

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96108423

※申請日期：96年3月12日

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

C7316/40, (2006.01)
C07F17/00 (2006.01)

鈦酸鹽、鎢酸鹽及鉭酸鹽電介質薄膜之原子層沉積及化學氣相沉積用
之前驅體組成物

PRECURSOR COMPOSITIONS FOR ATOMIC LAYER DEPOSITION
AND CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF TITANATE,
LANTHANATE, AND TANTALATE DIELECTRIC FILMS

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商·尖端科技材料股份有限公司

ADVANCED TECHNOLOGY MATERIALS, INC.

代表人：(中文/英文)

雪瑞達辛西雅 L

SHEREDA, CYNTHIA L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國康乃迪克州丹布里市商業大道7號

7 Commerce Drive, Danbury, CT 06810-4169, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國/USA

三、發明人：(共5人)

姓名：(中文/英文)

1. 蘇中因/CHONGYING XU

2. 陳天牛/TIANNIU CHEN

3. 湯瑪斯卡麥隆/THOMAS M. CAMERON

4.傑佛里 羅伊德/JEFFREY F. ROEDER

5.湯瑪斯鮑姆/THOMAS H. BAUM

國 籍：(中文/英文)

1.美國/USA

2.中國/CHINA

3.加拿大/CANADA

4.美國/USA

5.美國/USA

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006 年 3 月 10 日；60/781,291

2. 美國；2006 年 4 月 12 日；60/791,299

3. 美國；2006 年 9 月 15 日；60/844,867

4. 美國；2007 年 1 月 12 日；60/884,728

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

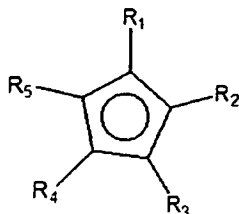
☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

102年7月4日	修正 對線	頁(本)
----------	----------	------

五、中文發明摘要：

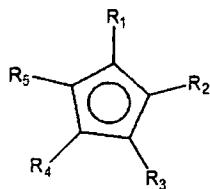
本發明揭露可用於鈦酸鹽薄膜之原子層沉積(ALD)及化學氣相沉積(CVD)之前驅體組成物。前驅體結構式為 $M(Cp)_2$ ，其中M為鋇、鈣、鉭或鐳，且Cp為具有下式之環戊二烯基



其中每一 R_1 - R_5 可為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 胺基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_3 - C_6 烷基矽基、 C_2 - C_{12} 烯基、 $R^1R^2R^3NNR^3$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 可為彼此相同或不同，且各自選自氫及 C_1 - C_6 烷基，及包含可提供金屬中心 M 進一步配位作用的官能基之懸配位體。前述式之前驅體在用於製造快閃記憶體及其他微電子元件中獲得高介電常數材料之均勻覆層。

六、英文發明摘要：

Barium, strontium, tantalum and lanthanum precursor compositions useful for atomic layer deposition (ALD) and chemical vapor deposition (CVD) of titanate thin films. The precursors have the formula $M(Cp)_2$, wherein M is strontium, barium, tantalum or lanthanum, and Cp is cyclopentadienyl, of the formula



wherein each of R_1 - R_5 is the same as or different from one another, with each being independently selected from among hydrogen, C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_{12} amino, C_6 - C_{10} aryl, C_1 - C_{12} alkoxy, C_3 - C_6 alkylsilyl, C_2 - C_{12} alkenyl, $R^1R^2R^3NNR^3$, wherein R^1 , R^2 and R^3 may be the same as or different from one another and each is independently selected from hydrogen and C_1 - C_6 alkyl, and pendant ligands including functional group(s) providing further coordination to the metal center M. The precursors of the above formula are useful to achieve uniform coating of high dielectric constant materials in the manufacture of flash memory and other microelectronic devices.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

10 基材

12 貴金屬電極

14 鋇鈦酸鹽 SrTiO_3 層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關可用於鈦酸鹽、鎳酸鹽及鉭酸鹽薄膜之原子層沉積及化學氣相沉積之前驅體組成物 (precursor composition)，例如用於製造微電子元件，以及有關製造及使用此前驅體的製程，使用此前驅體組成物形成的產品及含有此前驅體組成物於封裝形式的前驅體供應系統。

【先前技術】

鋇鈦酸鹽 (SrTiO_3)，鋇鈦酸鹽 (BaTiO_3) 及鋇鋇鈦酸鹽 ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$) 為高介電常數材料，其可能用於未來世代之快閃記憶體以及其他微電子產品中。鎳氧化物 (La_2O_3)、鎳鉭酸鹽 ($\text{La}_x\text{Ta}_y\text{O}_z$ ，其中 x 、 y 、及 z 表示多種組成物的氧化物) 及鎳鈦酸鹽 (例如 La TiO_3) 表示另一組可能用於未來世代之微電子元件上的高介電常數材料。在高深寬比 (high aspect ratio) 結構上涉及大於 90% 步階覆蓋性 (step coverage) 的均勻覆層為對此鈦酸鹽材料的要求以在快閃記憶體元件應用上獲得必要的高電容性。

原子層沉積 (ALD) 為目前開發以獲得此步階覆蓋性的技術，使用鋇 β -二酮基配位體及鈦 β -二酮基配位體為前驅體。然而使用目前開發出之 β -二酮基配位體前驅體其難以獲得令人滿意的鋇鈦酸鹽薄膜之均勻覆層。當使用化學氣相沉積 (CVD) 為形成此鈦酸鹽膜的沉積技術時，會面臨相似的缺失。

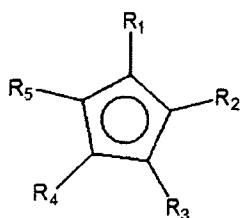
此技術持續尋求新的用於沉積薄膜鈦酸鹽、鎳酸鹽及

鈮酸鹽如鋇鈦酸鹽、鋇鈦酸鹽、鋇鋇鈦酸鹽、鎳氧化物、鎳鈮酸鹽、如鎳鈦酸鹽之前驅體。

【發明內容】

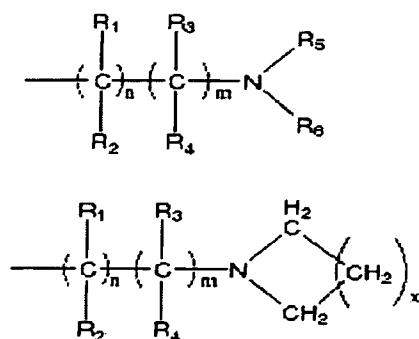
本發明有關可用於鈦酸鹽薄膜之原子層沉積之鋇、鋇、鈮及鎳前驅體，以用於製造微電子元件如快閃記憶體。本發明亦有關製造及使用此前驅體的方法，及選擇性分配此前驅體的供應系統，以及使用此前驅體製造之微電子元件。

在一態樣中，本發明為有關具有結構式為 $M(Cp)_2$ 之前驅體，其中 M 為鋇或鋇；具有結構式為 $X_3M(Cp)_2$ 之前驅體，其中 M 為鈮且 X 為 H 或 $Si(R_a)_3$ ，其中每一 R_a 可為彼此相同或不同，且各自選自 C_1-C_6 烷基及 C_6-C_{10} 芳基；及具有結構式為 $M(Cp)_3$ 之前驅體，其中 M 為鎳，且其中 Cp 為具有下式之環戊二烯基



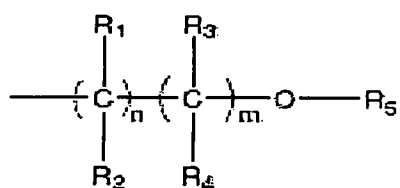
其中每一 R_1-R_5 可為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 胺基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_3-C_6 烷基矽基、 C_2-C_{12} 烯基(此詞欲泛指含有烯化未飽和之直鏈、支鏈、及/或環化基，例如乙烯基、丙烯基、環烯基等的取代基，且取代基含有多種此等取代基的型式，例如四甲基戊二烯基乙烯基)、 $R^1R^2R^3NNR^3$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 可

為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1 - C_6 烷基，及懸配位體 (pendant ligands) (其包含可提供金屬中心原子進一步配位作用的官能基)，如胺烷基、烷氧基烷基、芳氧基烷基、亞胺基烷基、及乙醯烷基，其中此種合宜取代基為具有下式結構者：



胺烷基

其中：亞甲基 ($-\text{CH}_2-$) 部份可以選擇性地為另一種二價烴基部份 (hydrocarbyl moiety)；每一 R_1 - R_4 為彼此相同或不同，且可各自選自氫、 C_1 - C_6 烷基及 C_6 - C_{10} 芳基；每一 R_5 及 R_6 為彼此相同或不同，且可各自選自 C_1 - C_6 烷基； n 及 m 各自由具有 0 至 4 的值中選出，但前提是 m 及 n 不能同時為 0，且 x 為選自 1 至 5；



烷氧基烷基及芳氧基烷基

其中每一 R_1 - R_4 為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1 - C_6

$$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{---}(\text{C})_n\text{---} \\ | \\ \text{R}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ \text{---}(\text{C})_m\text{---} \\ | \\ \text{R}_4 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R}_6 \\ \diagup \\ \text{---N---C---} \\ \diagdown \\ \text{R}_5 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{---}(\text{C})_n\text{---}(\text{C})_m\equiv\text{N---C} \\ | \qquad | \qquad \qquad \qquad // \quad \backslash \\ \text{R}_2 \quad \text{R}_3 \quad \text{R}_4 \quad \text{O} \quad \text{R}_5 \end{array}$$

本文中所使用之碳數範圍的定義，例如 C₁-C₆ 烷基或 C₆-C₁₀ 芳基，為欲包括在此範圍內之每一成份碳數官能

基。因此， C_1-C_6 烷基為欲包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基，包括此型式的直鏈或支鏈。因此可瞭解於本發明之特定實施例中一碳數範圍的定義例如 C_1-C_6 為泛用於取代基，為使碳數範圍進一步限制，如在較廣的取代基定義中為一取代基的次組。例如，碳數範圍如 C_1-C_6 烷基，在本發明之特定實施例中為縮小界定以涵括如 C_1-C_4 烷基、 C_2-C_6 烷基、 C_2-C_4 烷基、 C_3-C_5 烷基、或其他在廣範圍碳數中的次範圍。

