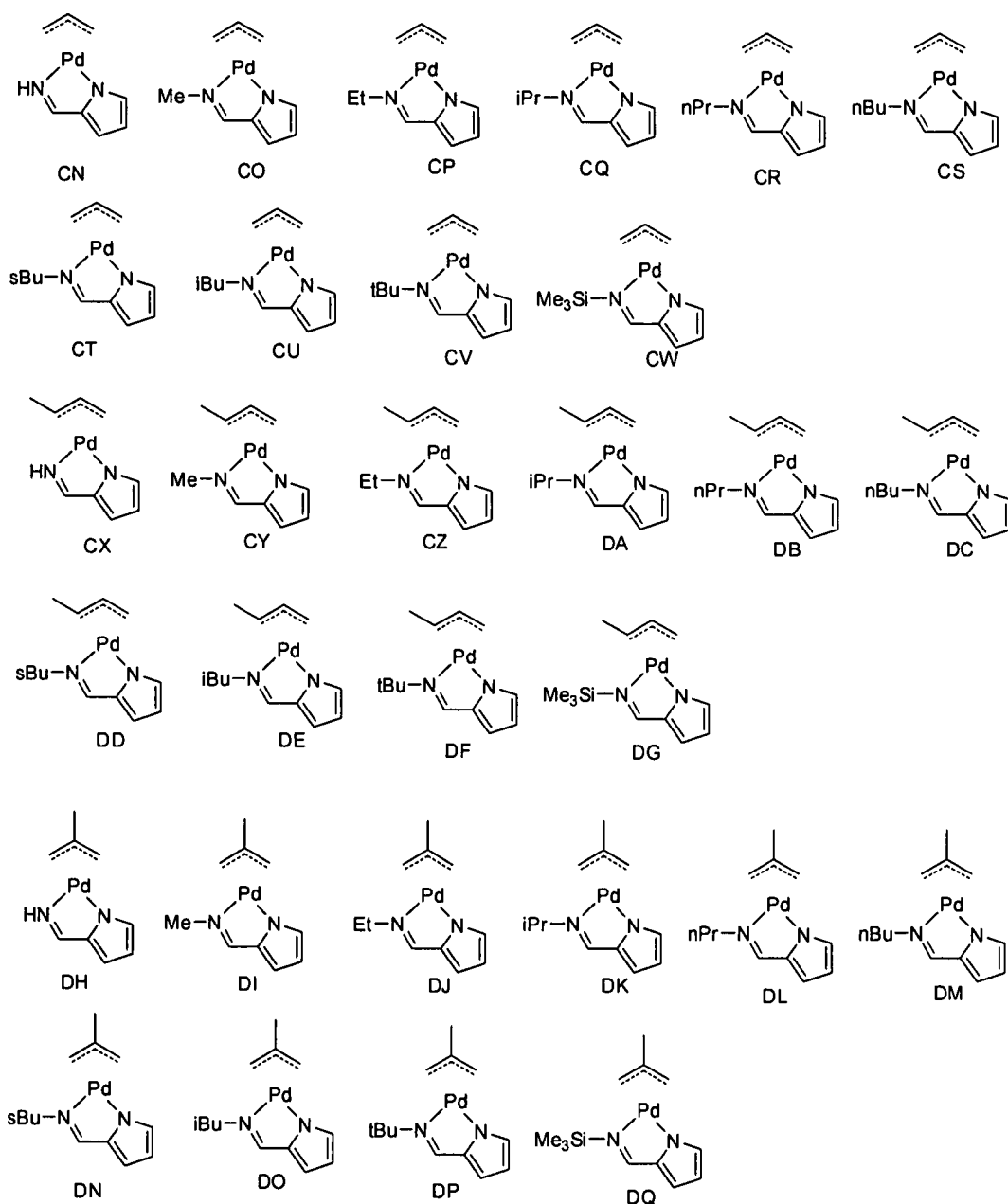
(II)

DG：（1-甲烯丙基）（2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡  
 咯基）鈮(II)

DH：（2-甲烯丙基）（2-亞胺甲基吡咯基）鈮(II)

DI：（2-甲烯丙基）（2-甲基亞胺甲基吡咯基）鈮(II)

- DJ：(2-甲烯丙基)(2-乙基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)
- DK：(2-甲烯丙基)(2-異丙基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)
- DL：(2-甲烯丙基)(2-正丙基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)
- DM：(2-甲烯丙基)(2-正丁基亞胺甲基吡咯基)鈹  
(II)
- DN：(2-甲烯丙基)(2-第二丁基亞胺甲基吡咯基)  
鈹(II)
- DO：(2-甲烯丙基)(2-異丁基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)
- DP：(2-甲烯丙基)(2-第三丁基亞胺甲基吡咯基)鈹  
(II)
- DQ：(2-甲烯丙基)(2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡  
咯基)鈹(II)



歸因於該含金屬前驅物在大氣壓熱重分析中之極佳氣化結果而留下少量最終殘留物，所以含金屬前驅物較佳地為（2-甲烯丙基）（2-異丙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)（在式 1 中， $R_1$  至  $R_4=H$ ； $R_5=iPr$ ； $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}=H$ ；以及  $R_8=Me$ ）。

可藉由在適合溶劑（諸如，THF 及己烷）中將烷基亞胺烷基吡咯基鎳與金屬烯丙基氯化物反應來合成所揭示的含金屬前驅物。在以下實例中提供含有進一步細節的一些

示例性合成法。

本發明亦揭示用於使用氣相沉積方法在基材上形成含金屬層之方法。該方法可用於製造半導體、光電、LCD-TFT或平板型元件。所揭示的含金屬前驅物可用以使用熟習該項技術者者已知的任何沉積方法沉積較薄含金屬膜。適合的沉積方法之實例包括（但不限於）習知化學氣相沉積（CVD）、電漿增強化學氣相沉積（PECVD）、低壓化學氣相沉積（LPCVD）、電漿增強化學氣相沉積（PECVD）、原子層沉積（ALD）、脈衝化學氣相沉積（PCVD）、電漿增強原子層沉積（PEALD）或上述之組合。

可以純無溶劑（neat）的形式或者與適合溶劑（諸如，乙苯、二甲苯、均三甲苯、癸烷、十二烷）摻合來供應所揭示的含金屬前驅物。所揭示的前驅物可以變化的濃度存在於溶劑中。

將純無溶劑的含金屬前驅物或經摻合含金屬前驅物中之一或更多者藉由習知機構（諸如，管及/或流量計）以蒸氣形式引入至反應器中。可藉由經由習知氣化步驟（諸如，直接氣化、蒸餾或藉由起泡作用）將純無溶劑的前驅物溶液或經摻合前驅物溶液氣化，來產生呈蒸氣形式的前驅物。可將純無溶劑的前驅物或經摻合前驅物以液態饋送至氣化器，在該氣化器中，將該純無溶劑的前驅物或經摻合前驅物在引入至反應器中之前氣化。或者，可藉由使載氣進入含有前驅物之容器中或藉由使載氣在前驅物中起泡，來將純無溶劑的前驅物或經摻合前驅物氣化。載氣可包括

(但不限於) Ar、He、N<sub>2</sub> 及上述之混合物。用載氣起泡亦可移除存在於純無溶劑的前驅物溶液或經摻合前驅物溶液中之任何溶解氧。隨後將載氣及前驅物作為蒸氣引入至反應器中。

在必要時，可將所揭示的前驅物之容器加熱至一定溫度，該溫度容許前驅物處於該前驅物之液相且具有足夠的蒸氣壓力。可將容器維持在處於(例如)近似 0°C 至近似 150°C 範圍內的溫度下。熟習該項技術者者認識到，可以已知方式調整容器之溫度，以控制氣化的前驅物之量。

反應器可為裝置內的任何外殼或腔室，在該任何外殼或腔室中，在適合使前驅物反應且形成層的條件下發生沉積方法，該反應器諸如但不限於，平行板型反應器、冷壁型反應器、熱壁型反應器、單一晶圓反應器、多晶圓反應器或其他類型之沉積系統。

通常，反應器含有一或更多基材，薄膜將沉積至該一或更多基材上。一或更多基材可為用於半導體、光電、平板或 LCD-TFT 元件製造的任何適合基材。適合的基材之實例包括(但不限於)矽基材、二氧化矽基材、氮化矽基材、氮氧化矽基材、鎢基材或上述之組合。此外，可使用包含鎢或貴金屬(例如，鉑、鈮、銻或金)之基材。基材亦可具有已自先前的製造步驟沉積於該基材上的不同材料之一或更多層。

反應器內的溫度及壓力保持在適合於 ALD 或 CVD 沉積的條件下。換言之，在將氣化的前驅物引入至腔室中之後，

腔室內的條件為使得氣化的前驅物之至少部分沉積至基材上以形成含金屬膜。例如，反應器中的壓力可按沉積參數需要保持在約 1 Pa 與約 105 Pa 之間，更佳地介於約 25 Pa 與約 103 Pa 之間。同樣地，反應器中的溫度可保持在約 100 °C 與約 500 °C 之間，較佳地介於約 150 °C 與約 350 °C 之間。

可藉由控制基材固持器之溫度或者控制反應器壁之溫度，來控制反應器之溫度。此項技術中已知用以加熱基材之裝置。將反應器壁加熱至足以以足夠生長速率獲取所要膜且使該膜具有所要物理狀態及組成之溫度。可加熱反應器壁達到的非限制示例性溫度範圍包括自近似 100 °C 至近似 500 °C。當利用電漿沉積方法時，沉積溫度之範圍可為自近似 150 °C 至近似 350 °C。或者，當執行熱方法時，沉積溫度之範圍可為自近似 200 °C 至近似 500 °C。

