



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I664185 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：103144361

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : C07F7/28 (2006.01)

C23C16/40 (2006.01)

(30)優先權：2013/12/22 美國

61/919,795

2014/02/12 美國

61/939,211

2014/10/06 美國

62/060,266

(71)申請人：美商恩特葛瑞斯股份有限公司 (美國) ENTEGRIS, INC. (US)

美國麻州比勒瑞卡市康寇路 1 2 9 號

(72)發明人：卡麥容湯瑪仕 M CAMERON, THOMAS M. (CA)；杭克斯威廉 HUNKS, WILLIAM (CA)

(74)代理人：陳長文

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：8 共 37 頁

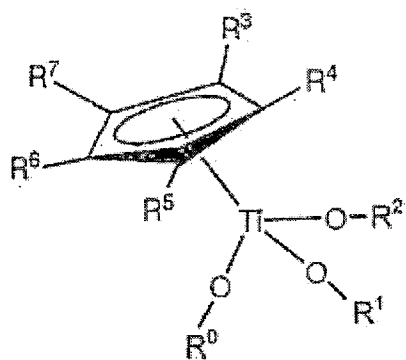
(54)名稱

具有用於 TiO₂ 原子層沉積的臭氧活化配位基之環戊二烯鈦醇鹽

CYCLOPENTADIENYL TITANIUM ALKOXIDES WITH OZONE ACTIVATED LIGANDS FOR ALD OF TIO

(57)摘要

一種有機鈦化合物，選自由下列所組成的群組：(i)具式(I)的一有機鈦化合物：

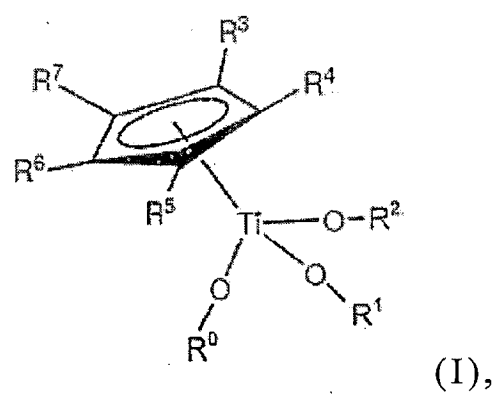


(I) ,

其中：R⁰、R¹和 R²彼此為相同或不同且個別選自含烯烴或炔基不飽和有機取代基；及 R³、R⁴、R⁵、R⁶和 R⁷彼此為相同或不同且個別選自 H、C₁-C₁₂ 烷基和含烯烴或炔基不飽和有機取代基；(ii)包括至少一三(烷基氨基烷基)胺配位基與至少一二烷基胺配位基的一有機鈦化合物，其中烷基係 C₁-C₆ 烷基；及(iii)包括一環戊二烯配位基與除環戊二烯外的一環二烯或三烯配位基的一有機鈦化合物。

此類有機鈦化合物通常用於氣相沉積製程來沉積鈦至基板上，以如製造微電子裝置和微電子裝置前驅結構。

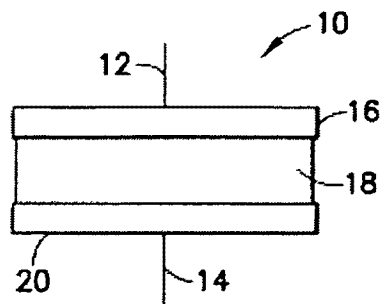
An organotitanium compound selected from the group consisting of: (i) organotitanium compounds of Formulae (I):



wherein: each of R^0 , R^1 and R^2 is the same as or different from the others, and each is independently selected from organo substituents containing olefinic or alkynyl unsaturation; and each of R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , and R^7 is the same as or different from the others, and each is independently selected from H, C_1 - C_{12} alkyl, and substituents containing olefinic or alkynyl unsaturation; (ii) organotitanium compounds including at least one tris(alkylaminoalkyl)amine ligand and at least one dialkylamine ligand, wherein alkyl is C_1 - C_6 alkyl; and (iii) organotitanium compounds including a cyclopentadienyl ligand, and a cyclic dienyl or trienyl ligand other than cyclopentadienyl.

Such organotitanium compounds are usefully employed in vapor deposition processes for depositing titanium on substrates, e.g., in the manufacture of microelectronic devices and microelectronic device precursor structures.

指定代表圖：



第 1 圖

符號簡單說明：

- 10 . . . 電容器
- 12、14 . . . 引線
- 16、20 . . . 電極
- 18 . . . 介電材料

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

具有用於 TiO_2 原子層沉積的臭氧活化配位基之環戊二烯鈦醇鹽
CYCLOPENTADIENYL TITANIUM ALKOXIDES WITH OZONE
ACTIVATED LIGANDS FOR ALD OF TiO_2

【技術領域】

【0001】 本發明係關於用於氣相沉積製程的有機鈦前驅物和採用此前驅物的氣相沉積製程。更特定言之，本發明係關於環戊二烯鈦化合物和氣相沉積製程，例如原子層沉積 (ALD)，其中此化合物用作有機金屬前驅物並偕同臭氧做為共反應物，以製造微電子裝置和裝置前驅結構，例如介電材料結構，例如鐵電電容器、動態隨機存取記憶裝置等。