在另一態樣中，本發明有關一前驅體組成物，其在溶劑介質中包含此前驅體。

本發明之又一態樣為有關形成一含鋁-、鎳-及/或鋇材料於一基材上之方法，其包含將基材與前述之前驅體蒸氣接觸，以由該蒸氣沉積鋁、鎳及/或鋇於基材上。

本發明之再一態樣為有關用以形成鋁、鎳及/或鋇鈦酸鹽於基材上的一原子層沉積製程，其包含：

(a) 讓該基材在可於該基材上塗覆一鈦層之狀況下與一鈦源接觸；

(b) 讓該覆有鈦之基材與一氧化劑或水接觸以形成一羥基化表面；

(c) 讓該羥基化表面在一可產生鋁及/或鋇覆層於其上之狀況下與本發明之鋁、鎳及/或鋇前驅體接觸；

(d) 將該覆有鋁、鎳及/或鋇層之基材與一氧化劑或水接觸以形成一羥基化表面；及

(e) 重複步驟(a)至(d)至足夠的重複次數以產生具有預定厚度之鋁、鎳及/或鋇鈦酸鹽膜。

在另一態樣中，本發明有關鋁、鎢及/或鋇供應封裝，其包含一圍住內部體積以容納前述鋁、鎢及/或鋇前驅體之容器。

本發明之又一態樣為有關一原子層沉積製程，其包含脈衝一鈦前驅體蒸氣至一沉積反應器，滌氣(purging)該反應器以除去過多的鈦前驅體，脈衝水蒸氣至反應器，或選擇性地與一氧化劑一起，脈衝一鋁、鎢及/或鋇源至反應器，滌氣反應器以除去過多之鋁、鎢及/或鋇前驅體，及脈衝水蒸氣至反應器，合宜的與一氧化劑。

本發明之再一態樣為有關使用前述之前驅體形成含鋁、鎢及/或鋇膜於基材上，涉及使用化學氣相沉積或原子層沉積，例如將一微電子元件基材與本發明之前驅體蒸氣接觸。

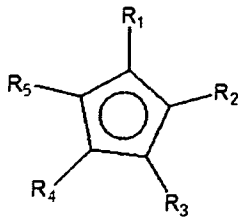
本發明的其他態樣、特徵及實施例可由後文的揭露及後附的申請專利範圍而充分顯見。

【實施方式】

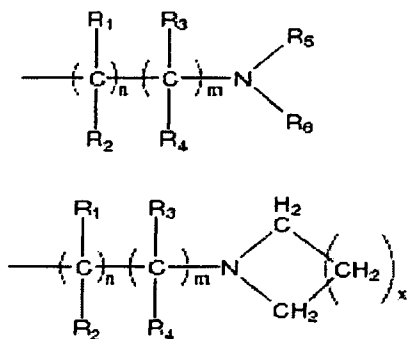
本發明有關可用於鈦酸鹽薄膜之原子層沉積之鋁、鋇、鈦及鎢前驅體，以用於製造微電子元件如快閃記憶體。本發明亦有關製造及使用此前驅體的方法，及選擇性分配此前驅體的供應系統，及使用此前驅體製造之微電子元件。

在一特定態樣中，本發明有關具有結構式為 $M(Cp)_2$ 之前驅體，其中 M 為鋁或鋇；具有結構式為 $X_3M(Cp)_2$ 之前驅體，其中 M 為鈦且 X 為 H 或 $Si(R_a)_3$ ，其中每一 R_a 可為彼此相同或不同，且各自選自 C_1 - C_6 烷基及 C_6 - C_{10} 芳基；及具有結

構式為 $M(Cp)_3$ 之前驅體，其中 M 為鎢，且其中 Cp 為具有下式之環戊二烯基

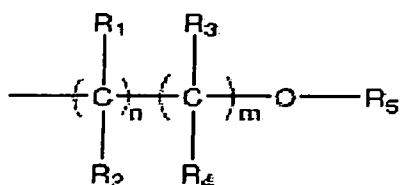


其中每一 R_1-R_5 可為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷胺基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_3-C_6 烷基矽基、 C_2-C_{12} 烯基、 $R^1R^2R^3NNR^3$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 可為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1-C_6 烷基，及懸配位體（其包含可提供金屬中心進一步配位作用的官能基），如胺烷基、烷氧基烷基、芳氧基烷基、亞胺基烷基、及乙醯烷基，其中此種的合宜取代基為具有下式者：



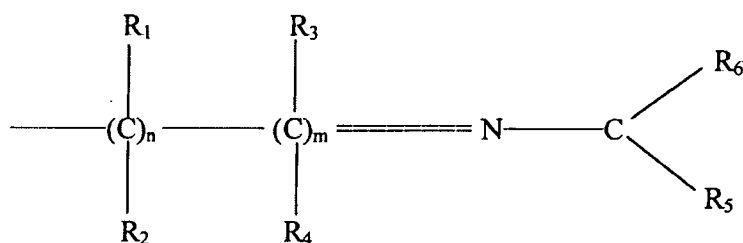
胺烷基

其中每一 R_1-R_4 為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1-C_6 烷基及 C_6-C_{10} 芳基；每一 R_5 及 R_6 為彼此相同或不同，且各自選自 C_1-C_6 烷基； n 及 m 各自選自為具有 0 至 4 的值，但 m 及 n 不能同時為 0，且 x 為選自 1 至 5；



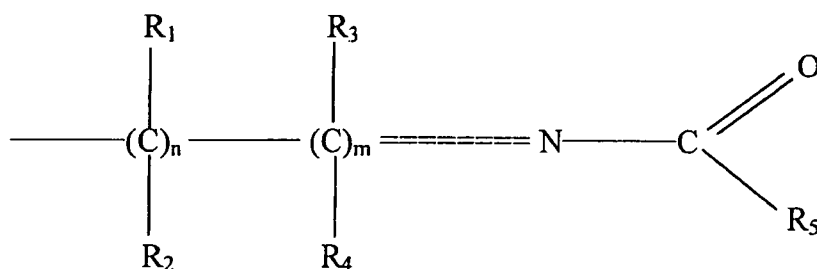
烷氧基烷基及芳氧基烷基

其中每一 R_1 - R_4 為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1 - C_6 烷基及 C_6 - C_{10} 芳基； R_5 為選自 C_1 - C_6 烷基及 C_6 - C_{10} 芳基；且 n 及 m 各自選自為具有 0 至 4 的值，但 m 及 n 不能同時為 0；



亞胺基烷基

其中每一 R_1 - R_6 為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1 - C_6 烷基及 C_6 - C_{10} 芳基；且 n 及 m 各自選自為具有 0 至 4 的值，但 m 及 n 不能同時為 0；



乙 醯 烷 基

其中每一 R_1 - R_4 為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1 - C_6 烷基及 C_6 - C_{10} 芳基； R_5 為選自 C_1 - C_6 烷基及 C_6 - C_{10} 芳基；且 n 及 m 各自選自為具有 0 至 4 的值，但 m 及 n 不能同時為 0。

前述之前驅體可與合宜之鈦前驅體使用以形成鋁、鋇、鈦及 / 或 鈷之鈦酸鹽膜，例如藉由 ALD、CVD 或其他合宜之沉積製程來形成。

在一實施例中，其中前驅體為 $Ba(Cp)_2$ ，使用之前驅體為不與任何路易斯鹼或其他錯合劑配位的形式，亦即不與形成加合物基團如四氫呋喃、二烯、三烯、聚乙烯醚類 (glymes)、二聚乙烯醚類 (diglymes)、三聚乙烯醚類 (triglymes)、四聚乙烯醚類 (tetraglymes) 等的錯合作用。

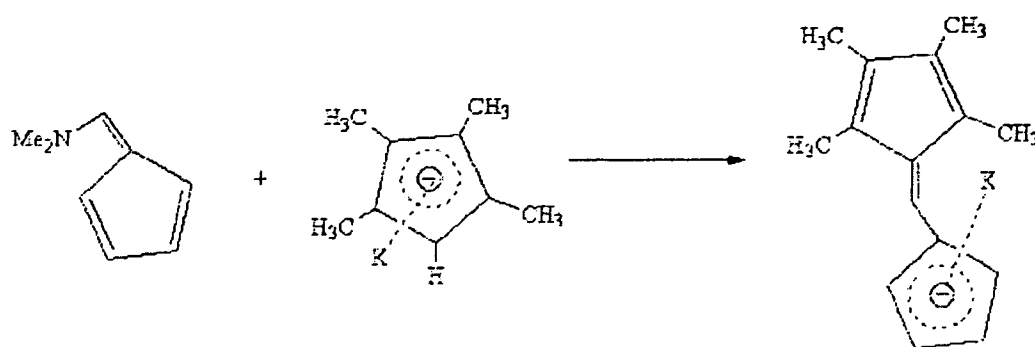
再者或可選擇地，在 $Ba(Cp)_2$ 前驅體之環戊二烯基環上的 R 取代基在特定實施例的結構為排除如在兩個環戊二烯基環的每一環上出現與下列取代基完全相同的組合者：(i) 其中 R_1 - R_5 取代基皆為甲基，(ii) 其中 R_1 - R_5 取代基之三者為異丙基而其餘二者取代基為 H，(iii) 其中 R_1 - R_5 取代基之三者為第三-丁基而其餘二者取代基為 H，(iv) 其中 R_1 - R_5 取代基之四者為甲基而其餘取代基為 $(Me)_2NCH_2CH_2-$ ，及 (v) 其中 R_1 - R_5 取代基之四者為甲基而其餘 $EtOCH_2CH_2-$ ，其中 Et 為乙基。

同樣地， $Sr(Cp)_2$ 前驅體在特定實施例中可選擇滿足至少一下列原則：(a) 前驅體不與四氫呋喃配位，且 (b) R_1 - R_5 為選自排除如在兩個環戊二烯基環的每一環上出現與下列取代基完全相同的組合者：(i) 其中 R_1 - R_5 取代基皆為甲基，及 (ii) 其中 R_1 - R_5 取代基之三者為異丙基而其餘二者取代基為 H。

在另一實施例中，本發明揭露不與任何錯合劑配位之 $\text{Sr}(\text{Cp})_2$ 化合物。

在仍為另一實施例中，本發明前驅體化合物可以路易斯鹼配位體安定化，除了前述的排除情形外。適於此目的之路易斯鹼包括但未限制為烯、二烯、環烯、環辛烯、環辛四烯、炔、取代炔(對稱或不對稱)、胺、二胺、三胺、四胺、聚胺、醚、二乙二醇二醚、三乙二醇二醚、四乙二醇二醚、四甲基硫化物、二烷基硫化物、乙烯基二胺、乙烯基二甲基矽烷、丙烯三甲基矽烷及五甲基二乙烯三胺。

在另一實施例中，環戊二烯基配位體包括一由下列反應形成之配位體(其中第二反應物及最終配位體以 κ (κ) 受體表示):