除所揭示的前驅物之外，亦可將反應物引入至反應器中。反應物可為諸如  $O_2$ 、 $O_3$ 、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$  之氧化氣體，諸如  $O^\circ$  或  $OH^\circ$  之含氧自由基， $NO$ 、 $NO_2$ 、羧酸、甲酸、乙酸、丙酸及其混合物。較佳地，氧化氣體選自由以下組成之群組： $O_2$ 、 $O_3$ 、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 、諸如  $O^\circ$  或  $OH^\circ$  之含氧自由基，及其混合物。或者，反應物可為還原氣體，諸如， $H_2$ 、 $NH_3$ 、 $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $Si_3H_8$ 、 $(CH_3)_2SiH_2$ 、 $(C_2H_5)_2SiH_2$ 、 $(CH_3)SiH_3$ 、 $(C_2H_5)SiH_3$ 、苯基矽烷、 $N_2H_4$ 、 $N(SiH_3)_3$ 、 $N(CH_3)H_2$ 、 $N(C_2H_5)H_2$ 、 $N(CH_3)_2H$ 、 $N(C_2H_5)_2H$ 、 $N(CH_3)_3$ 、 $N(C_2H_5)_3$ 、 $(SiMe_3)_2NH$ 、 $(CH_3)HNNH_2$ 、 $(CH_3)_2NNH_2$ 、苯肼、含 N 分子、 $B_2H_6$ 、9-硼雙環[3,3,1]壬烷、二氫苯并咪喃、吡啶、三甲

基鋁、二甲基鋅、二乙基鋅、其自由基物種及其混合物中的一者。較佳地，還原氣體為  $H_2$ 、 $NH_3$ 、 $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $Si_3H_8$ 、 $SiH_2Me_2$ 、 $SiH_2Et_2$ 、 $N(SiH_3)_3$ 、其氫自由基或其混合物。

可藉由電漿處理反應物，以將反應物分解成該反應物之自由基形式。當用電漿處理時亦可利用  $N_2$  作為還原氣體。例如，可以範圍為自約 50 W 至約 500 W 之功率產生電漿，該功率範圍較佳地自約 100 W 至約 200 W。電漿可產生或存在於反應器本身內。或者，電漿通常可處於自反應器移除的位置處，例如，在位於遠端的電漿系統中。熟習該項技術者將認識到適合於此電漿處理之方法及設備。

腔室內的氣相沉積條件允許所揭示的前驅物及反應物反應且在基材上形成含金屬膜。在一些具體態樣中，申請者認為用電漿處理反應物可為反應物提供與所揭示的前驅物反應所需要之能量。

取決於希望沉積的膜之類型，可將第二前驅物引入至反應器中。第二前驅物包含另一金屬源，諸如，銅、鍺、錳、鈉、鈦、鈹、鈷、鎳、鉛、鈮、鎂、鋁、鏷或此等金屬之混合物。當利用第二含金屬前驅物時，在基材上沉積的所得膜可含有至少兩個不同金屬類型。

可將含金屬前驅物及反應物同時地（化學氣相沉積）、依序地（原子層沉積）或者以上述兩種方式之不同組合引入至反應器中。可在引入前驅物與引入反應物之間用惰性氣體淨化反應器。或者，可將反應物及前驅物混合在一起，以形成反應物/前驅物混合物，且隨後將反應物及前驅物以

混合物形式引入至反應器。另一實例為連續地引入反應物及藉由脈衝（脈衝化學氣相沉積）引入至少一種含金屬前驅物。

可將氣化的前驅物及反應物用脈衝依序地或同時地輸送（例如，脈衝 CVD）至反應器中。前驅物之每一脈衝可持續一定時段，該時段範圍為自約 0.01 秒至約 10 秒、或者自約 0.3 秒至約 3 秒、或者自約 0.5 秒至約 2 秒。在另一具體態樣中，亦可將反應物用脈衝輸送至反應器中。在此等具體態樣中，每一氣體之脈衝可持續一定時段，該時段範圍為自約 0.01 秒至約 10 秒、或者自約 0.3 秒至約 3 秒、或者自約 0.5 秒至約 2 秒。

取決於特定方法參數，沉積可持續達變化之時間長度。通常，可允許沉積繼續進行長達產生具有必要性質的膜所需要或必要的時間。取決於特定沉積方法，典型的膜厚度可自數埃至數百微米變化。亦可執行沉積方法多達獲取所要膜必要之次數。

在一個非限制示例性 CVD 型方法中，將所揭示的含金屬前驅物及反應物之氣相同時引入至反應器中。兩者反應以形成所得含金屬薄膜。當用電漿處理此示例性 CVD 方法中之反應物時，示例性 CVD 方法變成示例性 PECVD 方法。可在引入至腔室中之前或之後用電漿處理反應物。

在一個非限制示例性 ALD 型方法中，將所揭示的含金屬前驅物之氣相引入至反應器中，在該反應器中，所揭示的含金屬前驅物之氣相與適合的基材接觸。隨後可藉由淨

化反應器及/或抽空反應器自反應器移除過量的前驅物。將還原氣體（例如， $H_2$ ）引入至反應器中，在該反應器中，該還原氣體與所吸收的前驅物以自限性方式反應。藉由淨化反應器及/或抽空反應器自反應器移除任何過量的還原氣體。若所要膜為金屬膜，則此兩步驟方法可提供所要膜厚度或可被重複直至已獲取具有必要厚度的膜為止。

或者，若所要膜為雙金屬膜，則可在以上兩步驟方法之後將第二含金屬前驅物之蒸氣引入至反應器中。將基於正在沉積的雙金屬膜之本質來選擇第二含金屬前驅物。在引入至反應器中之後，使第二含金屬前驅物與基材接觸。藉由淨化反應器及/或抽空反應器自反應器移除任何過量的第二含金屬前驅物。可再次將還原氣體引入至反應器中，以與第二含金屬前驅物反應。藉由淨化反應器及/或抽空反應器自反應器移除過量的還原氣體。若已實現所要膜厚度，則可終止方法。然而，若希望較厚膜，則可重複整個四步驟方法。藉由交替提供含金屬前驅物、第二含金屬前驅物及反應物，可沉積所要組成及厚度之膜。

當用電漿處理此示例性 ALD 方法中之反應物時，示例性 ALD 方法變成示例性 PEALD 方法。可在引入至腔室之前或之後用電漿處理共反應物。

由以上論述的方法產生的含金屬膜可包括純金屬 (M)、金屬矽化物 ( $M_kSi_l$ ) 或金屬氧化物 ( $M_nO_m$ ) 膜，其中 M 為 Ni、Co、Mn 及 Pd，且 k、l、m、n、x、y 及 z 為整數，該等整數之範圍為自 1 至 6，包含 1 或 6。一般技藝人士將

認識到藉由明斷地選擇適當的所揭示之前驅物、視需要的第二合金屬前驅物及共反應物物種，可獲取所要膜組成。

### 實施例

以下實施例說明結合本文的揭示內容執行的實驗。該等實施例並不意欲包括全部且並不意欲限制本文描述的揭示內容之範疇。

### 實施例 1：（烯丙基）（2-異丙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)之合成

在氮氣之下將 2.0 g (9.1 mmol)之  $\text{NiCl}_2(\text{DME})$  及 10 mL THF 引入史蘭克(Schlenk)燒瓶中。在  $0^\circ\text{C}$  下將 4.55 mL (9.1 mmol)之烯丙基氯化鎂（THF 中 2 M 溶液）緩慢地引入。在室溫下整夜攪拌混合物。獲取褐色懸液。

將 1.240 g (9.1 mmol)之 2-異丙基亞胺甲基吡咯引入史蘭克燒瓶中。在  $-78^\circ\text{C}$  下引入 nBuLi 3.65 mL（己烷中 2.5 M），且在室溫下攪拌 1 h。

向鎳懸液添加 2-異丙基亞胺甲基吡咯基鋰溶液，且在室溫下整夜攪拌。

形成褐色溶液。在真空之下移除溶劑，且添加甲苯(20 mL)。經由 Kanto Chemical Co.出售的商標為 Celite®的矽藻土過濾器介質過濾溶液。隨後在真空之下移除溶劑。固體在  $60-90^\circ\text{C}$  下 50 mTorr 時昇華。回收 760 mg (35% mol/mol 產率)之黃色固體。Mp= $74^\circ\text{C}$ 。C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>中之 NMR 1H 顯示於圖 1 中。

### 實施例 2：（1-甲烯丙基）（2-異丙基亞胺甲基吡咯基）

**鎳(II)之合成**

在氮氣之下將 2.0 g (9.1 mmol)之  $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ 及 10 mL THF 引入史蘭克燒瓶中。在  $0^\circ\text{C}$  下將 18.2 mL (9.1 mmol)之 2-丁烯基氯化鎂 (THF 中 0.5 M 溶液) 緩慢地引入。在室溫下整夜攪拌混合物。獲取紅褐色懸液。

將 1.240 g (9.1 mmol)之 2-異丙基亞胺甲基吡咯引入史蘭克燒瓶中。在  $-78^\circ\text{C}$  下引入 nBuLi 5.45 mL (己烷中 1.67 M)，且在室溫下攪拌 1 h。

向鎳懸液添加 2-異丙基亞胺甲基吡咯基鋰溶液，且在室溫下整夜攪拌。

形成褐色溶液。在真空之下移除溶劑，且添加甲苯 (20 mL)。經由 Kanto Chemical Co. 出售的商標為 Celite® 的矽藻土過濾器介質過濾溶液。隨後在真空之下移除溶劑。固體在  $90^\circ\text{C}$  下 50 mTorr 時昇華。回收 930 mg (41% mol/mol 產率) 之黃色固體。熔點 =  $73^\circ\text{C}$ 。

**實施例 3：(2-甲烯丙基)(2-異丙基亞胺甲基吡咯基)鎳(II)之合成**

在氮氣之下將 2.0 g (9.1 mmol)之  $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ 及 10 mL THF 引入史蘭克燒瓶中。在  $0^\circ\text{C}$  下將 18.2 mL (9.1 mmol)之 2-甲烯丙基氯化鎂 (THF 中 0.5 M 溶液) 緩慢地引入。在室溫下整夜攪拌混合物。獲取紅褐色懸液。