【先前技術】

【0002】 含鈦薄膜廣泛用於微電子裝置結構，例如高介電電容器、阻障膜和閘極結構。

【0003】 此類膜由有機金屬前驅物形成，即有機鈦化合物或錯合物，有機金屬前驅物揮發形成對應前驅物蒸汽，蒸汽接著接觸基板而在氣相沉積條件下製造微電子裝置或裝置前驅結構。為此，氣相沉積製程包括各種類型的化學氣相沉積 (CVD) 和原子層沉積 (ALD)。許多情況偏好用 ALD 來達成較佳的共形塗佈與階梯覆蓋和膜均勻度。

【0004】 在先前技術中，氣相沉積製程已使用眾多有機鈦化合物和錯合物做為前驅物。預期前驅物性質包括有利揮發與

氣相傳輸性、良好熱穩定性且抗過早分解、合宜成膜性，及能在氣相沉積製程中以適當低溫沉積鈦金屬。

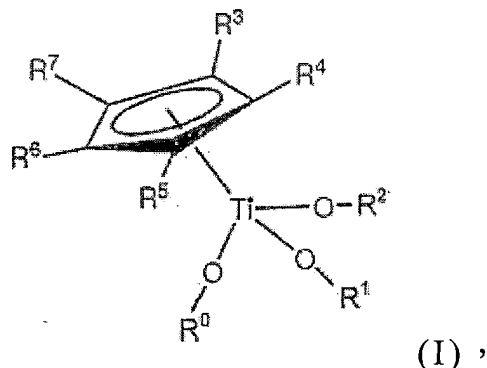
【0005】 用於半導體製造應用的各種鈦前驅物仍有不足，例如熱穩定性較差、易在沉積製程中過早分解或不當分解、低蒸汽壓、傳輸性不佳及/或沉積溫度要求過高。因此，此領域仍不斷尋求改良的鈦前驅物。

【發明內容】

【0006】 本發明係關於有機鈦前驅物和製造此前驅物及使用此前驅物的方法，以製造如微電子裝置產品和裝置前驅結構。

【0007】 在一態樣中，本發明係關於有機鈦化合物，選自由下列所組成的群組：

(i)具式(I)的有機鈦化合物：



其中：

R^0 、 R^1 和 R^2 彼此為相同或不同且個別選自含烯烴或炔基不飽和有機取代基；及

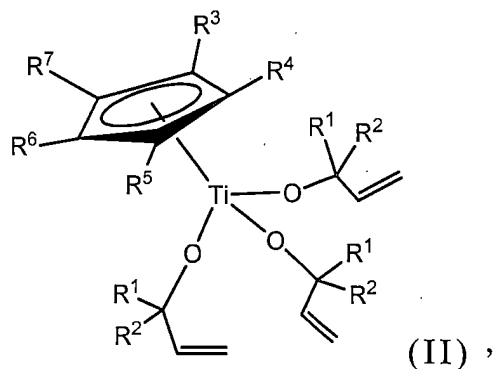
R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此為相同或不同且個別選自 H、 C_1 - C_{12} 烷基和含烯烴或炔基不飽和取代基；

(ii)包括至少一三(烷基氨基烷基)胺配位基與至少一二烷基胺配位基的有機鈦化合物，其中烷基係 C_1 - C_6 烷基；

及

(iii)包括環戊二烯配位基與除環戊二烯外的環二烯或三烯配位基的有機鈦化合物。

【0008】 在另一態樣中，本發明係關於有機鈦化合物，選自由具式(II)化合物所組成的群組：

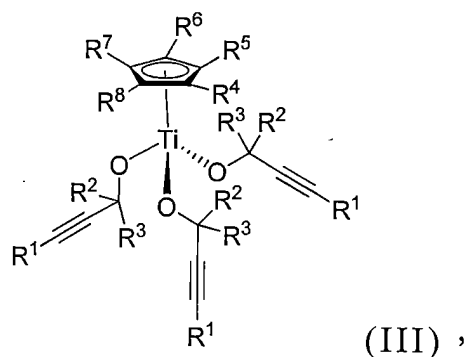


其中：

R^1 和 R^2 彼此為相同或不同且個別選自 H 和 C_1 - C_{12} 烷基；及

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此為相同或不同且個別選自 H、 C_1 - C_{12} 烷基和含烯烴或炔基不飽和有機取代基。

【0009】 在又一態樣中，本發明係關於有機鈦化合物，選自由具式(III)化合物所組成的群組：



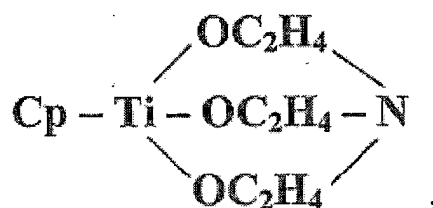
其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 彼此為相同或不同