本發明前驅體可以任何適於揮發的形式使用，以產生前驅體蒸氣而用於與基材接觸的沉積，例如以蒸氣化的液態形式或以溶解或懸浮於一溶劑介質以瞬間蒸氣化的固態，如可昇華固態，或為一具有足夠蒸氣壓力的固態以使其適於蒸氣傳送至沉積反應室，或為其他任何合宜形式。

當使用溶劑以傳送本發明之前驅體時，可使用任何可溶解或分散前驅體以傳送的合宜溶劑介質。例如，溶劑介

質可為單一成份溶劑或一多成份溶劑混合物，其包括溶劑物種如 C_3 - C_{12} 烷、 C_2 - C_{12} 醚、 C_6 - C_{12} 芳香族化合物， C_7 - C_{16} 芳基烷、 C_{10} - C_{25} 芳基環烷、及芳香族化合物、芳基烷及芳基環烷物種之進一步以烷基取代的形式，其中在多個烷基取代基取代的例子中進一步的烷基取代基可為彼此相同或不同且其中每一為各自選自 C_1 - C_8 烷基。較佳之溶劑包括烷、烷基取代苯化合物、四氫萘(tetralin)、烷基取代四氫萘及醚，尤以四氫呋喃，二甲苯、1,4-第三丁基甲苯、1,3-二異丙基苯、四氫萘、二甲基四氫萘、辛烷及癸烷為較合宜的溶劑。

在本發明沉積製程中使用液態傳送以形成沉積金屬膜的例子中，較佳為利用高沸點溶劑以避免金屬前驅體沉積於傳送系統中，如於流動迴路中，及在用於揮發金屬前驅體以形成對應前驅體蒸氣的蒸發器中，否則系統易於受固態沉積及阻塞。例如，在使用低沸點溶劑以傳送前驅體的傳送系統，例如，用於液態傳送原子層沉積之鋁前驅體，溶液前驅體殘餘物將在蒸發器及傳送線路中揮發而留下固態前驅體。此前驅體將實質堆積及阻塞傳送系統。

因此，在本發明多個實施例中，其欲使用高沸點芳香族溶劑，例如在一大氣壓具有沸點在約 140°C 至約 250°C 的芳香族溶劑。例如在用於原子層沉積製程中之液態傳送鋁前驅體應用中，合宜溶劑可包括二甲苯、1,4-第三丁基甲苯、1,3-二異丙基苯、四氫化萘、二甲基四氫化萘及其他烷基取代之芳香族溶劑。

大體而言，在本發明之特定實施例中，本發明之前驅

體組合物為可選擇的包含、組成或基本上組成任何此處揭露的成份及官能基。

與本發明之鋇、鋇、鈦及/或鎳前驅體使用的鈦前驅體具有結構式為 X_2TiCp_2 ，其中Cp同前述，且每一X為各自選自氯、溴、碘、 C_1-C_4 烷基及 C_1-C_4 烷氧基、二烷基醯胺(如式 R_1R_2N- ，其中 R_1 及 R_2 為各自選自 C_1-C_4 烷基)及環烷醯胺基(如式 $(CH_2)_yN-$ ，其中y為選自2、3、4、5及6的整數)。

因為 MCp_2 及 X_2TiCp_2 對羥基端表面為高度敏感，此前驅體易於反應以在如具有自由羥基官能基於其上的半導體晶圓之基材表面上分別形成自體限制的單層。 MO 及 TiO_2 可依序由此前驅體沉積及後退火以獲得不同介電質，例如鋇鈦酸鹽(STO)介電質、鎳鈦酸鹽(LTO)介電質、鋇鈦酸鹽(BTO)介電質及鋇鋇鈦酸鹽(BSTO)介電質。

本發明之環戊二烯基前驅體特別適用於原子沉積層製程，如第1圖圖示說明之製程。

如第1圖所示，顯示一具有貴金屬電極12的一矽基材10(步驟1)。此結構然後於一適合沉積狀況與具有結構式為 TiR_2X_2 之鈦前驅體接觸以形成一結構(步驟2)，其中貴金屬電極12在其上表面以鈦基官能化。因此官能化的結構然後進行與氧化劑[O]如氧、臭氧等或水接觸。可使用一廣泛的氧化劑以達此目的。然後表面與氧化劑反應以形成一羥基化表面(步驟3)。

元件結構的羥基化表面接著與鋇試劑 $Sr(Cp)_2$ 接觸，以產生一鋇化表面(鋇-官能化)(步驟4)。此鋇化表面然後與氧化劑或水接觸以形成羥基化(步驟5)，及羥基化表面接著以

鈦前驅體接觸處理，重複前述步驟(步驟2-5)任何適宜的次數以建立一鋇鈦酸鹽 SrTiO_3 (步驟6)層14。

在此重複方式中，以進行鈦官能化作用、羥化作用、鋇化作用及羥化作用之多個步驟的沉積製程，鋇鈦酸鹽介電膜建立元件結構的電極層上以建立鋇鈦酸鹽膜至一所欲厚度。

利用 Ba、Sr、及 Ti、Ba 與 Sr 混合物及 Ti、La 與 Ta、及 La 與 Ti 的交替層可進行同類物製程。

在此製程之一實施例中，氧化劑為選自氧、臭氧及氧電漿。使用此氧化劑可免除最後退火步驟，如快速降溫退火。

大體而言，本發明實施之鈦酸鹽層厚度可為任何合宜值。在本發明之一特定實施例中，鈦酸鹽層之厚度可在一由 5 nm 至 500 nm 的範圍間或更厚

可用於本發明廣泛實施的鈦前驅體可任何合宜形式，且包括但未限制為前述之 Cp_2TiX_2 ，以及鈦烷氧化物 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ，如 $\text{Ti}(\text{OPr-}i)_4$ 及 $\text{Ti}(\text{OBu-}t)_4$ ，及鈦 β -二酮基配位體烷氧化物 $\text{Ti}([\beta\text{-二酮基配位體}]_2(\text{OR})_2$ ，如 $(\text{Ti}(\text{thd})_2(\text{OPr-}i)_2$ 及 $\text{Ti}(\text{thd})_2(\text{OBu-}t)_2$ 。

一較佳用於形成鈦酸鹽膜的試劑為 $\text{Ba}[(n\text{-Pr})\text{Me}_4\text{Cp}]_2$ 。第2圖圖示為包括以溫度為函數對 $\text{Ba}[(n\text{-Pr})\text{Me}_4\text{Cp}]_2$ 之熱重分析(TG)及微差掃描熱量計(DSC)數據之熱分析數據圖，呈現在 85.6°C 的熔融吸熱峯曲線及 10.88% 的殘留物。

在實施本發明之另一較佳鋇前驅體為雙(五甲基環戊

二烯基)鋁。第3圖圖示為包括以溫度為函數對 $\text{Sr}(\text{Cp}^*)_2$ 之 TG 及 DSC 數據之熱分析數據圖，其中 Cp^* 為五甲基環戊二烯基。

本發明之鋁、鎳、鈹及鋇前驅體可以任何封裝形式提供，如適當的前驅體保存及在使用時後續的傳送。在一實施例中，前驅體封裝包含一界定密閉內部體積以容納前驅體的容器，容器具有一連接至其的閥頭總成。閥頭總成可包括一人工或自動閥控制器，以在完全開啟及完全關閉間依封裝之貯存及分配的要求在閥頭總成調控閥元件的部份。

大體而言，前驅體可以一適宜傳送及使用的形式提供，例如以液態傳送的形式或可選擇地以蒸氣的固態前驅體傳送的形式。

第4圖為圖示本發明之一實施例的含有鋁、鋁、鈹或鎳前驅體之材料貯存及分配封裝 100 的立體圖。

材料貯存及分配封裝 100 包括一容器 102，其可例如為說明用之大致圓柱形，界定一內部體積 104。在此特定實施例中，鋁或鋁前驅體在室溫狀況下為固態，且此前驅體可支撐於在容器之內部體積 104 內配置的托盤 106 之表面上，且托盤具有一流體通道導管 108 與其相連，以在使用容器時利於蒸氣在容氣內向上流動至閥頂總成以分配之。

固態前驅體可塗覆在容器內體積之內表面上，例如在托盤 106 及導管 108 的表面上。此塗覆可經由以蒸氣形式導入前驅體至容器而完成，藉此固態前驅體可凝結一膜於容器表面上。可選擇地，前驅體固態可溶解或懸浮於溶劑介

質中且藉由溶劑揮發作用沉積在容器的內體積上。為此一目的，容器可含有基材物件或成份以在容器內提供額外表面區域以支撐在其上的前驅體膜。

仍為另一可選擇地，固態前驅體可以顆粒或精細分離形式提供，其倒入容器內以保留在其內各自托盤106的上表面。

容器102具有一頸部109，其與閥頭總成110接合。在實施例中顯示，閥頭總成配置一手輪112。閥頭總成110包括分配埠114，其結構為偶合至一配件或連接元件以連接流動迴路至容器。此流動迴路為以第4圖之箭頭A標示，且流動迴路可接合至一下游ALD或化學氣相沉積反應室（未顯示於第4圖中）。

在使用時，加熱容器102，此熱的導入以箭號Q顯示於圖上，故在容器內的固態前驅體至少部份揮發以提供前驅體蒸氣。前驅體蒸氣當手輪112傳動至一閥開的位置時，由容器中經由在閥總成110之閥通道釋出，此時由前驅體釋出的蒸氣分配入流動迴路中，如以箭號A顯示於圖上。

在前驅體之固態傳送狀況，前驅體可以形成一溶液或懸浮液而於一溶劑介質中提供。此含前驅體溶劑組成物然後可以液態傳送及瞬間蒸氣化而產生前驅體蒸氣而傳送。前驅體蒸氣在沉積狀況下與基材接觸，以沉積金屬例如鋇、鋇、鈿及/或鐳，為一膜於基材上。

在一實施例中，前驅體溶解於一離子液體介質中，來自此介質的前驅體蒸氣在分配狀況下由離子液體溶液中移出。

如仍為另一可選擇地，前驅體可在容器內部體積中的一合宜固態相物理吸附保存介質上以吸附態保存。當使用時，前驅體蒸氣由容器在可使吸附之前驅體由固態相物理吸附保存介質解吸附的狀況下而分配。

用於前驅體傳送之供應容器可為多種不同型態，且可使用如由ATMI公司(美國康乃迪克州旦布里市)購得以商標名SDS、SAGE、VAC、VACSorb、及ProE-Vap出售的容器，因為其可適當的用於本發明之特定別驅體的特定貯存及分配的應用。