將 1.240 g (9.1 mmol)之 2-異丙基亞胺甲基吡咯引入史蘭克燒瓶中。在  $-78^\circ\text{C}$  下引入 nBuLi 5.45 mL (己烷中 1.67 M)，且在室溫下攪拌 1 h。

向鎳懸液添加 2-異丙基亞胺甲基吡咯基鋰溶液，且在室溫下整夜攪拌。

形成褐色溶液。在真空之下移除溶劑，且添加甲苯(20 mL)。經由 Kanto Chemical Co.出售的商標為 Celite®的矽藻土過濾器介質過濾溶液。隨後在真空之下移除溶劑。固體在 100°C 下 50 mTorr 時昇華。回收 760 mg (33% mol/mol 產率)之黃褐色固體。熔點=58°C。C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>中之 NMR 1H 顯示於圖 2 中。

#### 實施例 4：(烯丙基)(2-乙基亞胺甲基吡咯基)鎳(II)之合成

在氮氣之下將 2.0 g (9.1 mmol)之 NiCl<sub>2</sub>(DME)及 10 mL THF 引入史蘭克燒瓶中。在 0°C 下將 4.55 mL (9.1 mmol)之烯丙基氯化鎂 (THF 中 2 M 溶液)緩慢地引入。在室溫下整夜攪拌混合物。獲取褐色懸液。

將 1.110 g (9.1 mmol)之 2-乙基亞胺甲基吡咯引入史蘭克燒瓶中。在 -78°C 下引入 nBuLi 5.45 mL (己烷中 1.67 M)，且在室溫下攪拌 1 h。

向鎳懸液添加 2-乙基亞胺甲基吡咯基鋰溶液，且在室溫下整夜攪拌。

形成褐色溶液。在真空之下移除溶劑，且添加甲苯(20 mL)。經由 Kanto Chemical Co.出售的商標為 Celite®的矽藻土過濾器介質過濾溶液。隨後在真空之下移除溶劑。固體在 90°C 下 100 mTorr 時昇華。回收 560 mg (28% mol/mol 產率)之黃褐色固體。Mp=47°C。C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>中之 NMR 1H 顯示

於圖 3 中。

### 實施例 5：(2-甲烯丙基)(2-乙基亞胺甲基吡咯基)鎳(II)之合成

在氮氣之下將 2.0 g (9.1 mmol)之  $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ 及 10 mL THF 引入史蘭克燒瓶中。在  $0^\circ\text{C}$  下將 18.2 mL (9.1 mmol)之 2-甲烯丙基氯化鎂 (THF 中 0.5 M 溶液) 緩慢地引入。在室溫下整夜攪拌混合物。獲取紅褐色懸液。

將 1.110 g (9.1 mmol)之 2-乙基亞胺甲基吡咯引入史蘭克燒瓶中。在  $-78^\circ\text{C}$  下引入 nBuLi 5.45 mL (己烷中 1.67 M)，且在室溫下攪拌 1 h。

向鎳懸液添加 2-乙基亞胺甲基吡咯基鋰溶液，且在室溫下整夜攪拌。

形成褐色溶液。在真空之下移除溶劑，且添加甲苯 (20 mL)。經由 Kanto Chemical Co. 出售的商標為 Celite® 的矽藻土過濾器介質過濾溶液。隨後在真空之下移除溶劑。固體在  $90^\circ\text{C}$  下 50 mTorr 時昇華。回收 450 mg (21% mol/mol 產率) 之黃褐色固體。Mp= $61^\circ\text{C}$ 。C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 中之 NMR 1H 顯示於圖 4 中。

### 實施例 6：(烯丙基)(2-烷基亞胺甲基吡咯基)鎳(II)前驅物之熱重分析(TGA)

在純氮氣氣氛之下使用來自 Mettler Toledo 的 TGA/SDTA851 在手套工作箱中執行 TGA 測試。應用 100 sccm 之氮氣流動速率。在大氣壓或真空 (20 mbar) 條件之下將溫度按  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  增加。

實施例 1-5 之前驅物在真空條件之下被完全氣化 (圖 5 至圖 9)。發現全部具有在真空 TGA 條件之下的乾淨蒸發。(2-甲烯丙基)(2-異丙基亞胺甲基吡咯基)鎳(II) ( $R_1$  至  $R_4=H$  且  $R_5=iPr$ ,  $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}=H$  且  $R_8=Me$ ) (圖 7) 尤其可在大氣壓 TGA 中氣化, 其中具有少量最終殘留物。(烯丙基)(吡咯-2-甲基醛亞胺)鎳(II)前驅物之蒸氣壓力為  $130^\circ\text{C}$  下的約 133.32 Pa, 此蒸氣壓力使得彼等前驅物適合於 ALD 應用 (圖 10)。

實施例 7: 藉由使(烯丙基)(2-異丙基亞胺甲基吡咯基)鎳(II)前驅物經受 PEALD 來沉積純鎳膜。

使用(烯丙基)(2-異丙基亞胺甲基吡咯基)鎳(II)執行 PEALD 測試, 該(烯丙基)(2-異丙基亞胺甲基吡咯基)鎳(II)置放於加熱至  $100^\circ\text{C}$  的容器中。使用典型的 PEALD 條件, 諸如, 使用氫氣/氮氣(1/1)電漿, 其中反應器壓力固定在  $\sim 1$  托且電漿功率設定至 200 W。在  $300^\circ\text{C}$  及  $350^\circ\text{C}$  下評估具有完全表面飽和及反應的 ALD 行為。圖 11 為所得鎳膜沉積速率作為前驅物脈衝時間之函數的曲線圖。在  $300^\circ\text{C}$  下獲取高達  $0.73 \text{ \AA}/\text{週期}$  的沉積速率。

所得鎳膜之歐傑電子攝譜圖(AES)顯示在  $350^\circ\text{C}$  及  $400^\circ\text{C}$  下無碳或氮滲入膜中 (圖 12)。

應理解, 可由熟悉該項技術者在隨附申請專利範圍中表達的本發明之原理及範疇內對細節、材料、步驟及零件之佈置進行許多額外改變, 本文已描述及圖示該等細節、材料、步驟及零件之佈置以解釋本發明之本質。因此, 本

發明並不意欲限於上文給定的實施例及/或附加圖式中之特定具體態樣。

**【圖式簡單說明】**

為進一步理解本發明之本質及目標，應結合隨附圖式來參閱以上詳細描述，其中：

圖 1 為（烯丙基）（2-異丙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)之 NMR 譜；

圖 2 為（2-甲烯丙基）（2-異丙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)之 NMR 譜；

圖 3 為（烯丙基）（2-乙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)之 NMR 譜；

圖 4 為（2-甲烯丙基）（2-乙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)之 NMR 譜；

圖 5 為（烯丙基）（2-異丙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)之大氣壓及真空熱重分析(TGA)圖；

圖 6 為（1-甲烯丙基）（2-異丙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)之大氣壓及真空 TGA 圖；

圖 7 為（2-甲烯丙基）（2-異丙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)之大氣壓及真空 TGA 圖；

圖 8 為（烯丙基）（2-乙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)之大氣壓及真空 TGA 圖；

圖 9 為（2-甲烯丙基）（2-乙基亞胺甲基吡咯基）鎳(II)之大氣壓及真空 TGA；

圖 10 為多種（烯丙基）（吡咯-2-甲基醛亞胺）鎳(II)

前驅物之蒸氣壓力圖；

圖 11 為使用（烯丙基）（吡咯-2-甲基醛亞胺）鎳(II)的電漿增強原子層沉積飽和曲線圖；以及

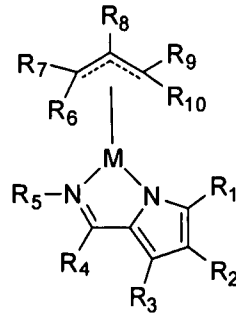
圖 12 為在 400°C 下使用（烯丙基）（吡咯-2-甲基醛亞胺）鎳(II)以 PEALD 模式生長的鎳膜之歐傑電子攝譜圖 (Auger Electron Spectrograph)。

【主要元件符號說明】

無

## 七、申請專利範圍：

1. 一種具有下式之含金屬前驅物：



化合物 (I)

其中

- M 為選自由以下組成之群組的金屬：Ni、Co、Mn、及 Pd；以及

- R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> 及 R<sub>10</sub> 中之每一者獨立地選自：H；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基矽基（單、雙或參烷基）；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基胺基；或 C1-C4 直鏈、支鏈或環氟烷基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之含金屬前驅物，其中該含金屬前驅物選自由以下組成之群組：

- (烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鎳 (II)；
- (烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鎳 (II)；
- (烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鎳 (II)；
- (烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳 (II)；
- (烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳 (II)；
- (烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳 (II)；
- (烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳 (II)；
- (烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳 (II)；

(烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳  
(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)  
鎳(II) ;

(2-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(2-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(2-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(2-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(2-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(2-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(2-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(2-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(2-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;

(2-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)

鎳 (II) ;

- ( 烯丙基 ) ( 2-亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 烯丙基 ) ( 2-甲基亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 烯丙基 ) ( 2-乙基亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 烯丙基 ) ( 2-異丙基亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 烯丙基 ) ( 2-正丙基亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 烯丙基 ) ( 2-正丁基亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 烯丙基 ) ( 2-第二丁基亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 烯丙基 ) ( 2-異丁基亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 烯丙基 ) ( 2-第三丁基亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 烯丙基 ) ( 2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基 ) 鈷

(II) ;

- ( 1-甲烯丙基 ) ( 2-亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 1-甲烯丙基 ) ( 2-甲基亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 1-甲烯丙基 ) ( 2-乙基亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 1-甲烯丙基 ) ( 2-異丙基亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 1-甲烯丙基 ) ( 2-正丙基亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 1-甲烯丙基 ) ( 2-正丁基亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 1-甲烯丙基 ) ( 2-第二丁基亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 1-甲烯丙基 ) ( 2-異丁基亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 1-甲烯丙基 ) ( 2-第三丁基亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;
- ( 1-甲烯丙基 ) ( 2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基 )