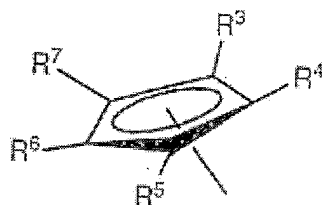
且個別選自 H 和 C₁-C₁₂ 烷基。

【0010】 在再一態樣中，本發明係關於前驅物組成，包含本發明的有機鈦化合物和用於該化合物的溶劑介質。

【0011】 本發明的進一步態樣係關於形成含鈦膜至基板上的方法，包含使用上述有機鈦化合物或具下式的有機鈦化合物，進行氣相沉積製程：



其中 Cp 係



R³、R⁴、R⁵、R⁶ 和 R⁷ 彼此為相同或不同且個別選自 H 和 C₁-C₁₂ 烷基。

【0012】 本發明的另一態樣係關於製造本發明環戊二烯有機鈦化合物的方法，包含使含有含烯烴不飽和有機基團的醇類與單環戊二烯鈦三醯胺反應，以產生此化合物。

【0013】 本發明的又一態樣係關於前驅物供應包裝件，包含容器和本發明有機鈦化合物裝入容器內，其中容器配置以儲存及分配有機鈦化合物。

【0014】 本發明的其他態樣、特徵和實施例在參閱實施方式說明和後附申請專利範圍後將變得更清楚易懂。

【圖式簡單說明】

【0015】 第 1 圖係微電子裝置的示意圖，包括二氧化鈦系介電材料和頂與底電極。

【0016】 第 2 圖係根據一實施例，含有本發明前驅物的材料儲存及分配包裝件的示意圖。

【0017】 第 3 圖係在使用作圖識別的鈦前驅物的 ALD 製程中，沉積速率（埃/循環）依前驅物脈衝時間（秒）為函數作圖。

【0018】 第 4 圖係在使用作圖識別的鈦前驅物的 ALD 製程中，沉積速率（埃/循環）依前驅物脈衝時間（秒）為函數作圖。

【0019】 第 5 圖係在使用作圖識別的鈦前驅物的 ALD 製程中，沉積速率（埃/循環）依前驅物脈衝時間（秒）為函數作圖。

【0020】 第 6 圖係每循環沉積（埃，用 X 射線螢光（XRF）測量）依前驅物子脈衝為函數作圖，用以沉積 Cp*三乙醇胺鈦至鈦基板上。

【0021】 第 7 圖係每循環沉積（埃，用 SE 測定）依前驅物子脈衝為函數作圖，用以沉積二甲基氨基鈦三(2-甲基氨基乙基)醯胺。

【0022】 第 8 圖係每循環沉積（埃，用 X 射線螢光測定）依前驅物子脈衝為函數作圖，用以在含 20%臭氧的沉積大氣中，從環戊二烯(環庚三烯)鈦沉積鈦至鋁石基板上。

【實施方式】

【0023】 本發明係關於在氣相沉積製程中，例如化學氣相沉積和原子層沉積，做為含鈦膜沉積用前驅物的有機鈦化合物，及關於製造及使用此化合物的方法。

【0024】 在此所用「膜」一詞係指厚度小於 1000 微米的沉積材料層，例如從該值往下到原子單層厚度值。在不同實施例中，實踐本發明時，沉積材料層的膜厚例如小於 100、10 或 1 微米，或為小於 200、100 或 50 奈米的各種薄膜轄域，此視涉及特定應用而定。在此所用「薄膜」一詞意指厚度小於 1 微米的材料層。

【0025】 除非內文清楚指明，否則本文所用單數形式「一」和「該」包括複數意涵。

【0026】 在此認定的碳數範圍（例如 C_1 - C_{12} 烷基）擬包括此範圍內各個組分碳數基團，故在本發明範圍內，各中間碳數和任何其他述及或該述及範圍內的中間碳數值可個別包括在較小碳數範圍內，特別排除一或更多碳數的碳數範圍亦包括在本發明內，排除特定範圍中任一或二碳數限值的子範圍亦包括在本發明內。

【0027】 是以 C_1 - C_{12} 烷基擬包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基和十二基，包括直鏈與支鏈類型。故應理解在本發明的特定實施例中，認定碳數範圍（例如 C_1 - C_{12} 烷基）如廣泛應用到取代基基團可將碳數範圍進一步限制成基團子群的碳數範圍落在較廣取代基基團規範內。舉例來說，在本發明的特定實施例中，規範碳數範圍（例如 C_1 - C_{12} 烷基）更可限制為涵蓋子範圍，例

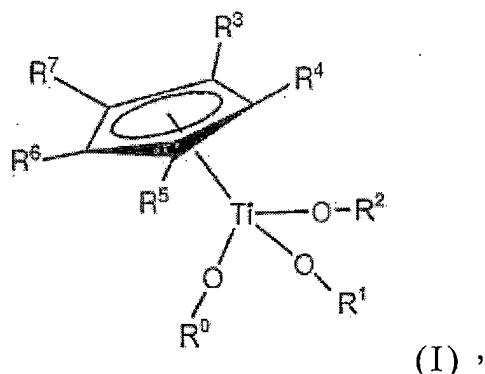
如 C_1-C_4 烷基、 C_2-C_8 烷基、 C_2-C_4 烷基、 C_3-C_5 烷基或較廣碳數範圍內的任何其他子範圍。例如， C_1-C_6 範圍可包含在內且可進一步受限子範圍規範，例如較廣範圍內的 C_1-C_3 、 C_1-C_4 、 C_2-C_6 、 C_4-C_6 等。