因此可使用本發明之前驅體以形成前驅體蒸氣而與基材接觸，以沉積一鋇、鋇、鉍或釷薄膜於其上，其與來自合宜之鈦源試劑的鈦同時或依序沉積，以產生一鈦酸鹽膜如鋇鈦酸鹽、釷鈦酸鹽、鉍鈦酸鹽、鋇鈦酸鹽及鋇鋇鈦酸鹽。

在一較佳態樣中，本發明利用鋇、鋇、鉍及/或釷前驅體與使用合宜鈦源試劑以進行原子層沉積，產生具有優良介電特性之ALD膜，其以高步階覆蓋性均勻的覆蓋於基材上，即使其為高深寬比的結構。

依此，本發明之鋇、鋇、鉍及/或釷前驅體可使多種微電子元件以具有高介電常數鈦酸鹽膜製造之，例如半導體產品、平面顯示器等。

本發明的特徵及優點可由下列非用以限制之實施例而充份顯現。

實施例 1

在合成雙(五甲基環戊二烯基)鋇 $((\text{Cp}^*)_2\text{Sr})$ 中，五甲基環戊二烯基鉀 $(\text{KCp}^*, 5.11 \text{ 克}, 29.29 \text{ mmol})$ 加至一二碘化鋇 $(\text{SrI}_2, 5.00 \text{ 克}, 14.64 \text{ mmol})$ 於 300 ml 二乙醚的攪拌懸浮液中。混合物攪拌 48 小時，過濾，並在真空濃縮以獲得 4.10 克雙(五甲基二烯基)鋇二乙醚加成物 $((\text{Cp}^*)_2\text{Sr}(\text{OEt}_2))$ 。以一甲苯迴流方法除去配位二乙醚。在一基本但非用以限制的例子中，100 克 $(\text{Cp}^*)_2\text{Sr}(\text{OEt}_2)$ 可溶於 150 ml 甲苯中。甲苯溶液加熱至 110°C 並在真空下緩慢除去甲苯/二乙醚可得淡黃固體。此製程再重複三次以獲得無乙醚之 $(\text{Cp}^*)_2\text{Sr}$ 。在 $120\text{-}130^\circ\text{C}$ 昇華以獲得高純度 $(\text{Cp}^*)_2\text{Sr}$ 。

原子層沉積製程大致如第 1 圖圖示進行，其中該製程涉及脈衝一鈦前驅體蒸氣至一沉積反應器，滌氣該反應器以除去過多的鈦前驅體，脈衝具有或不具有氧化劑(如 O_2 、 O_3 或 N_2O)之水蒸氣至反應器，接著脈衝一鋇源至反應器並然後滌氣，接著導入具有或不具有氧化劑之水蒸氣。重複此製程直至達到一所欲膜厚度的鋇鈦酸鹽膜。沉積溫度在由 250°C 至 500°C 範圍間為有利的。脈衝速率為依 10 毫秒至 30 秒或更多的狀況。沉積後，膜可能需要快速高溫退火(RTA)以獲得結晶 SrTiO_3 膜，RTA 處理的溫度在 500°C 至 900°C 間，退火的時間在數秒至 30 分鐘或更多。除了前述退火處理外或在退火處理時，在反應劑步驟中可使用一氧電漿。

可進行對應的合成作用以形成本發明之其他環戊二烯化合物，例如鈹化合物。

雖然本文已配合本發明之特定態樣、特徵及說明實施

例詳述，可瞭解本發明並未因此受限，而基於本發明之揭露熟於此技人士可依說明本身之教示而延伸至及涵括至多種其他變化、潤飾及可改變的實施例。相對地，本發明於下文的申請專利範圍為用以寬廣的說明及解釋，如在本發明之發明精神及範疇內包括所有的變化、潤飾及可改變的實施例。

【圖式簡單說明】

第1圖圖示說明利用本發明之前驅體的原子層沉積製程。

第2圖圖示為包括以溫度為函數對 $\text{Ba}[(n\text{-Pr})\text{Me}_4\text{Cp}]_2$ 之熱重分析(TG)及微差掃描熱量計(DSC)數據之熱分析數據圖，呈現在 85.6°C 的熔融吸熱峯曲線及 10.88% 的殘留物。

第3圖圖示為包括以溫度為函數對 $\text{Sr}(\text{Cp}^*)_2$ 之 TG 及 DSC 數據之熱分析數據圖，其中 Cp^* 為五甲基環戊二烯基。

第4圖為圖示本發明之一實施例的含有鋇、鋇或鋇前驅體之材料貯存及分配封裝的立體圖

【主要元件符號說明】

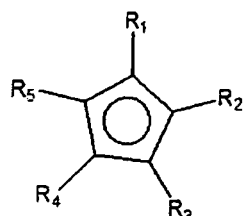
10 基材	12 貴金屬電極
100 材料貯存及分配封裝	102 容器
104 內部體積	106 托盤
108 流體通道導管	109 頸部
110 閥頭總成	112 手輪
114 分配埠	箭頭 A 流動迴路

箭頭 Q 導入的熱

14 鋇鈦酸鹽 SrTiO_3 層

十、申請專利範圍：

1. 一種前驅體，其結構式為 $M(Cp)_2$ ，其中 M 為鋇或鋇，且其中 Cp 為具有下式之環戊二烯基



其中每一 R_1 - R_5 可為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 胺基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_3 - C_6 烷基矽基、 C_2 - C_{12} 烯基、 $R^1R^2R^3NNR^3$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 可為彼此相同或不同，且可各自選自氫、 C_1 - C_6 烷基，及懸配位體，該懸配位體包含可提供金屬中心 M 進一步配位作用的官能基，其中 R_1 - R_5 不能同時皆為甲基且其中該前驅體不與四氫呋喃配位。

2. 如申請專利範圍第1項所述之前驅體，其中 M 為鋇。

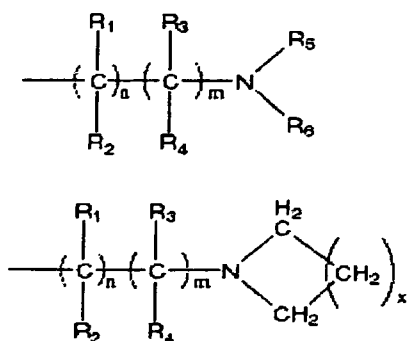
3. 如申請專利範圍第1項所述之前驅體，其中 M 為鋇。

4. 如申請專利範圍第1項所述之前驅體，包含 $Ba[(n-Pr)Me_4Cp]_2$ 。

5. 如申請專利範圍第1項所述之前驅體，其中該懸配位體包括一配位體，其係選自由下列所組成之群組：胺烷基、烷氧基烷基、芳氧基烷基、亞胺基烷基、及乙醯烷基。

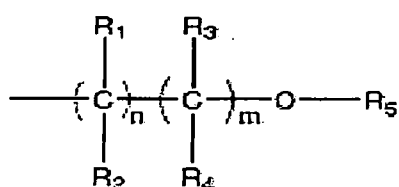
6. 如申請專利範圍第1項所述之前驅體，其中該懸配位體包括一配位體，其係選自由下列所組成之群組：

(A)具有下式之胺烷基：



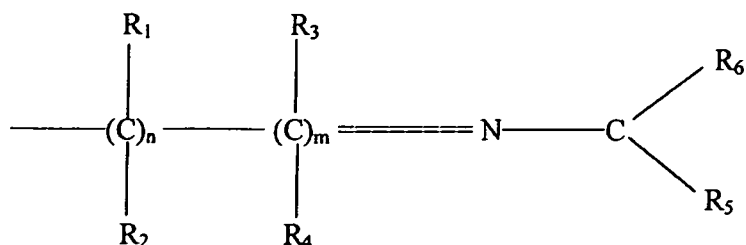
其中每一 R_1 - R_4 為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1 - C_6 烷基及 C_6 - C_{10} 芳基；每一 R_5 及 R_6 為彼此相同或不同，且各自選自 C_1 - C_6 烷基； n 及 m 可各自選自 0 至 4 中，但 m 及 n 不能同時為 0，且 x 可選自 1 至 5；

(B)具有下式之烷氧基烷基及芳氧基烷基：



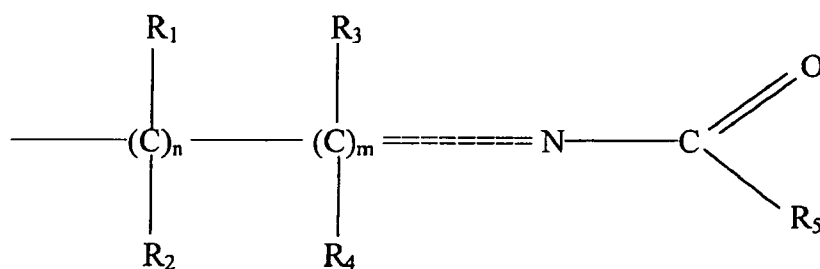
其中每一 R_1 - R_4 為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1 - C_6 烷基及 C_6 - C_{10} 芳基； R_5 為選自 C_1 - C_6 烷基及 C_6 - C_{10} 芳基；且 n 及 m 可各自選自 0 至 4 中，但 m 及 n 不能同時為 0；

(C)具有下式之亞胺基烷基：



其中每一 R_1-R_6 為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1-C_6 烷基及 C_6-C_{10} 芳基；且 n 及 m 可各自選自 0 至 4 中，但 m 及 n 不能同時為 0；

(D)具有下式之乙醯烷基：



其中每一 R_1 - R_4 為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1 - C_6 烷基及 C_6 - C_{10} 芳基； R_5 為選自 C_1 - C_6 烷基及 C_6 - C_{10} 芳基；且 n 及 m 可各自選自 0 至 4 中，但 m 及 n 不能同時為 0。

7. 如申請專利範圍第1項所述之前驅體，其中該懸配位體包括 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 。

8. 如申請專利範圍第1項所述之前驅體，其中M為銀且該前驅體未與任何錯合劑配位。

9. 如申請專利範圍第1項所述之前驅體，其中M為鋁且該前驅體未與任何路易斯鹼配位。

10. 如申請專利範圍第1項所述之前驅體，其中M為鋁且該前驅體未與以下任一者配位：二烯、三烯、聚乙烯醚類(glymes)、二聚乙烯醚類(diglymes)、三聚乙烯醚類(triglymes)及四聚乙烯醚類(tetraglymes)。