鈷 (II) ;

- ( 2-甲烯丙基 ) ( 2-亞胺甲基吡咯基 ) 鈷 (II) ;

(2-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)  
 鈷(II);

(烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基) 錳  
 (II);

(1-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(1-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)

錳(II);

(2-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)

錳(II);

(烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);

(烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹  
 (II);

(1-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)  
 鈹(II);

(2-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鈹(II);

(2-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鈮(II)；

(2-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鈮(II)；

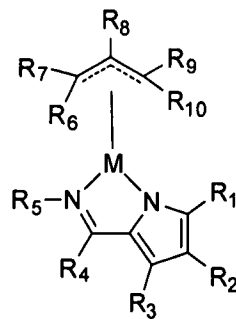
以及

(2-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基) 鈮(II)。

3. 如申請專利範圍第 2 項之含金屬前驅物，其中該含金屬前驅物為 (2-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II)。

4. 一種在基材上沉積含金屬膜之方法，其包含以下步驟：

將至少一種含金屬前驅物引入至一反應器中，該反應器中設置有至少一個基材，該至少一種含金屬前驅物具有下式：



化合物(I)

其中

- M 為選自由以下組成之群組之一金屬：Ni、Co、Mn、及 Pd；以及

- R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub> 及 R<sub>10</sub> 中之每一者獨立地選自：H；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基；C1-C4 直鏈、支鏈或環烷基矽基（單、雙或參烷基）；C1-C4 直鏈、

支鏈或環烷基胺基；或 C1-C4 直鏈、支鏈或環氟烷基；以及

將該含金屬前驅物之至少部分沉積至該至少一個基材上，以形成一含金屬膜。

5.如申請專利範圍第 4 項之方法，其進一步包含將至少一種反應物引入至該反應器中。

6.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該反應物選自由以下組成之群組： $H_2$ 、 $NH_3$ 、 $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $Si_3H_8$ 、 $SiH_2Me_2$ 、 $SiH_2Et_2$ 、 $N(SiH_3)_3$ 、其氫自由基；及其混合物。

7.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該反應物選自由以下組成之群組： $O_2$ 、 $O_3$ 、 $H_2O$ 、 $NO$ 、 $N_2O$ 、其氧自由基；及其混合物。

8.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中將該含金屬前驅物及該反應物實質上同時引入至該反應器中，且該反應器經配置用於化學氣相沉積。

9.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該反應器經配置用於電漿增強化學氣相沉積。

10.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中將該含金屬前驅物及該反應物依序地引入至腔室中，且該反應器經配置用於原子層沉積。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該反應器經配置用於電漿增強原子層沉積。

12.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該含金屬前驅物選自由以下組成之群組：

(烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳  
(II);

(1-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(1-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(1-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(1-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(1-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(1-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(1-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(1-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(1-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(1-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)  
鎳(II);

(2-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

(2-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II);

- (2-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;
- (2-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;
- (2-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;
- (2-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;
- (2-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;
- (2-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;
- (2-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II) ;
- (2-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)

鎳(II) ;

- (烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;
- (烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;
- (烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;
- (烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;
- (烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;
- (烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;
- (烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;
- (烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;
- (烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;
- (烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷

(II) ;

- (1-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;
- (1-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;
- (1-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;
- (1-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II) ;

(1-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)

鈷(II);

(2-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 鈷(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)

鈷(II);

(烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基) 錳  
 (II);

(1-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-第三丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (1-甲烯丙基) (2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)  
 錳(II);

(2-甲烯丙基) (2-亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-甲基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-正丙基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-正丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-第二丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);  
 (2-甲烯丙基) (2-異丁基亞胺甲基吡咯基) 錳(II);

(2-甲烯丙基)(2-第三丁基亞胺甲基吡咯基)錳(II);

(2-甲烯丙基)(2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)錳(II);

(烯丙基)(2-亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(烯丙基)(2-甲基亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(烯丙基)(2-乙基亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(烯丙基)(2-異丙基亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(烯丙基)(2-正丙基亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(烯丙基)(2-正丁基亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(烯丙基)(2-第二丁基亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(烯丙基)(2-異丁基亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(烯丙基)(2-第三丁基亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(烯丙基)(2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(1-甲烯丙基)(2-亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(1-甲烯丙基)(2-甲基亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(1-甲烯丙基)(2-乙基亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(1-甲烯丙基)(2-異丙基亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(1-甲烯丙基)(2-正丙基亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(1-甲烯丙基)(2-正丁基亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(1-甲烯丙基)(2-第二丁基亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(1-甲烯丙基)(2-異丁基亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(1-甲烯丙基)(2-第三丁基亞胺甲基吡咯基)鈮(II);

(1-甲烯丙基)(2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)

鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-甲基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-乙基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-異丙基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-正丙基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-正丁基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-第二丁基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-異丁基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-第三丁基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

以及

(2-甲烯丙基)(2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)

鈹(II)。

八、圖式：

(如次頁)

鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-甲基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-乙基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-異丙基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-正丙基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-正丁基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-第二丁基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-異丁基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

(2-甲烯丙基)(2-第三丁基亞胺甲基吡咯基)鈹(II)；

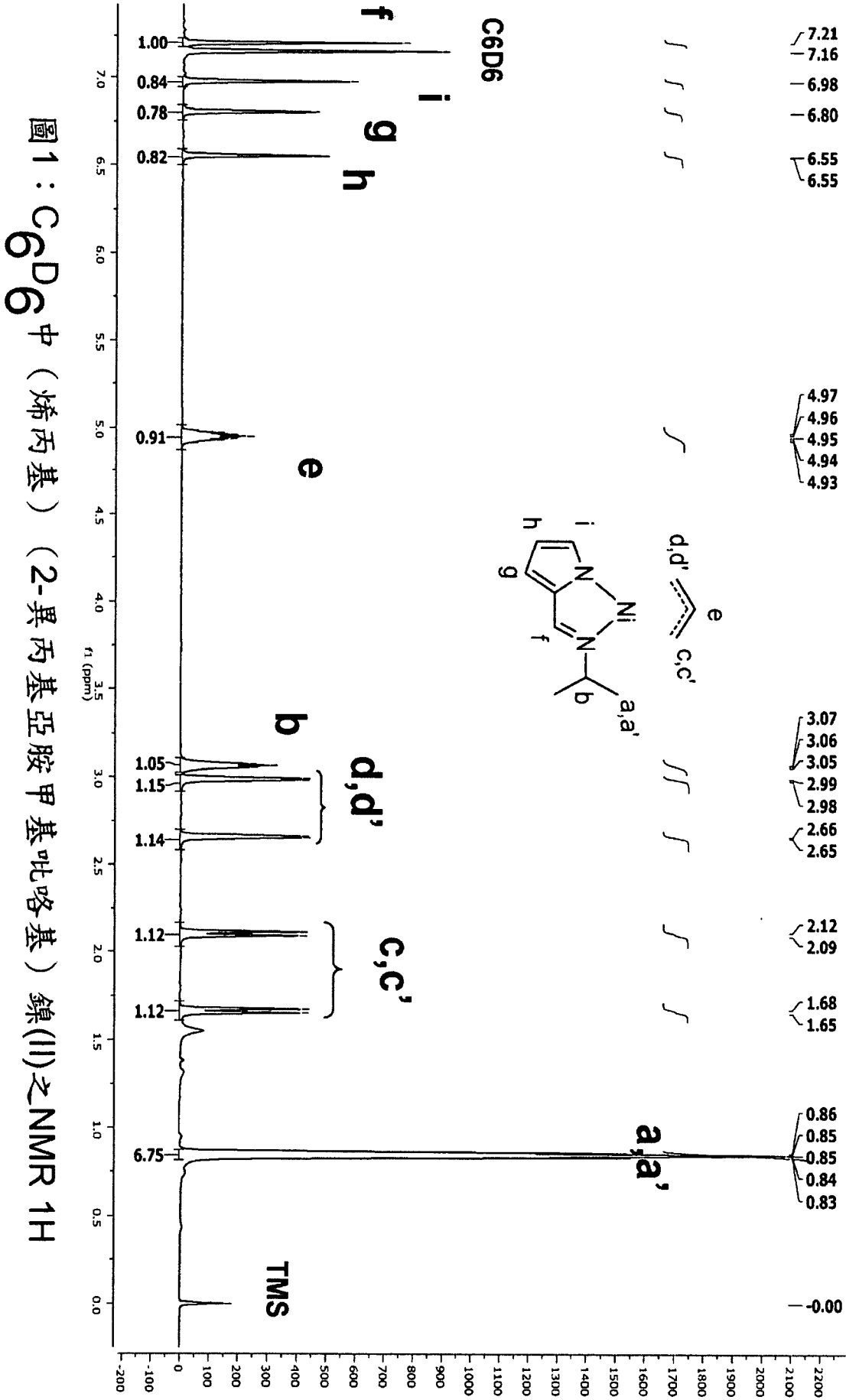
以及

(2-甲烯丙基)(2-三甲基矽基丁基亞胺甲基吡咯基)

鈹(II)。

八、圖式：

(如次頁)