【0028】 在特定實施例中，相對於所述各種規範和範例，本發明前驅物可進一步由但書或排除特定取代基、群組、基團或結構的限制明定。故本發明涵蓋限制定義組成，例如某一組成，其中 R 係 C_1-C_{12} 烷基，但附帶條件為當 M 或 X 係特定分子組分且 i 為特定碳數時， $R \neq C_i$ 烷基。

【0029】 本文在特殊實施方式中提及的各種特徵、態樣和實施例可建構包含、由或實質由部分或所有特徵、態樣與實施例和該等聚集構成本文其他實施方式的元件與部件組成。在本發明的保護範圍內，本發明涵蓋對特徵、態樣和實施例作各種變更與組合。故本發明可明定為包含、由或實質由該等特定特徵、態樣與實施例的任何組合或變更、或一或更多選定特徵、態樣與實施例組成。

【0030】 本發明的有機鈦化合物包括選自由下列所組成群組的化合物：

(i) 具式(I)的有機鈦化合物：



其中：

R^0 、 R^1 和 R^2 彼此為相同或不同且個別選自含烯烴或炔基不飽和有機取代基；及

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此為相同或不同且個別選自 H、 C_1 - C_{12} 烷基和含烯烴或炔基不飽和取代基；

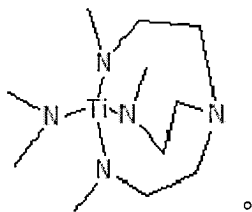
(ii)包括至少一三(烷基氨基烷基)胺配位基與至少一二烷基胺配位基的有機鈦化合物，其中烷基係 C_1 - C_6 烷基；及

(iii)包括環戊二烯配位基與除環戊二烯外的環二烯或三烯配位基的有機鈦化合物。

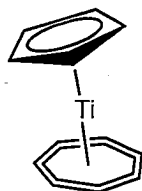
【0031】 在式(I)化合物的一實施例中， R^0 、 R^1 和 R^2 各自含有烯烴不飽和。在另一實施例中， R^0 、 R^1 和 R^2 個別選自 C_2 - C_{12} 烯基。在又一實施例中， R^0 、 R^1 和 R^2 個別選自乙烯基、烯丙基、烯氧基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基等。

【0032】 在一實施例中， R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 個別選自 H、 C_1 - C_{12} 烷基和 C_2 - C_{12} 烯基。在另一實施例中， R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 個別選自 H 和 C_1 - C_{12} 烷基。在又一實施例中， R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 個別選自 H 和甲基。

【0033】 在其他實施例中，有機鈦化合物包含包括至少一三(烷基氨基烷基)胺配位基與至少一二烷基胺配位基的有機鈦化合物，其中烷基係 C_1 - C_6 烷基。在特定實施例中，有機鈦前驅物包含二甲基氨基鈦三(2-甲基氨基乙基)醯胺，

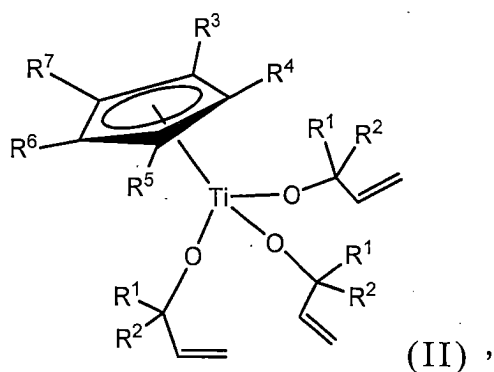


【0034】 在其他實施例中，有機鈦化合物包含包括環戊二烯配位基與除環戊二烯外的環二烯或三烯配位基的有機鈦化合物。後者非環戊二烯配位基例如包含環庚三烯配位基，例如有機鈦化合物包含環戊二烯(環庚三烯)鈦。



環碳上的環戊二烯配位基和環二烯或三烯配位基可被烴配位基取代，例如 C_1 - C_6 烷基取代基。

【0035】 在另一態樣中，本發明的有機鈦化合物選自由具式 (II) 化合物所組成的群組：



其中：

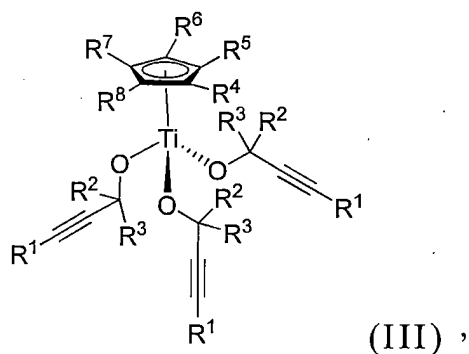
R^1 和 R^2 彼此為相同或不同且個別選自 H 和 C_1 - C_{12} 烷基；及

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此為相同或不同且個別選自 H、 C_1 - C_{12} 烷基和含烯烴或炔基不飽和有機取代基。