11. 如申請專利範圍第1項所述之前驅體，其中M為鋁且 R_1 - R_5 之選擇為排除在兩個環戊二烯基環的每一環上出現與下列完全相同的取代基組合者：(i)其中 R_1 - R_5 取代基之三者為異丙基而其餘二者取代基為H，(ii)其中 R_1 - R_5 取代基之三者為第三-丁基而其餘二者取代基為H，(iii)其中 R_1 - R_5 取代基之四者為甲基而其餘取代基為 $(Me)_2NCH_2CH_2-$ ，及(iv)其中 R_1 - R_5 取代基之四者為甲基而其餘取代基為 $EtOCH_2CH_2-$ ，其中Et為乙基。

12. 如申請專利範圍第1項所述之前驅體，其中M為鋁，當與一路易斯鹼錯合時，需滿足下列條件： R_1 - R_5 之選擇為排除在兩個環戊二烯基環的每一環上出現與下列完全相同的取代基組合者：(i)其中 R_1 - R_5 取代基之三者為異丙基而其餘二者取代基為H，(ii)其中 R_1 - R_5 取代基之三者為第三-丁基而其餘二者取代基為H，(iii)其中 R_1 - R_5 取代基之四者為甲基而其餘取代基為 $(Me)_2NCH_2CH_2-$ ，及(iv)其中 R_1 - R_5 取代基之四者為甲基而其餘取代基為 $EtOCH_2CH_2-$ ，其中Et

為乙基。

13. 如申請專利範圍第1項所述之前驅體，其中M為鋁，且滿足至少一下列狀況：(1)該前驅體不與任何路易斯鹼配位，以及(2) R_1-R_5 之選擇為排除在兩個環戊二烯基環的每一環上出現與下列完全相同的取代基組合者：(i)其中 R_1-R_5 取代基之三者為異丙基而其餘二者取代基為H，(ii)其中 R_1-R_5 取代基之三者為第三-丁基而其餘二者取代基為H，(iii)其中 R_1-R_5 取代基之四者為甲基而其餘取代基為 $(Me)_2NCH_2CH_2-$ ，及(iv)其中 R_1-R_5 取代基之四者為甲基而其餘取代基為 $EtOCH_2CH_2-$ ，其中Et為乙基。

14. 如申請專利範圍第1項所述之前驅體，其中M為鋁，且滿足至少一下列狀況：(a)該前驅體不與四氫呋喃配位，以及(b) R_1-R_5 之選擇為排除在兩個環戊二烯基環的每一環上出現與下列完全相同的取代基組合者：其中 R_1-R_5 取代基之三者為異丙基而其餘二者取代基為H。

15. 如申請專利範圍第1項所述之前驅體，其中M為鋁，且以一路易斯鹼安定該前驅體。

16. 如申請專利範圍第1項所述之前驅體，其位在一選自烷及醚的溶劑介質中。

17. 如申請專利範圍第16項所述之前驅體，其中該溶劑介

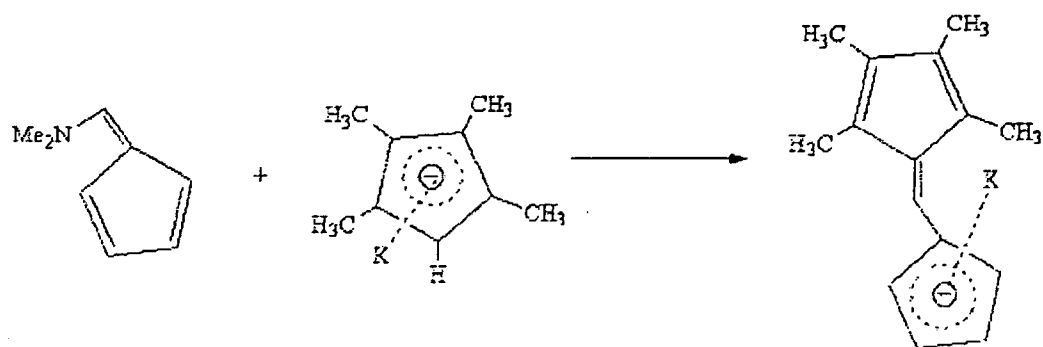
質包含四氫呋喃。

18. 如申請專利範圍第16項所述之前驅體，其中該溶劑介質包含辛烷。

19. 如申請專利範圍第16項所述之前驅體，其中該溶劑介質包含癸烷。

20. 如申請專利範圍第1項所述之前驅體，其中M為鋇且該前驅體未與任何錯合劑配位。

21. 如申請專利範圍第1項所述之前驅體，其中該環戊二烯基配位體包括一由下列反應形成之配位體：



22. 一種前驅體組成物，包含如申請專利範圍第1項所述之前驅體於一溶劑介質中。

23. 如申請專利範圍第22項所述之前驅體組成物，其中該

溶劑介質包一溶劑物種，其係選自由下列物質組成的群組： C_3 - C_{12} 烷、 C_2 - C_{12} 醚、 C_6 - C_{12} 芳香族化合物， C_7 - C_{16} 芳基烷、 C_{10} - C_{25} 芳基環烷、及芳香族化合物、芳基烷及芳基環烷物種之進一步以烷基取代的形式，其中在該等多個烷基取代基取代的例子中，該進一步的烷基取代基可為彼此相同或不同且其中每一者係各自選自 C_1 - C_8 烷基。

24. 如申請專利範圍第22項所述之前驅體組成物，其中該溶劑介質包含一溶劑物種，其係選自由下列組成的群組：烷、烷基取代之苯化合物、四氫萘(tetralin)、烷基取代之四氫萘及醚。

25. 如申請專利範圍第22項所述之前驅體組成物，其中該溶劑介質包一溶劑物種，其係選自由下列組成的群組：四氫呋喃，二甲苯、1,4-第三丁基甲苯、1,3-二異丙基苯、四氫萘、二甲基四氫萘、辛烷及癸烷。

26. 如申請專利範圍第22項所述之前驅體組成物，其中該溶劑介質包含一溶劑物種，其係選自由在一大氣壓下具有沸點在約 140°C 至約 250°C 的芳香族溶劑組成的群組。

27. 如申請專利範圍第22項所述之前驅體組成物，其中該溶劑介質包含一溶劑物種，其係選自由下列組成的群組：二甲苯、1,4-第三丁基甲苯、1,3-二異丙基苯、四氫萘、二甲基四氫萘及其他烷基取代之芳香族溶劑。

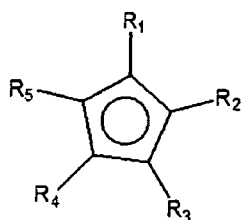
28. 一種如申請專利範圍第1項所述之固態前驅體。

29. 一種形成一內含金屬之材料在一基材上之方法，其中該金屬為鋇或鋇，該方法包含讓該基材與如申請專利範圍第1項所述之一前驅體之一蒸氣接觸，以由該蒸氣沉積該金屬於該基材上。

30. 如申請專利範圍第29項所述之方法，包含以原子層沉積法將鋇及/或鋇沉積於該基材上。

31. 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該原子層沉積更包含由一鈦前驅體沉積鈦於該基材上。

32. 如申請專利範圍第31項所述之方法，其中該鈦前驅體包含具有結構式為 X_2TiCp_2 之一前驅體，其中 Cp 為具有下式結構之環戊二烯基



其中每一 R_1-R_5 可為彼此相同或不同，且可各自選自氫、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 胺基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_3-C_6 烷基矽基、 C_2-C_{12} 烯基、 $R^1R^2R^3NNR^3$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 可為彼此相同或不同，且可各自選自氫、 C_1-C_6 烷基，及懸配

位體，該懸配位體包含可提供金屬中心M進一步配位作用的官能基，且每一X為可各自選自氯、溴、碘、C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷氧基、二烷基醯胺及環烷醯胺基中。

33. 如申請專利範圍第32項所述之方法，其中X係選自具有結構式為R₁R₂N-之二烷基醯胺，其中R₁及R₂可各自選自C₁-C₄烷基，及具有結構式為(CH₂)_yN-之環烷醯胺基中，其中y為選自2、3、4、5及6的一整數。

34. 如申請專利範圍第31項所述之方法，其中該鈦前驅體包含一前驅體，其係選自由鈦烷氧化物及鈦β-二酮基配位體烷氧化物所組成之群組中。

35. 如申請專利範圍第31項所述之方法，其中該鈦前驅體包含一鈦前驅體，其係選自由Ti(OPr-i)₄、Ti(Obu-t)₄、(Ti(thd)₂(OPr-i)₂及Ti(thd)₂(Obu-t)₂所組成之群組中。

36. 如申請專利範圍第31項所述之方法，其中該基材包含羥基官能基於其上。

37. 如申請專利範圍第31項所述之方法，其中該基材包含一半導體基材。

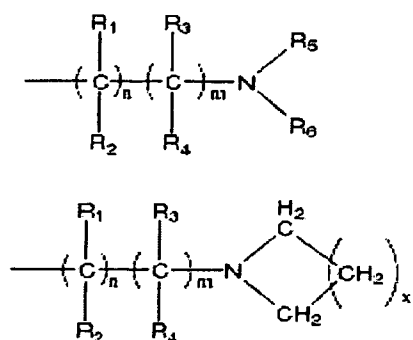
38. 如申請專利範圍第31項所述之方法，其中在該基材上之該內含金屬之材料包含鋁及/或鋇鈦酸鹽。

39. 如申請專利範圍第38項所述之方法，其中該鋇及/或鋇鈦酸鹽包含一鈦酸鹽，其係選自由鋇鈦酸鹽、鋇鈦酸鹽及鋇鋇鈦酸鹽所組成之群組。

40. 如申請專利範圍第32項所述之方法，其中該懸配位體包括一配位體，其係選自由下列所組成之群組：胺烷基、烷氧基烷基、芳氧基烷基、亞胺基烷基、及乙醯烷基。

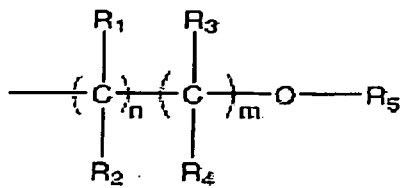
41. 如申請專利範圍第32項所述之方法，其中該懸配位體包括一配位體，其係選自由下列所組成之群組：