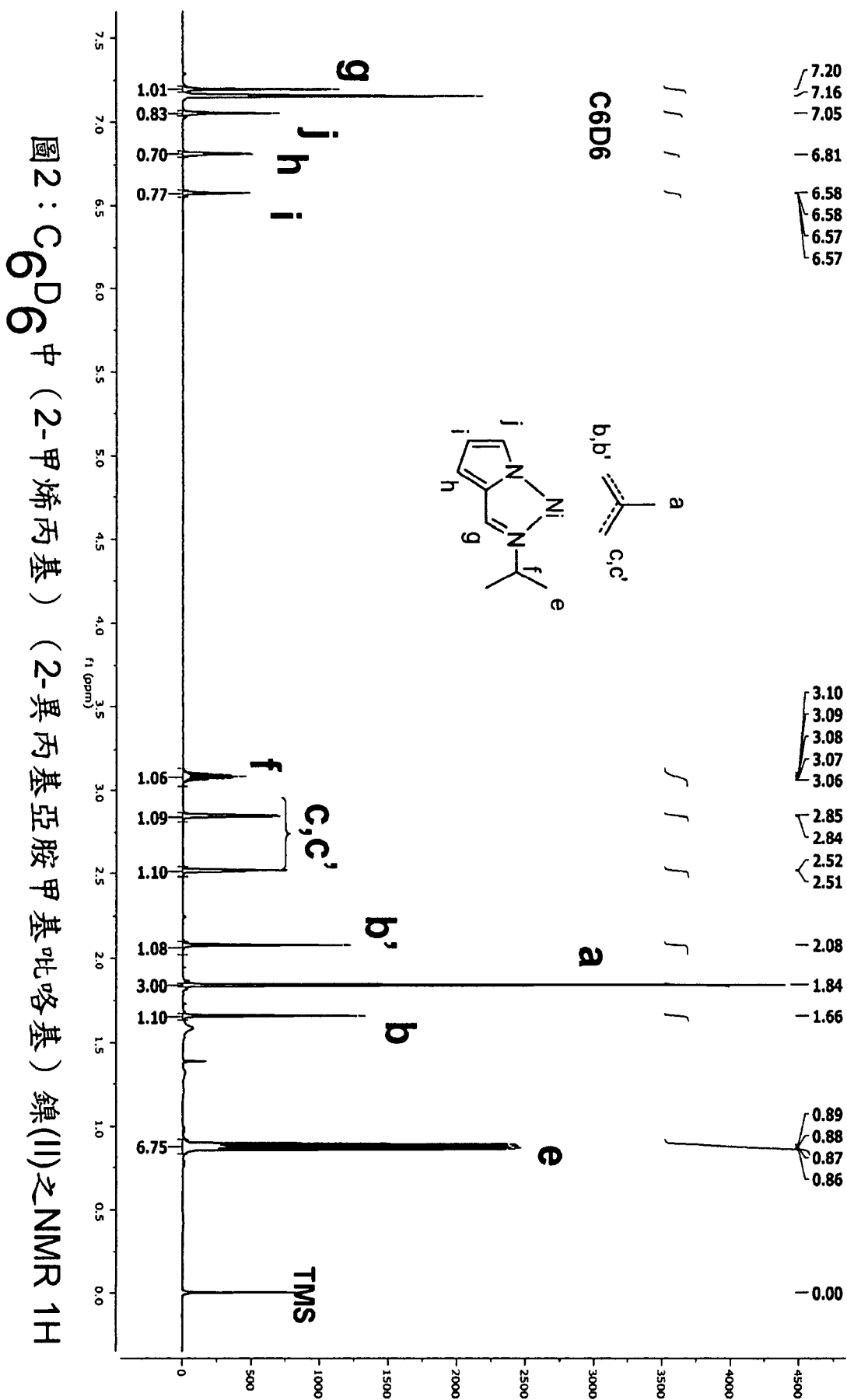
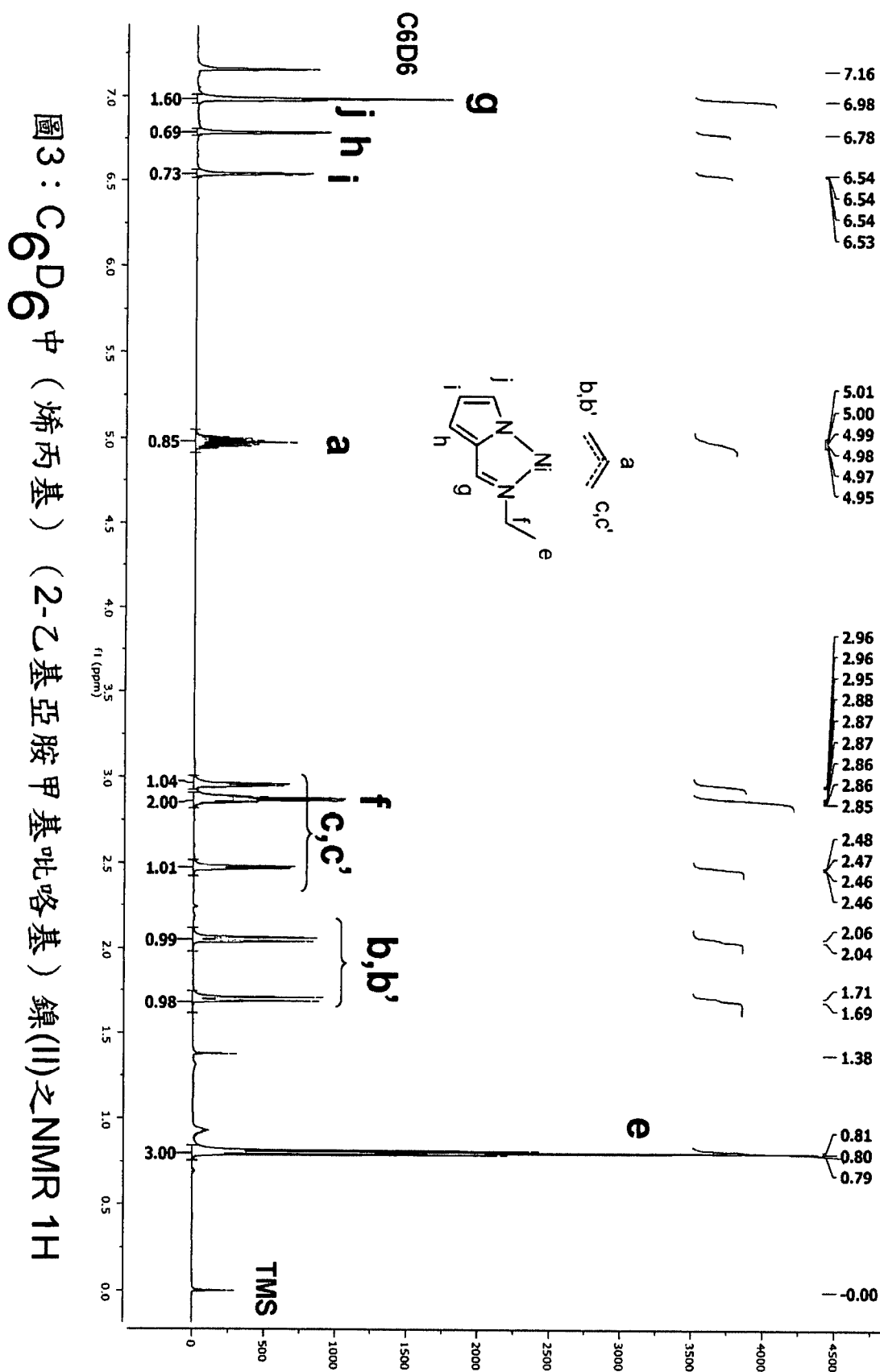


圖2:  $\text{CD}_6$  中 (2-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II)之  $^1\text{H}$  NMR



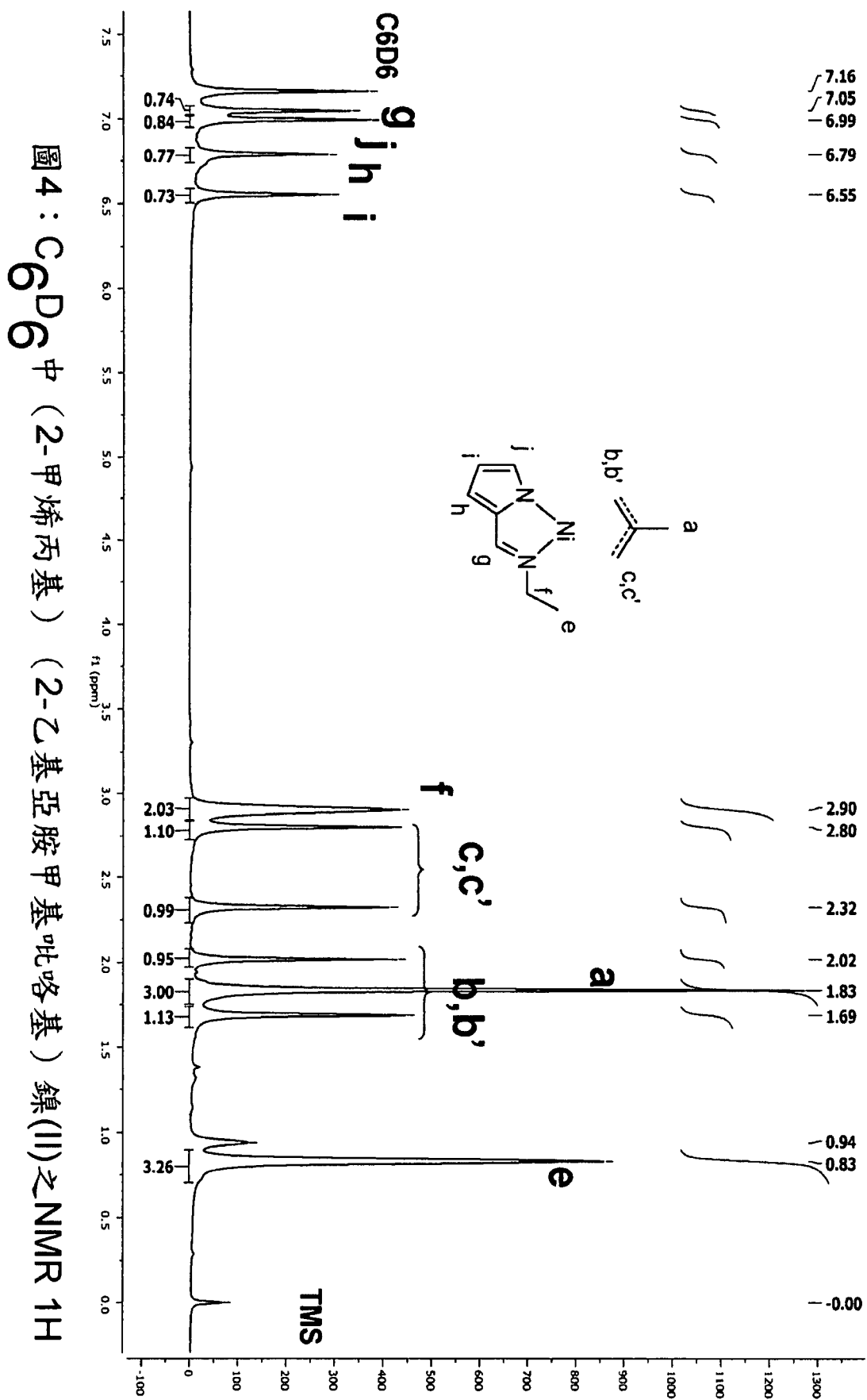


圖4:  $\text{CD}_6$  中 (2-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II)之  $^1\text{H}$  NMR