【0036】 在一實施例中，式(II)化合物的 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此為相同或不同且個別選自 H、 C_1 - C_{12} 烷基和 C_2 - C_{12} 烯基。在另一實施例中，式(II)化合物的 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此為相同或不同且個別選自 H 和 C_1 - C_{12} 烷基。在又一實施例中，式(II)化合物的 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此為相同或不同且個別選自 H 和甲基。

【0037】 在一實施例中，式(II)化合物的 R^1 和 R^2 各自為 H。在另一實施例中，式(II)化合物的 R^1 和 R^2 各自選自 C_1 - C_{12} 烷基。在又一實施例中，式(II)化合物的 R^1 和 R^2 各自為甲基。

【0038】 在又一態樣中，本發明的有機鈦化合物選自由具式(III)化合物所組成的群組：



其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 彼此為相同或不同且個別選自 H 和 C_1 - C_{12} 烷基。

【0039】 在式(III)化合物的一實施例中， R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 個別選自 H 和甲基。在另一實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 彼此為相同或不同且個別選自 H 和甲基。

【0040】 在另一實施例中，本發明係關於前驅物組成，包含選自由本發明如具式(I)、(II)或(III)化合物所組成群組的有機

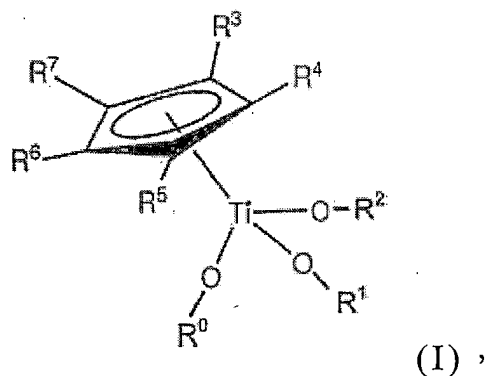
鈦化合物和用於該化合物的溶劑介質。

【0041】 溶劑介質可為任何適合類型，且例如包括選自由 C_3 - C_{12} 烷烴、 C_2 - C_{12} 醚類、 C_6 - C_{12} 芳烴、 C_7 - C_{16} 芳烷烴、 C_{10} - C_{25} 芳環烷烴和其他烷基取代形式的芳族、芳烷與芳環烷物種所組成群組的至少一溶劑，其中在多烷基取代基的情況下，其他烷基取代基彼此為相同或不同且個別選自 C_1 - C_8 烷基、胺類、醚類、芳族溶劑、乙醇二甲醚、四乙醇二甲醚、烷烴、烷基取代之苯化合物、苯並環己烷（四氫萘）、烷基取代之苯並環己烷與醚類、四氫呋喃、二甲苯、1,4-叔丁基甲苯、1,3-二異丙基苯、二甲基四氫萘、辛烷、癸烷、烷基取代之芳族溶劑和包括路易士鹼配位基的穩定溶劑。

【0042】 在再一態樣中，本發明係關於形成含鈦膜至基板上的方法，包含使用有機鈦化合物做為氣相沉積製程用金屬源化合物，以進行氣相沉積製程。

【0043】 在此氣相沉積製程中，可做為金屬源化合物的有機鈦化合物包括：

(i)具式(I)的有機鈦化合物：



其中：

R^0 、 R^1 和 R^2 彼此為相同或不同且個別選自含烯烴或炔

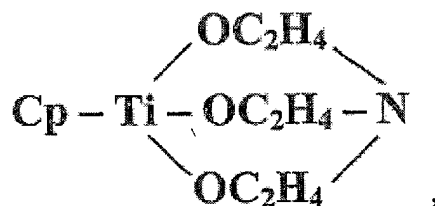
基不飽和有機取代基；及

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此為相同或不同且個別選自 H、 C_1 - C_{12} 烷基和含烯烴或炔基不飽和取代基；

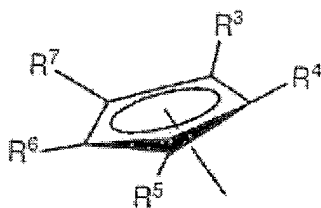
(ii) 包括至少一三(烷基氨基烷基)胺配位基與至少一二烷基胺配位基的有機鈦化合物，其中烷基係 C_1 - C_6 烷基；及

(iii) 包括環戊二烯配位基與除環戊二烯外的環二烯或三烯配位基的有機鈦化合物；及

(iv) 下式包含環戊二烯鈦化合物的有機鈦化合物，環戊二烯鈦化合物具有三乙醇胺配位基：



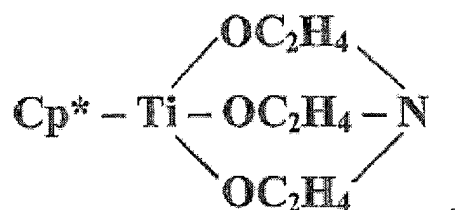
其中 Cp 係



R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此為相同或不同且個別選自 H 和 C_1 - C_{12} 烷基。