(A)具有下式之胺烷基：



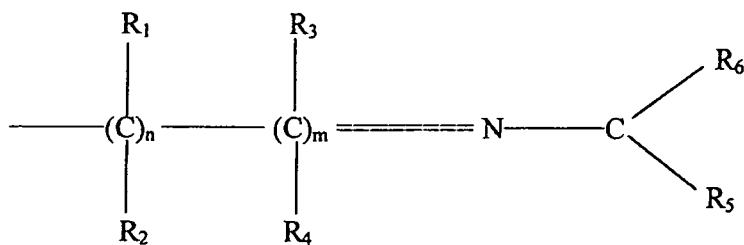
其中每一 $\text{R}_1\text{-R}_4$ 為彼此相同或不同，且各自選自氫、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基及 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基；每一 R_5 及 R_6 為彼此相同或不同，且各自選自 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基； n 及 m 可各自選自0至4中，但 m 及 n 不能同時為0，且 x 為選自1至5；

(B)具有下式之烷氧基烷基及芳氧基烷基：



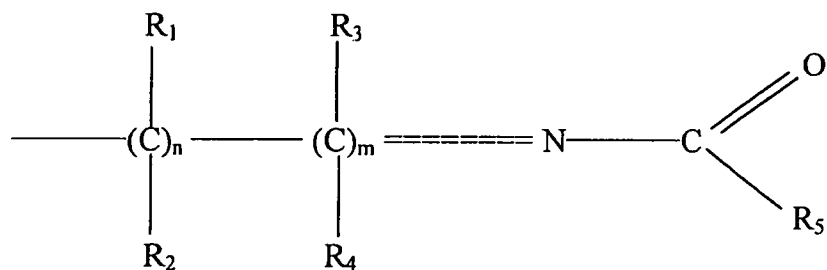
其中每一 R_1 - R_4 為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1 - C_6 烷基及 C_6 - C_{10} 芳基； R_5 為選自 C_1 - C_6 烷基及 C_6 - C_{10} 芳基；且 n 及 m 可各自選自 0 至 4 中，但 m 及 n 不能同時為 0；

(C)具有下式之亞胺基烷基：



其中每一 R_1-R_6 為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1-C_6 烷基及 C_6-C_{10} 芳基；且 n 及 m 可各自選自 0 至 4 中，但 m 及 n 不能同時為 0；

(D)具有下式之乙醯烷基：



其中每一 R_1 - R_4 為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1 - C_6 烷基及 C_6 - C_{10} 芳基； R_5 為選自 C_1 - C_6 烷基及 C_6 - C_{10} 芳基；且 n 及 m 可各自選自 0 至 4 中，但 m 及 n 不能同時為 0。

42. 如申請專利範圍第 38 項所述之方法，其中該鋇及 / 或鋇鈦酸鹽係沉積於一矽基材上。

43. 如申請專利範圍第 38 項所述之方法，其中該鋇及 / 或鋇鈦酸鹽係沉積於一半導體基材上。

44. 如申請專利範圍第 38 項所述之方法，其係於一製造一半導體元件的方法中進行。

45. 如申請專利範圍第 44 項所述之方法，其中該半導體元件包含一快閃記憶體元件。

46. 一種用以在一基材上形成一鋇及 / 或鋇鈦酸鹽膜之原子層沉積製程，包含：

(a) 在可塗覆一鈦層於該基材上之狀況下，讓該基材與一鈦源接觸；

(b) 讓該覆有鈦之基材與一氧化劑或水接觸以形成一羥基化表面；

(c) 在一可產生鋇及 / 或鋇覆層於該羥基化表面上之狀況下，讓該羥基化表面與申請專利範圍第 1 項所述之鋇及 / 或鋇前驅體接觸；

(d) 將該覆有鋇及/或鋇層之基材與一氧化劑或水接觸以形成一羥基化表面；及

(e) 重複步驟(a)至(d)至足夠的重複次數以產生具有預定厚度之鋇及/或鋇鈦酸鹽膜。

47. 如申請專利範圍第46項所述之製程，其中該預定厚度在5 nm至500nm範圍間。

48. 一種前驅體供應封裝，包含一容器，其圍住一內體積以容納如申請專利範圍第1項所述之前驅體。

49. 如申請專利範圍第48項所述之封裝，其中該前驅體為固態形式。

50. 如申請專利範圍第48項所述之封裝，其中該前驅體為液態形式。

51. 如申請專利範圍第48項所述之封裝，其中該容器之內體積中包含可增加表面的結構於其內。

52. 如申請專利範圍第51項所述之封裝，其中該可增加表面之結構包括多數托盤。

53. 如申請專利範圍第48項所述之封裝，其中該容器之內體積可容納支撐物件，用以支撐該前驅體於其上。

54. 如申請專利範圍第48項所述之封裝，其中包含於該容器內的該前驅體係為顆粒形式。

55. 如申請專利範圍第48項所述之封裝，其中包含於該容器內的該前驅體係為一支撐結構上之一塗覆層。

56. 如申請專利範圍第48項所述之封裝，其中包含於該容器內的該前驅體係為一溶劑溶液或懸浮液。

57. 如申請專利範圍第48項所述之封裝，其中包含於該容器內的該前驅體係為一離子液態介質。

58. 如申請專利範圍第48項所述之封裝，其中包含於該容器內的該前驅體係以一種於一固相物理吸附劑上之吸附態存在。

59. 一種原子層沉積製程，包含：

脈衝一鈦前驅體蒸氣至一沉積反應器；

滌氣該反應器，以除去過多的鈦前驅體；

脈衝水蒸氣至該反應器；

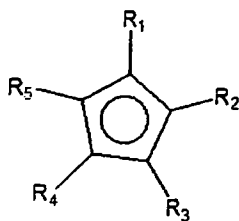
脈衝一鋇及/或鋇源至該反應器；

滌氣該反應器以除去過多之鋇及/或鋇前驅體；以及

脈衝水蒸氣至該反應器

其中該鋇及/或鋇源包含一前驅體，其結構式為 $M(Cp)_2$ ，其

中 M 為鋇或鋇，且其中 Cp 為具有下式之環戊二烯基



其中每一 R₁-R₅ 可為彼此相同或不同，且各自選自氫、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂胺基、C₆-C₁₀芳基、C₁-C₁₂烷氧基、C₃-C₆烷基矽基、C₂-C₁₂烯基、R¹R²R³NNR³，其中 R¹、R²及 R³可為彼此相同或不同，且可各自選自氫、C₁-C₆烷基，及懸配位體，該懸配位體包含可提供金屬中心 M 進一步配位作用的官能基，其中 R₁-R₅ 不能同時皆為甲基且其中該前驅體不與四氫呋喃配位。

60. 如申請專利範圍第 59 項所述之製程，其中該脈衝及滌氣係以一重複循環來進行。

61. 如申請專利範圍第 59 項所述之製程，其係在一介於 250°C 至 500°C 的溫度範圍中進行。

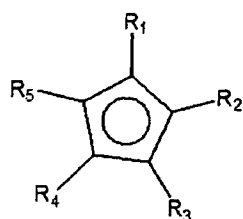
62. 如申請專利範圍第 59 項所述之製程，其中該些脈衝步驟進行的時間週期介於 10 毫秒至 30 秒之間。

63. 如申請專利範圍第 59 項所述之製程，其更包含在介於約 500°C 至 900°C 的溫度下快速退火，退火時間可高達 30 分鐘。

64. 如申請專利範圍第59項所述之製程，其中該脈衝水蒸氣的步驟係附隨一氧化劑來進行。

65. 如申請專利範圍第64項所述之製程，其中該氧化劑係選自由氧、臭氧及氧電漿所組成之群組。

66. 一種化學氣相沉積製程，包含在氣相沉積狀況下，讓一基材與一鋇及/或鋇前驅體蒸氣及與一鈦前驅體蒸氣接觸，以形成一鋇及/或鋇鈦酸鹽膜於該基材上，其中該鋇及/或鋇前驅體具有結構式為 $M(Cp)_2$ ，其中 M 為鋇或鋇，且 Cp 為具有下式之環戊二烯基



其中每一 R_1 - R_5 可為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 胺基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_3 - C_6 烷基矽基、 C_2 - C_{12} 烯基、 $R^1R^2R^3NNR^3$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 可為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1 - C_6 烷基，及懸配位體，該懸配位體包含可提供該金屬中心 M 進一步配位作用的官能基，其中 R_1 - R_5 不能同時皆為甲基且其中該前驅體不與四氫呋喃配位。

67. 一種製造一微電子元件的方法，包含讓一微電子元件

基材與如申請專利範圍第1項所述之前驅體接觸。

68. 如申請專利範圍第67項所述之方法，其中該接觸步驟包含化學氣相沉積。

69. 如申請專利範圍第67項所述之方法，其中該接觸步驟包含原子層沉積。

70. 一種沉積一金屬於一基材上的方法，包含在一溶劑介質中以一含有如申請專利範圍第1項所述之前驅體的前驅體組成物來進行一液態傳送沉積製程，其中該溶劑介質包含一溶劑物種，其係選自由下列物質所組成的群組： C_3 - C_{12} 烷、 C_2 - C_{12} 醚、 C_6 - C_{12} 芳香族化合物， C_7 - C_{16} 芳基烷、 C_{10} - C_{25} 芳基環烷、及芳香族化合物、芳基烷及芳基環烷物種之進一步以烷基取代的形式，其中在多個烷基取代基取代的例子中，該進一步的烷基取代基可為彼此相同或不同且其中每一者為各自選自 C_1 - C_8 烷基。

71. 如申請專利範圍第70項所述之方法，其中該溶劑介質包含一溶劑物種，其係選自由下列所組成的群組：烷、烷基取代之苯化合物、四氫萘(tetralin)、烷基取代之四氫萘及醚。

72. 如申請專利範圍第70項所述之方法，其中該溶劑介質包含一溶劑物種，其係選自由下列所組成的群組：四氫呋喃，二甲苯、1,4-第三丁基甲苯、1,3-二異丙基苯、四氫萘、

二甲基四氫萘、辛烷及癸烷。

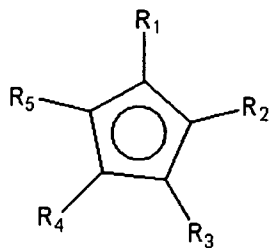
73. 如申請專利範圍第70項所述之方法，其中該溶劑介質包含一溶劑物種，其係選自由在一大氣壓具有沸點在約140°C至約250°C的芳香族溶劑所組成的群組。

74. 如申請專利範圍第70項所述之方法，其中該溶劑介質包含一溶劑物種，其係選自由下列所組成的群組：二甲苯、1,4-第三丁基甲苯、1,3-二異丙基苯、四氫萘、二甲基四氫萘及其他烷基取代之芳香族溶劑。