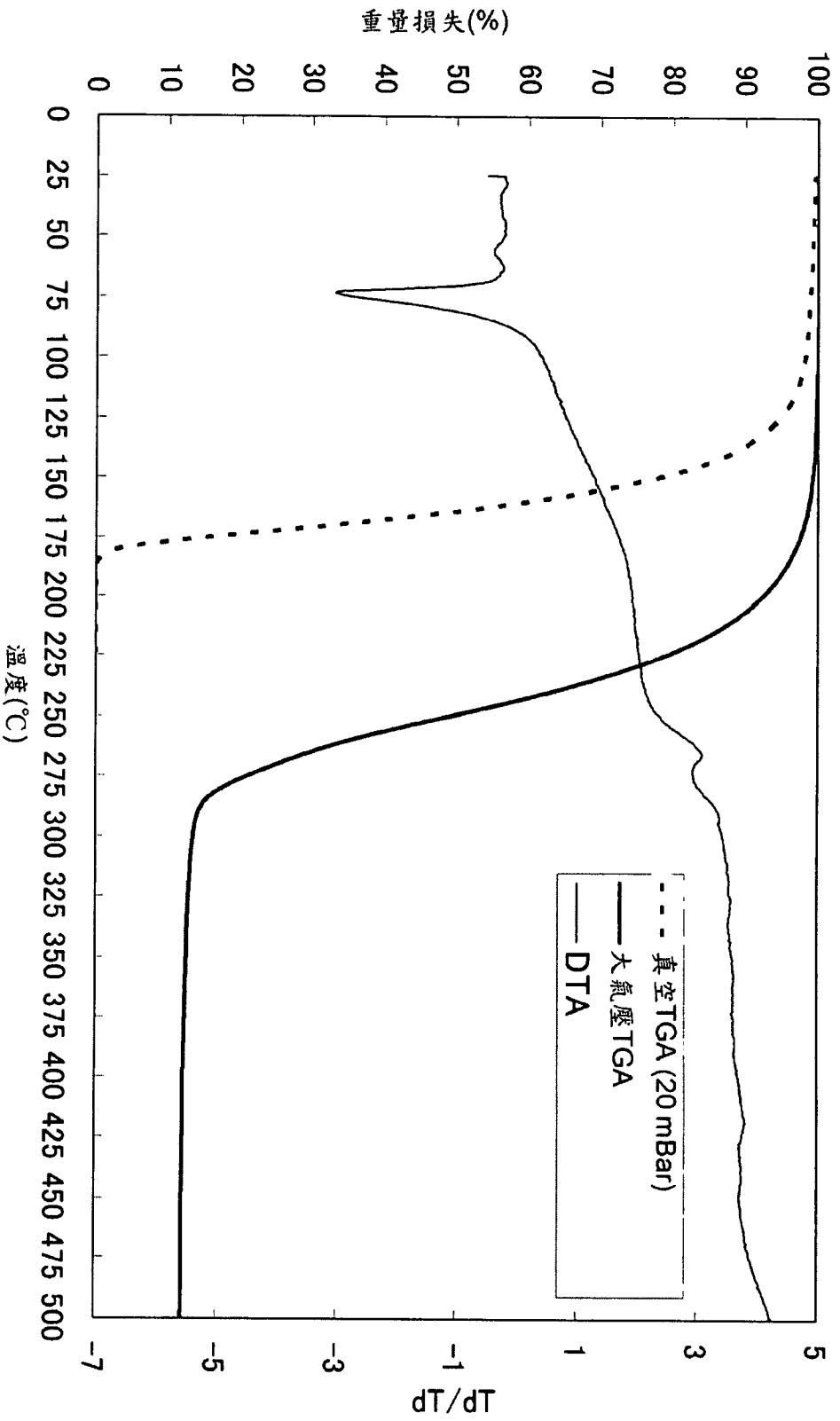


圖5：(烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II)之大氣壓及真空TGA。

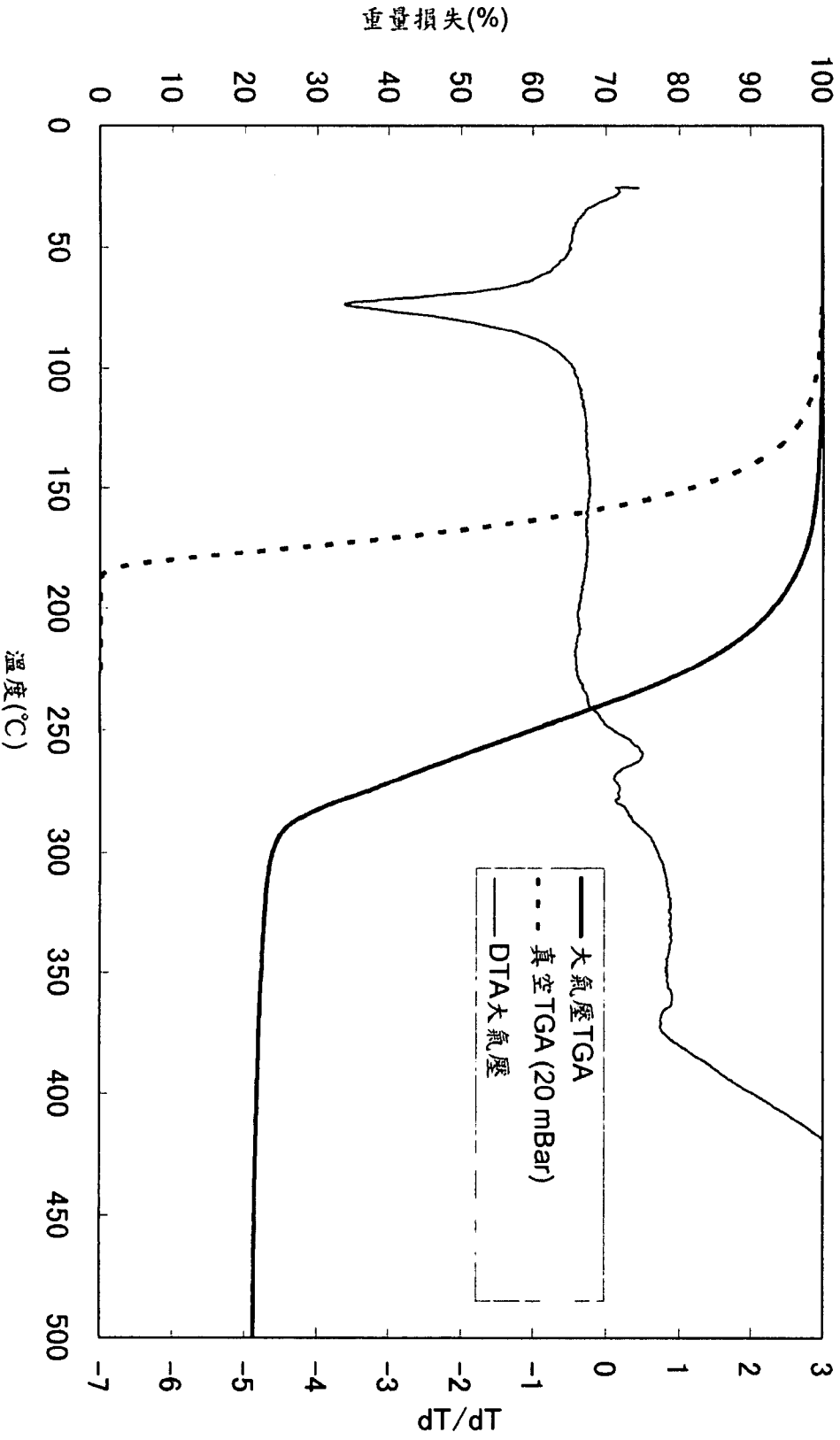


圖6：(1-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(III)之大氣  
壓及真空TGA。

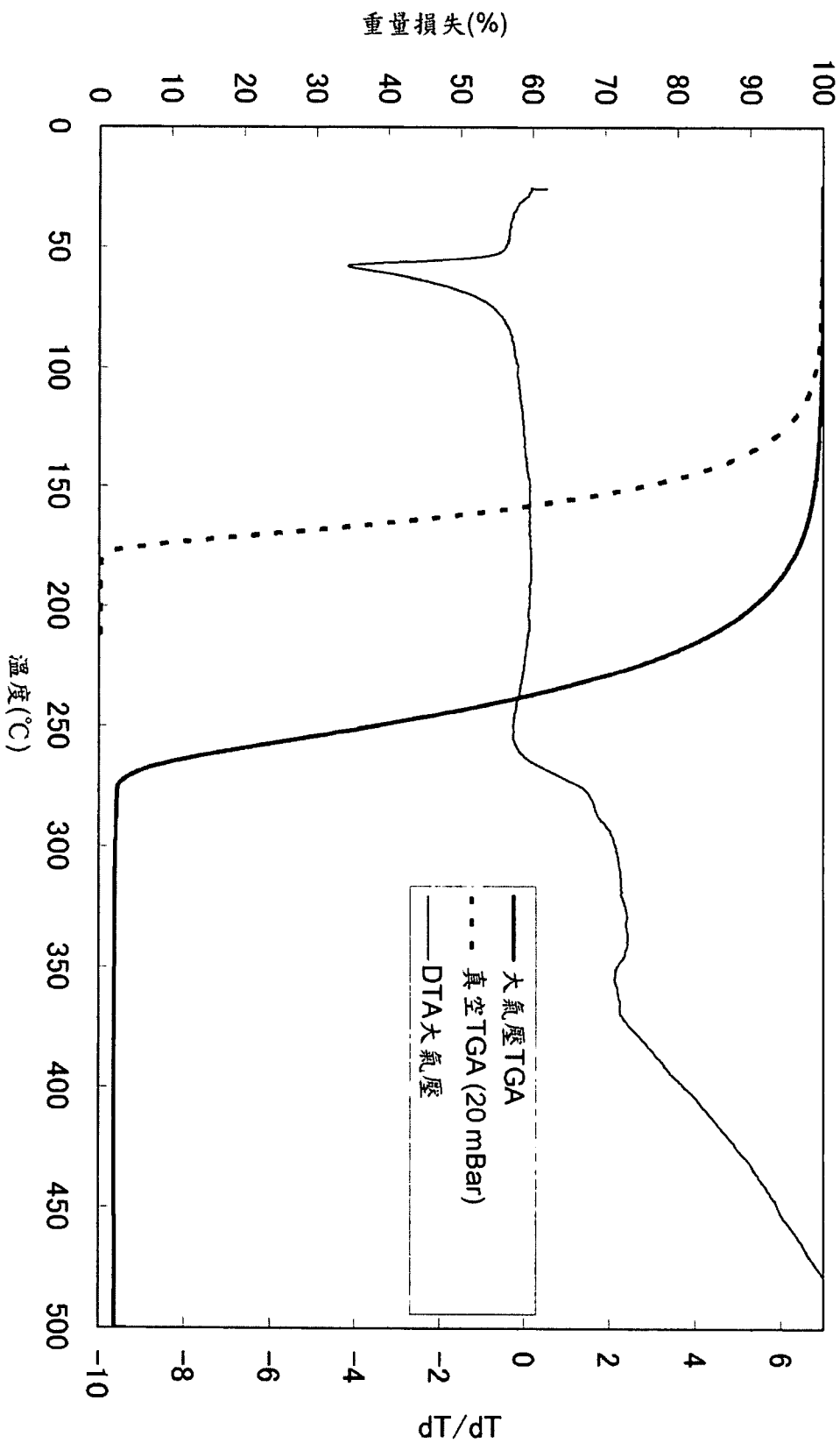


圖7：(2-甲烯丙基) (2-異丙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II)之大氣壓及真空TGA。