【0044】 上述有機鈦化合物(iv)包括環戊二烯三乙醇胺鈦化合物，其中 Cp 的 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 取代基各自為 H。此類化合物亦包括五甲基環戊二烯三乙醇胺鈦化合物，其中 Cp 的 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 取代基各自為 CH_3 ，此完全取代的環

戊二烯基環在對應式中標為 Cp^* ，



【0045】 前述環戊二烯三乙醇胺鈦化合物可由對應的環戊二烯基三氯化鈦與三乙胺和氨基三乙醇反應合成。

【0046】 在一實施例中，氣相沉積製程包含化學氣相沉積 (CVD)。在另一實施例中，氣相沉積製程包含原子層沉積 (ALD)。在一實施例中，氣相沉積製程製造的含鈦膜係微電子裝置的一部分，例如 DRAM 裝置。

【0047】 本發明的有機鈦前驅物化合物特別可用於製造微電子裝置和微電子裝置前驅結構。例如，本發明的有機鈦前驅物化合物可用於氣相沉積製程，例如 CVD 和 ALD，以製造高 k 介電材料結構，例如鐵電電容器、動態隨機存取記憶裝置等。由於此前驅物具有高揮發性、較佳熱穩定性且於晶圓表面有高表面反應性，故本發明的有機鈦化合物尤其有益 ALD 製程來製造微電子裝置或微電子裝置前驅結構，特別係在 ALD 製程中，臭氧做為共反應物時。

【0048】 本發明的又一態樣係關於前驅物供應包裝件，包含容器和本發明有機鈦化合物裝入容器內，其中容器適於儲存及分配有機鈦化合物。

【0049】 本發明的前驅物很容易合成，此將描述於後。

【0050】 應用到 ALD 和其他氣相沉積製程時，可利用液體起

泡器低溫輸送本發明的有機鈦化合物，例如 90°C 至 150°C，且在此輸送溫度下呈熱穩定，即不會熱分解。該等前驅物化合物可用於 ALD 和其他氣相沉積製程，此類氣相沉積製程例如在 200°C 至 300°C 下進行。在一實施例中，使適合載氣汨流通過包括前驅物化合物的液體，藉以輸送本發明的有機鈦前驅物化合物，例如在高於化合物熔點溫度下，大量液相前驅物化合物或備於適合溶劑中的前驅物化合物溶液憑藉蒸汽壓夾帶液體相關蒸汽至載氣中。

【0051】 在氣相沉積應用中，例如 CVD 和 ALD，依據本文在此技術領域內，本發明的有機鈦化合物可採用適當的氧化劑、共反應物、製程條件等來沉積含鈦膜。氣相沉積製程涉及直接液體注入 (DLI) 或起泡技術或任何其他適合方法來輸送前驅物。在特定實施例中，可用的氧化劑包括臭氧、水、氧氣、過氧化物、氧化亞氮、二氧化碳及/或醇類，但不以此為限。在一特定實施例中，在 ALD 製程中，具式(II)的有機鈦化合物和臭氧用作共反應物物種，以沉積二氧化鈦至基板上。

【0052】 將理解在特定實施例中，多個添加劑可偕同本發明的鈦前驅物化合物使用構成配方，相較於缺少添加劑的配方，多添加劑配方可達到加強前驅物熱穩定性及/或改善膜性質的目的，例如改善高深寬比結構上的階梯覆蓋能力。憑經驗決定，包括改變配方的一或更多選定組分濃度，可就相關前驅物與適於本發明特定實施方式的添加劑的相對比例明定此類多添加劑配方，以決定所得穩定性和階梯覆蓋特性或製

得配方的其他膜性質。

【0053】 使用本發明前驅物的氣相沉積製程可在任何適當製程條件（溫度、壓力、流率、濃度、大氣環境等）下進行，依據本文在此技術領域內，該等條件適於形成具預定特性的對應含鈦膜。

【0054】 在一 ALD 製程實施例中，將前驅物蒸汽引入氣相沉積腔室，然後將淨化氣體脈衝輸送到腔室來移除前驅氣體混合物。接著，將第二流體引入氣相沉積腔室而完成反應順序。第二流體例如包含臭氧、氧氣或其他含氧氣體，用以形成氧化物膜至基板上，例如 TiO_2 膜。或者，第二流體可包含氮氣，用以形成氮化鈦膜至基板上，或者第二流體可包含硫，用以形成硫化鈦膜至基板上。

【0055】 在不同實施例中，本發明的鈦前驅物可用於製造高 k 介電材料結構，例如鐵電電容器或包含高 k 介電電容器的動態隨機存取記憶裝置（DRAM）或邏輯裝置中的閘極介電材料結構。

【0056】 由本發明有機鈦化合物形成的含鈦膜可用第二材料摻雜、共沉積、合金或分層，例如選自 Nb、Ta、Zr、Hf、Ge、Si、Sn、La、Y、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy、Sr、Ba、Ca 與 Mg 和該等金屬氧化物的材料。例如，本發明的各種實施例涵蓋由本發明前驅物形成的含鈦膜，其中含鈦膜選擇性摻雜摻質材料，例如第 IV 族摻質物種。