75. 如申請專利範圍第70項所述之方法，其中該液態傳送沉積製程包含原子層沉積。

76. 一種前驅體組成物，其包含：

一前驅體，結構式為 $M(Cp)_2$ ，其中M為鋁或鋇，且Cp為具有下列結構式之環戊二烯基：



其中每一R₁-R₅可為彼此相同或不同，且各自選自氫、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂胺基、C₆-C₁₀芳基、C₁-C₁₂烷氧基、C₃-C₆烷基矽基、C₂-C₁₂烯基、R¹R²R³NNR³，其中R¹、R²及R³可

為彼此相同或不同，且可各自選自氫、 C_1 - C_6 烷基，及懸配位體，該懸配位體包含可提供該金屬中心M進一步配位作用的官能基，其中該前驅體不與四氫呋喃配位；以及

一溶劑介質，其中該溶劑介質包含一溶劑物種，其係選自由下列物質組成的群組： C_3 - C_{12} 烷、 C_2 - C_{12} 醚、 C_6 - C_{12} 芳香族化合物， C_8 - C_{16} 芳基烷、 C_{10} - C_{25} 芳基環烷、及芳香族化合物、芳基烷及芳基環烷物種之進一步以烷基取代的形式，其中在多個烷基取代基取代的例子中，該進一步的烷基取代基可為彼此相同或不同且其中每一者係各自選自 C_1 - C_8 烷基。

77.如申請專利範圍第76項所述之前驅體組成物，其中該溶劑介質包含一溶劑物種，其係選自由下列物質所組成的群組：二甲苯、四氫萘、及烷基取代之四氫萘。

78.如申請專利範圍第76或77項所述之前驅體組成物，其包含雙(五甲基環戊二烯基)鋁。

79.如申請專利範圍第76項所述之前驅體組成物，其包含雙(五甲基環戊二烯基)鋁及二甲苯。

80.如申請專利範圍第76項所述之前驅體組成物，其包含雙(五甲基環戊二烯基)鋁及四氫萘。

81.如申請專利範圍第76或77項所述之前驅體組成物，其

包含雙(四甲基-n-丙基環戊二烯基)鋇。

82. 如申請專利範圍第76項所述之前驅體組成物，其包含雙(四甲基-n-丙基環戊二烯基)鋇及二甲苯。

83. 如申請專利範圍第76項所述之前驅體組成物，其包含雙(四甲基-n-丙基環戊二烯基)鋇及四氫萘。

84. 一種在一基材上沉積金屬的方法，其包含揮發如申請專利範圍第76至83項中任一項所述之一前驅體組成物的步驟，以形成前驅體蒸氣，及將該基材接觸該前驅體蒸氣以沉積該金屬於該基材上。

85. 如申請專利範圍第84項所述之方法，其包含化學氣相沉積或原子層沉積。

86. 如申請專利範圍第84或85項所述之方法，其包含該前驅體的液態傳送步驟或固態傳送步驟。

87. 一種微電子元件，其包含根據申請專利範圍第84至86項中任一項所述之方法而形成的一金屬膜。

88. 一種前驅體供應封裝，其包括根據申請專利範圍第76至83項中任一項所述之一前驅體組成物。

89.如申請專利範圍第88項所述之前驅體供應封裝，其中該前驅體組成物包含：一前驅體，其係選自由雙(五甲基環戊二烯基)鋁及雙(四甲基-n-丙基環戊二烯基)鋁所組成的群組；以及一溶劑介質，該溶劑介質包括一溶劑物種，該溶劑物種係選自由二甲苯及四氫萘所組成的群組。

90.一種在一基材上沉積一鋁鈦酸鹽晶體膜的方法，其包含以多個鋁及鈦前驅體進行一原子層沉積(ALD)的步驟，其中該鋁前驅體係選自以下物質：

(i)結構式為 Cp-M-Cp 的該些前驅體，

其中：

M為鋁；

Cp為環戊二烯基，其中在該環戊二烯基的個別環碳原子上具有 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 取代基；及

每一 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 可為彼此相同或不同，且可各自選自氫、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 胺基、 C_1 - C_{12} 烷胺基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_3 - C_{10} 環烷基、 C_2 - C_{12} 烯基、 C_7 - C_{12} 芳烷基、 C_7 - C_{12} 烷芳基、 C_6 - C_{12} 芳基、 C_5 - C_{12} 雜芳基、 C_1 - C_{10} 過氟烷基、選自由下列所組成的群組的含矽基團：矽基、烷矽基、過氟烷矽基、三芳矽基及烷矽矽基 (alkylsilylsilyl)、 $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{NNR}^c$ ，其中 R^a 、 R^b 及 R^c 可為彼此相同或不同，且可各自選自氫、 C_1 - C_6 烷基，及懸配位體，該懸配位體包含可提供該金屬中心進一步配位作用的官能基，其中該前驅體不與四氫呋喃配位；以及

(ii)該些前驅體(i)的路易斯鹼加成物。

91. 一種在一基材上沉積一鋇鈦酸鹽晶體膜的方法，其包含在產生該鋇鈦酸鹽晶體膜的製程情況下，以多個鋇及鈦前驅體進行一原子層沉積 (ALD) 的步驟，其中該鋇前驅體為雙 (n-丙基四甲基環戊-二烯基) 鋇。

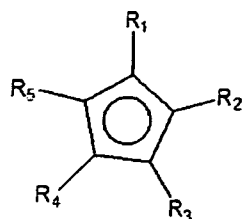
92. 如申請專利範圍第91項所述之方法，其中該製程情況包括 250°C 至 500°C 的溫度範圍。

93. 如申請專利範圍第91項所述之方法，其不包括退火步驟。

94. 如申請專利範圍第91項所述之方法，其中該基材包含一微電子元件基材。

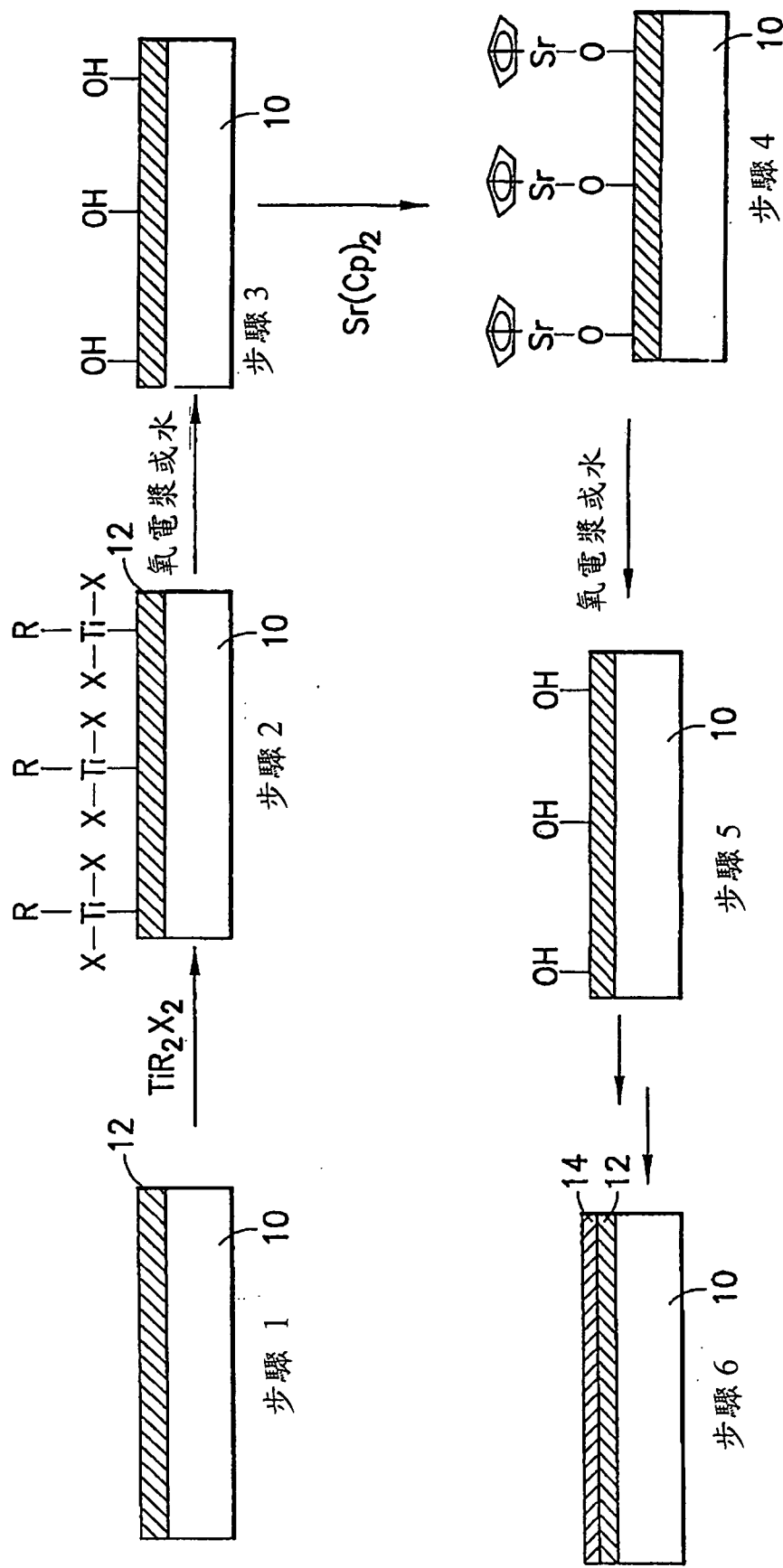
95. 如申請專利範圍第91項所述之方法，其中進行該方法以製造一高介電常數微電子元件。

96. 一種在一基材上沉積一鋇薄膜的方法，該方法包含將該基板與一前驅體組成物蒸氣接觸，其中該前驅體組成物包含具有結構式為 $M(Cp)_2$ 之化合物，其中 M 為鋇，且其中 Cp 為具有下式之環戊二烯基