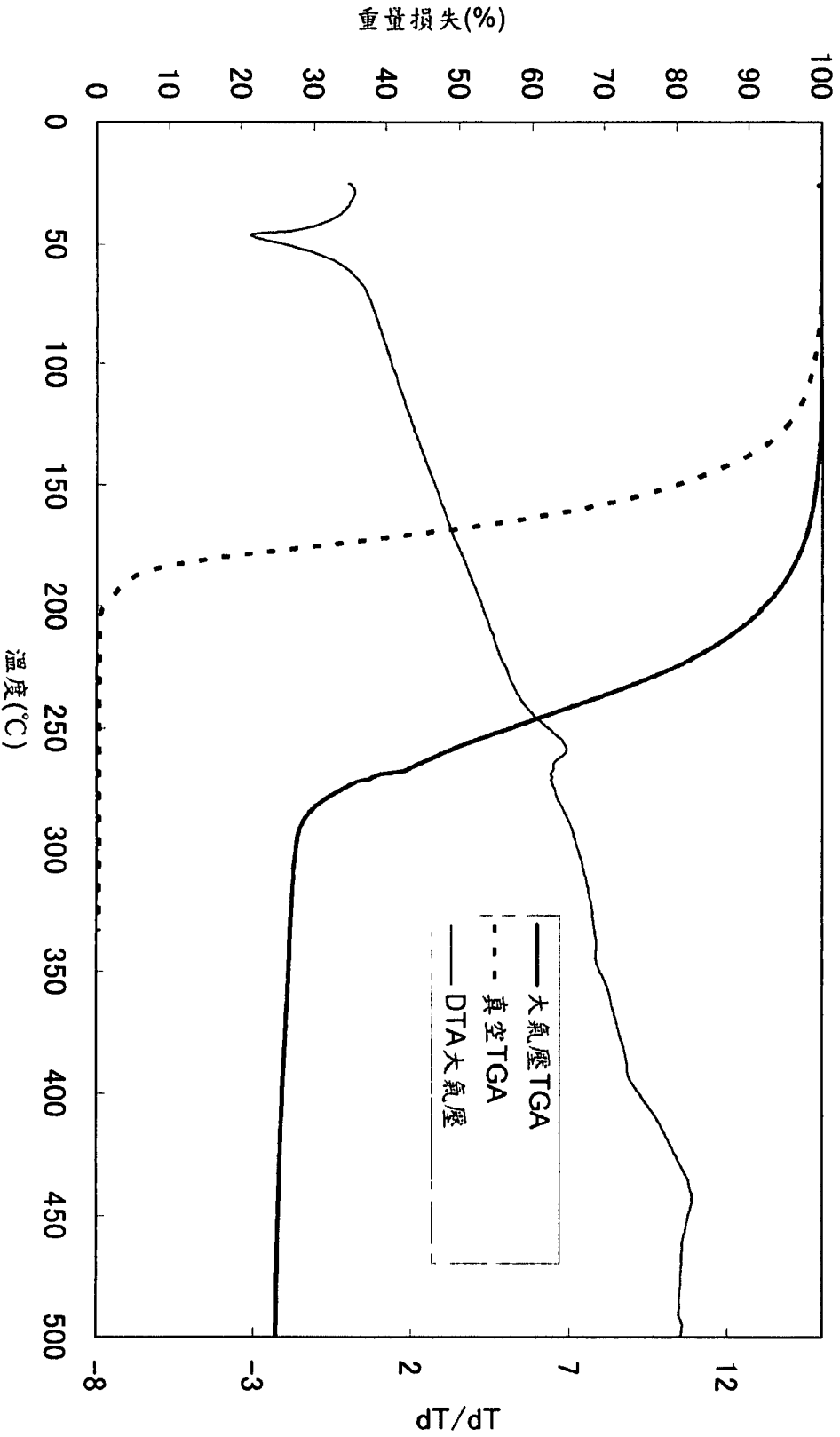


圖8：(烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(III)之大氣壓及真空TGA。

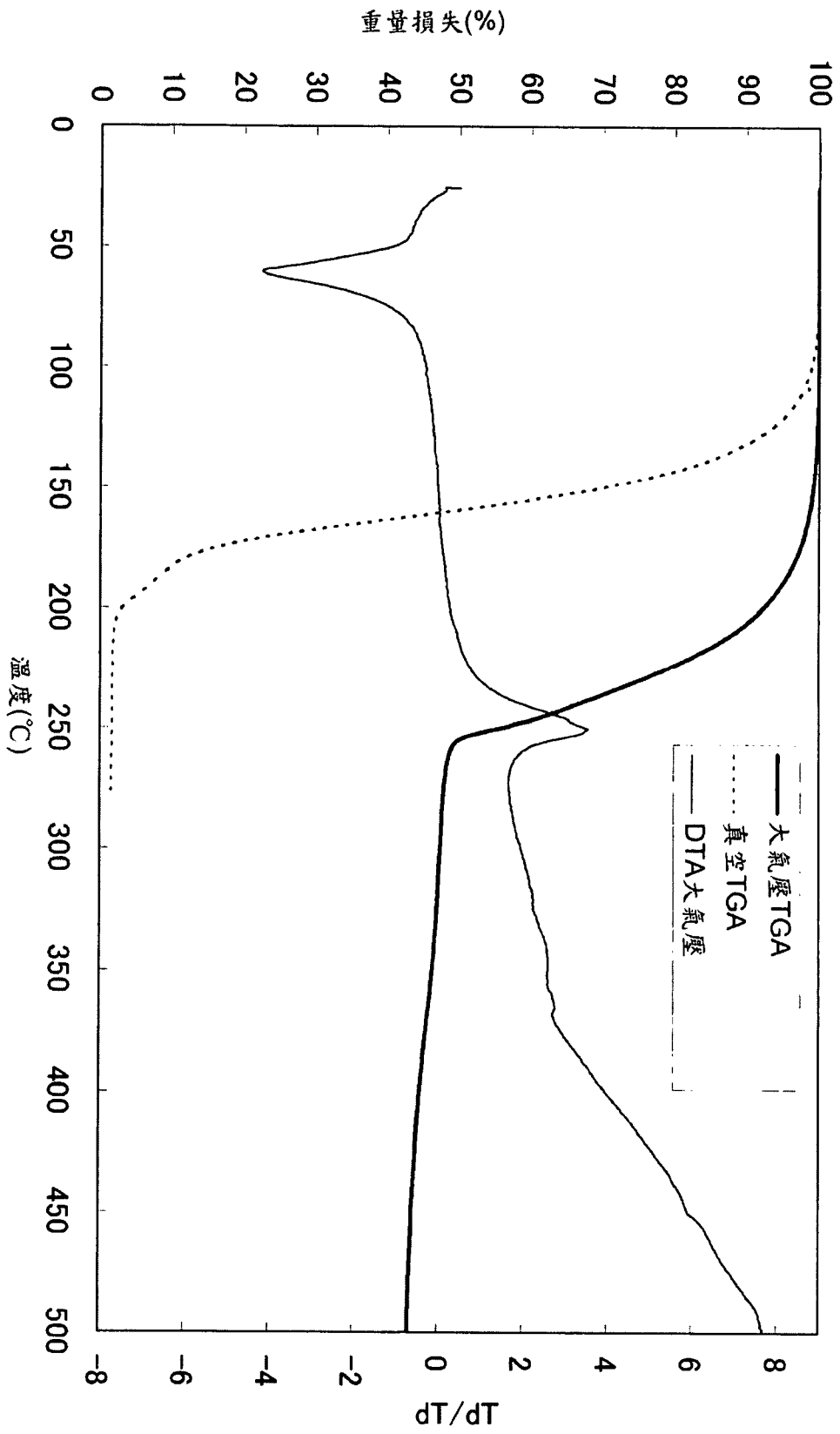


圖9：(2-甲烯丙基) (2-乙基亞胺甲基吡咯基) 鎳(II)之大氣壓及真空TGA。

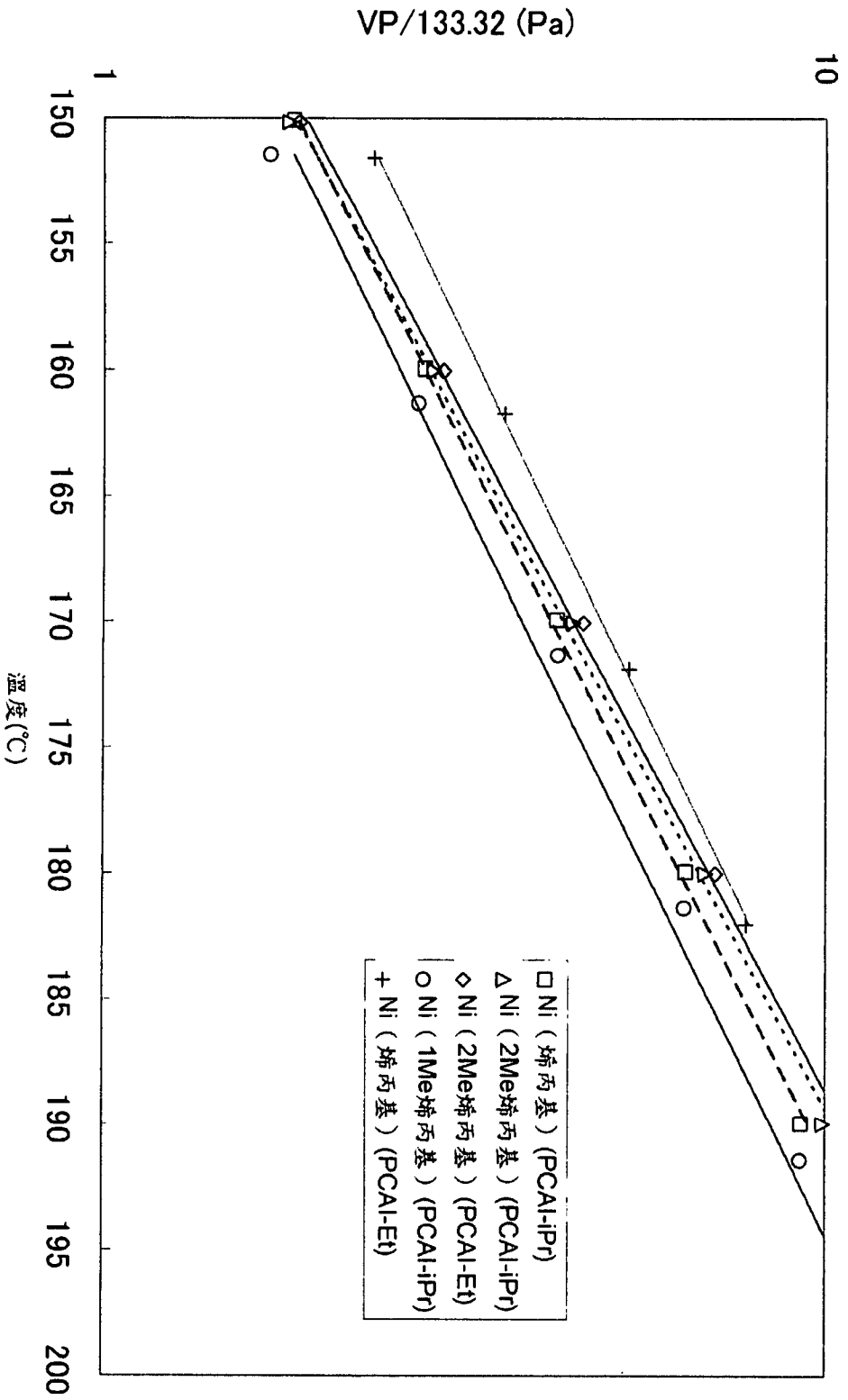