【0057】 在不同實施例中，可使用本發明的有機鈦化合物，在適當製程條件下，例如 200°C 至 350°C ，使用諸如臭氧、氧

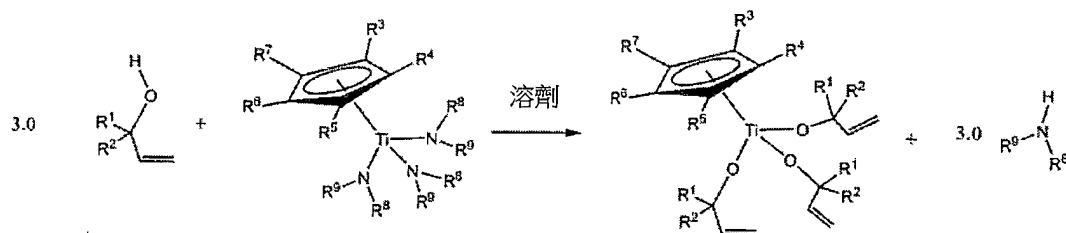
氣、水、過氧化物、氧化亞氮、二氧化碳或醇類等氧源，在 0.2 至 20 托耳壓力下，ALD 形成共形二氧化鈦薄膜。含氧氧化劑物種例如可經遠端或直接電漿活化。

【0058】 CVD 製程亦可使用適合氧源（例如除臭氧與過氧化物外的氧源）且在不電漿活化下進行，以形成氧化鈦膜至基板上。在不同實施例中，CVD 製程可在 200℃ 至 600℃、0.2 至 10.0 托耳壓力下進行。可採用較高的溫度與壓力條件，但通常需降低氧化劑濃度，以避免氣相反應。

【0059】 在不同應用中，其中本發明的有機鈦化合物用於 ALD 製程來形成 TiO_2 膜，鈦前驅物與臭氧共反應物脈衝用於形成二氧化鈦膜。在此應用中，鈦前驅物與臭氧的反應性係影響膜成長速率的主要因子。鑒於本發明的有機鈦化合物含有烯烴不飽和，例如乙烯基、烯丙基、烯氧官能基等，有機鈦化合物具有較佳反應性，因此膜成長速率比對應飽和有機鈦化合物高，並可產生共形性較佳的 ALD 膜，該膜均勻塗佈於基板上且具高階梯覆蓋與共形性，即使係高深寬比結構亦然。

【0060】 本發明的另一態樣係關於製造本發明如具式(I)、(II)或(III)有機鈦化合物的方法，包含使含有含烯烴或炔基不飽和有機基團（例如乙烯基、烯丙基、烯氧基、乙炔基、丙炔基、丁炔基等）的醇類與單環戊二烯鈦三醯胺反應，以產生有機鈦化合物，例如單環戊二烯鈦三醇鹽化合物。

【0061】 在一特定實施例中，具式(II)的環戊二烯鈦醇鹽前驅物很容易由如下列反應合成製程合成：



在此反應式中，三當量適合醇類在溶劑介質中加至單環戊二烯鈦三醯胺，溶劑介質與反應物和反應產物相容。所得質子分解反應會產生預定單環戊二烯鈦三醇鹽和三當量胺。

【0062】 本發明的環戊二烯鈦醇鹽化合物可用於氣相沉積製程，例如 ALD 和 CVD，以沉積各種含鈦金屬膜至基板上，例如二氧化鈦膜、PZT 膜、PLZT 膜、BST 膜、鈦酸鋇膜、鈦酸鋁膜、氮化鈦膜、硫化鈦膜、含鈦氧化物膜等。

【0063】 本發明的有機鈦前驅物化合物可以任何適合形式供應而揮發產生沉積用前驅物蒸汽接觸基板，例如可汽化液體形式、或溶解或懸浮於溶劑介質而可急驟汽化的固體、可昇華固體、或蒸氣壓足使之適於氣相輸送到沉積腔室的固體或以任何其他適合形式。

【0064】 當溶劑用於輸送本發明前驅物時，可採用任何適合溶劑介質，其中前驅物可溶解或分散供輸送用。舉例來說，溶劑介質可為單組分溶劑或多組分溶劑混合物，包括溶劑物種例如為 C₃-C₁₂ 烷烴、C₂-C₁₂ 醚類、C₆-C₁₂ 芳烴、C₇-C₁₆ 芳烷烴、C₁₀-C₂₅ 芳環烷烴和其他烷基取代形式的芳族、芳烷與芳環烷物種，其中在多烷基取代基的情況下，其他烷基取代基彼此為相同或不同且個別選自 C₁-C₈ 烷基。

【0065】 示例性溶劑包括胺類、醚類、芳族溶劑、乙醇二甲醚、四乙醇二甲醚、烷烴、烷基取代之苯化合物、苯並環己

烷(四氫萘)、烷基取代之苯並環己烷與醚類，在特定應用中，四氫呋喃、二甲苯、1,4-叔丁基甲苯、1,3-二異丙基苯、二甲基四氫萘、辛烷、癸烷為較佳溶劑物種。

【0066】 在一些實施例中，期使用芳族溶劑，例如二甲苯、1,4-叔丁基甲苯、1,3-二異丙基苯、四氫萘、二甲基四氫萘和其他烷基取代之芳族溶劑。溶劑介質亦可包含穩定溶劑，例如路易士鹼配位基。