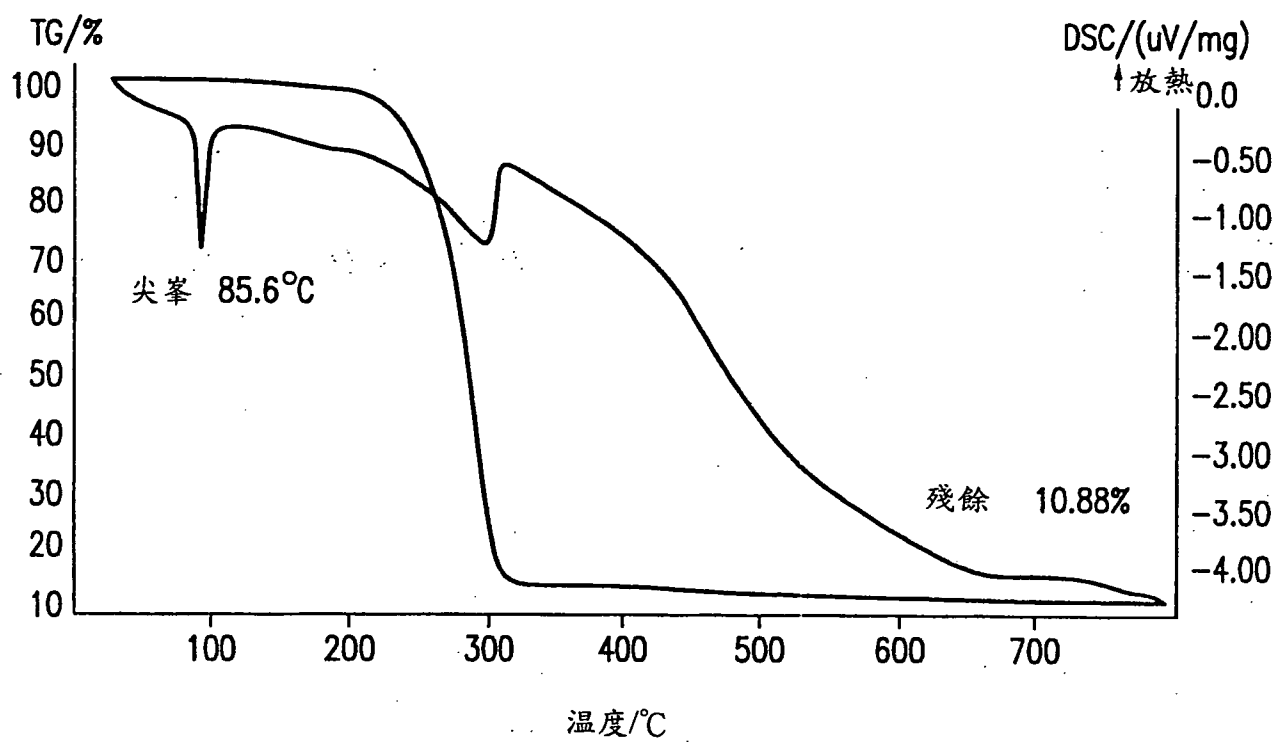


其中每一 R_1-R_5 可為彼此相同或不同，且各自選自氫、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 胺基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_3-C_6 烷基矽基、 C_2-C_{12} 烯基、 $R^1R^2R^3NNR^3$ ，其中 R^1 、 R^2 及 R^3 可為彼此相同或不同，且可各自選自氫、 C_1-C_6 烷基，及懸配位體，該懸配位體包含可提供金屬中心 M 進一步配位作用的官能基；其中 R_1-R_5 不能同時為氫， R_1-R_5 不能同時皆為甲基，當 R_1-R_5 其中的兩者為氫時， R_1-R_5 中剩餘的三者不能為異丙基，且其中該化合物不與四氫呋喃配位。

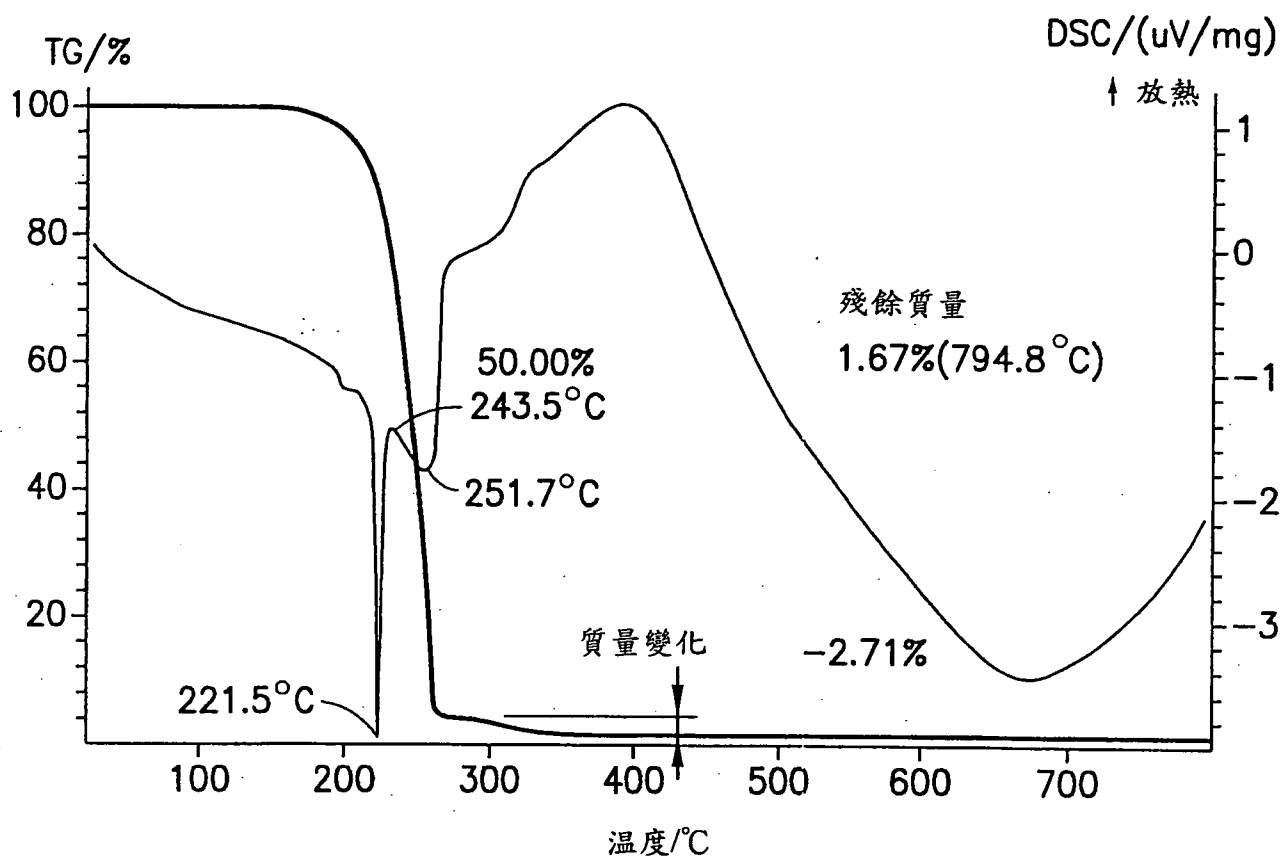
97. 如申請專利範圍第 96 項所述之方法，其中 $M(Cp)_2$ 為雙（四甲基- n -丙基環戊二烯基）鋇。



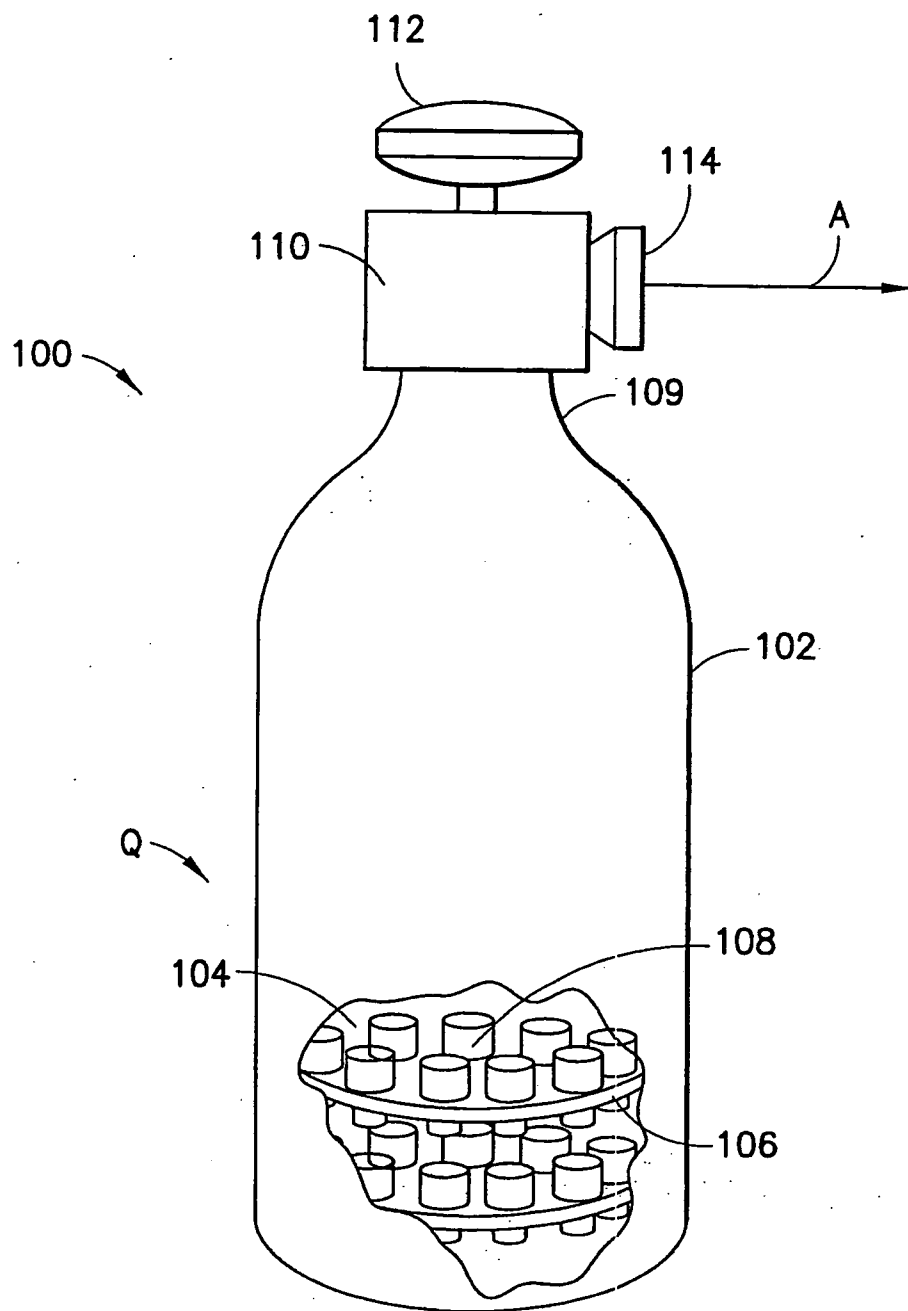
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