圖 10：(烯丙基) (吡咯-2-甲基醛亞胺) 鎳(II)前驅物之蒸氣壓力。

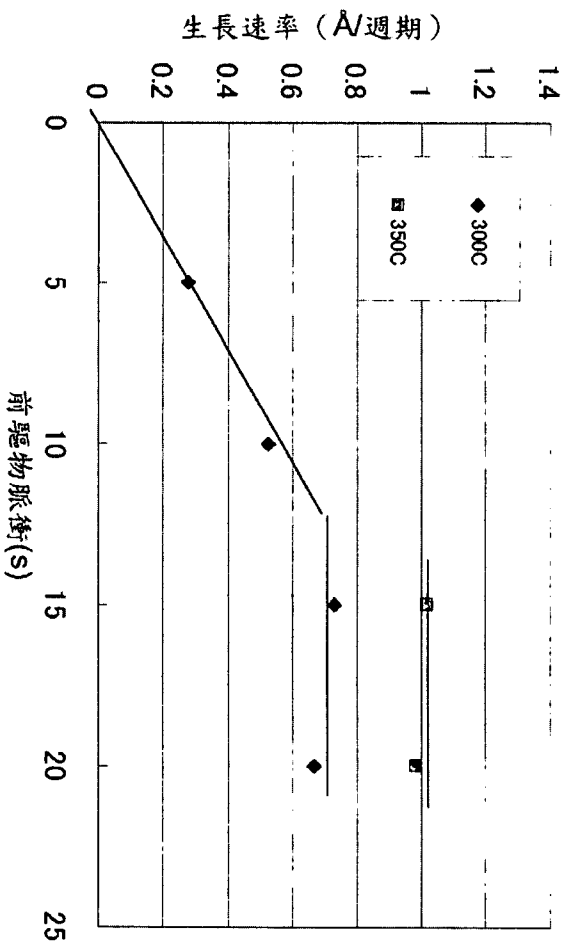


圖 11：使用 (烯丙基) (吡咯-2-甲基醛亞胺) 鎳(I) 的PEALD飽和曲線。

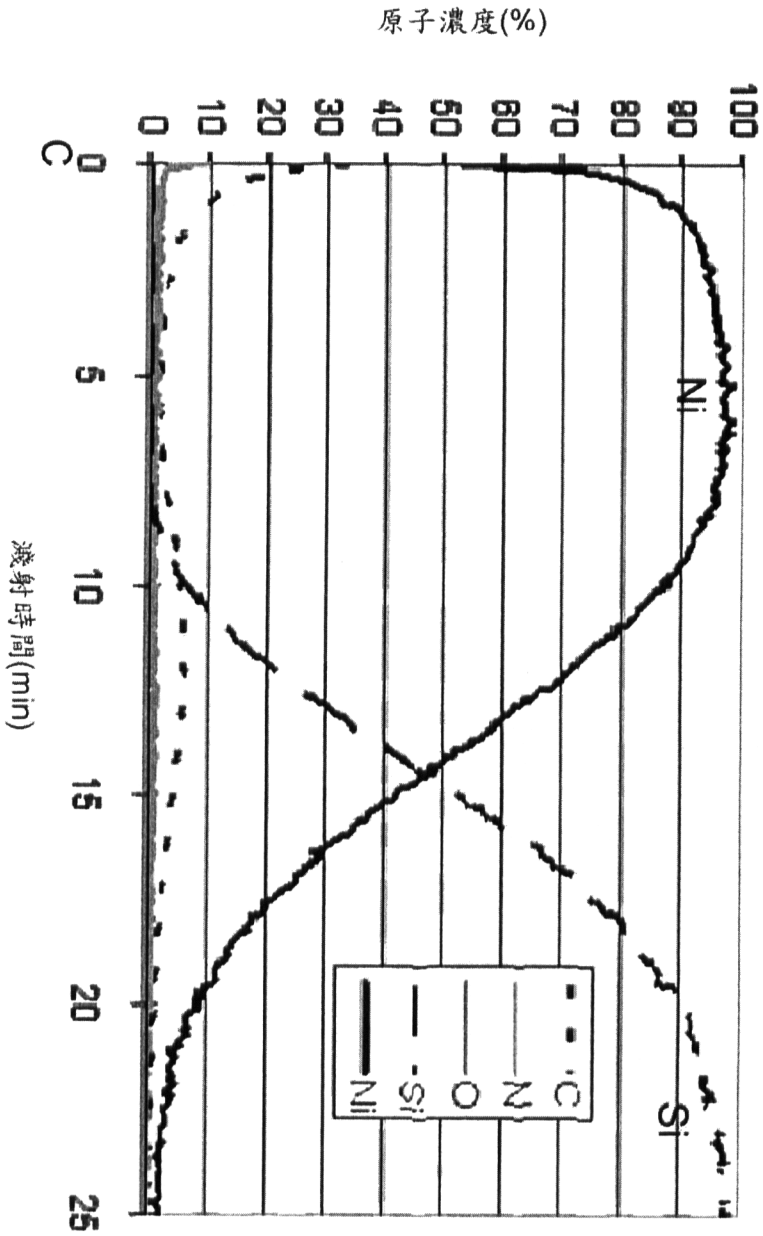


圖12：在400°C下使用（烯丙基）（吡咯-2-甲基醛亞胺）鎳(II)以PEALD模式生長的鎳膜之AES。