【0067】 在其他實施例中，較佳溶劑包括胺類溶劑、中性胺類（例如 DMAPA）、辛烷或其他脂族溶劑、芳族溶劑（例如甲苯）、醚類（例如四氫呋喃（THF））和四乙醇二甲醚。

【0068】 在特定應用中，環戊二烯鈦醇鹽前驅物化合物可用液體輸送系統依個別前驅物化合物或前驅物化合物混合物備於溶劑介質中供應，視特定應用而定，溶劑介質可包含單組分溶劑或由溶劑混合物組成。為此，溶劑可為任何適合類型，特定前驅物可溶解或懸浮其中，隨後揮發形成前驅物蒸汽而接觸基板，使含鈦金屬膜沉積於上。

【0069】 在其他特定應用中，包含起泡輸送環戊二烯鈦醇鹽前驅物，其中起泡器配置以在前驅物化合物的熔點或高於熔點下操作。

【0070】 通常，在本發明的特定實施例中，本發明的環戊二烯鈦醇鹽前驅物組成或可包含、由或實質由所述任何化合物或配方組成。在特定實施例中，本發明的環戊二烯鈦醇鹽前驅物化合物可結合使用，其中二或更多前驅物化合物如在溶液中相混成前驅物混合組成供液體輸送用。

【0071】 在一些實施例中，環戊二烯鈦醇鹽前驅物物種個別溶於溶劑及輸送到汽化器，使前驅物溶液揮發形成前驅物蒸汽，蒸汽接著輸送到沉積系統的沉積腔室，以沉積含鈦膜至晶圓或其他微電子裝置基板上。在一實施例中，前驅物溶於離子液體介質，前驅物蒸汽在分配條件下抽離離子液體溶液。

【0072】 在其他實施例中，以固體輸送技術輸送環戊二烯鈦醇鹽前驅物，其中固體揮發形成前驅物蒸汽，蒸汽接著輸送到沉積腔室，在第一種情況下，固體前驅物係以包裝形式供應使用。

【0073】 又或者，環戊二烯鈦醇鹽前驅物可吸附儲存，前驅物吸附於儲存及分配容器內部容積內適合的固相物體吸附儲存介質。使用時，前驅物蒸汽在分配條件下自容器分配，包括已吸附前驅物自固相物體吸附儲存介質脫附。

【0074】 通常，前驅物輸送用供應容器可為各種類型，且可就本發明特定前驅物化合物或組成的特定儲存及分配應用採用諸如 ATMI 公司（美國康州 Danbury）販售的商品 SDS、SAGE、VAC、VACSorb 和 ProE-Vap 等容器。

【0075】 本發明的前驅物可用於各種待製有高品質含鈦膜的微電子裝置，例如半導體產品、平面顯示器等。

【0076】 第 1 圖係包含電容器 10 的微電子裝置結構示意圖，電容器包括含鈦介電材料 18 位於連接引線 12 的頂電極 16 與連接引線 14 的底電極 20 之間。介電材料 18 可以 ALD 形成，並使用本發明的環戊二烯鈦醇鹽前驅物，以在形成頂電極層前，沉積含鈦介電材料至底電極上。

【0077】 第 2 圖係根據本發明一實施例，含有環戊二烯鈦醇鹽前驅物的材料儲存及分配包裝件 100 的示意圖。

【0078】 材料儲存及分配包裝件 100 包括容器 102，容器例如大致呈所示圓柱形及於內定義內部容積 104。在此特定實施例中，前驅物在大氣溫度條件下為固體，前驅物支撐在容器內部容積 104 內的托盤 106 的表面，托盤具有流通導管 108 相連，供容器內的蒸汽往上流至閥頭組件，以使用容器進行分配。

【0079】 固體前驅物可塗佈於容器內部容積的內面，例如托盤 106 與導管 108 的表面。塗佈達成方式可為將前驅物以蒸汽形式引入容器內，使固體前驅物在容器表面凝結成膜。或者，前驅物固體可溶解或懸浮於溶劑介質中，並藉由溶劑汽化而沉積於容器內部容積的表面。在另一方法中，前驅物經熔化及倒到容器內部容積的表面。為此，容器可含有基板物件或元件，以於容器內提供額外的表面積來支撐前驅物膜於上。

【0080】 又或者，固態前驅物可以粒狀或細粉形式提供及倒入容器而留在托盤 106 的上支撐面。又或者，金屬發泡主體可設在容器內部容積，金屬發泡主體包含特殊多孔特性，故適於留住固體粒狀前驅物，以有效汽化前驅物。

【0081】 容器 102 具有連結閥頭組件 110 的頸部 109。在所示實施例中，閥頭組件 110 裝配手動輪 112。閥頭組件可耦接或操作連接控制器自動操作來代替手動輪。閥頭組件 110 包括分配口 114，分配口配置以耦接接頭配件或連接元件，以連

結流動電路和容器。流動電路以第 2 圖箭頭 A 表示，流動電路可耦接至下游 ALD 或化學氣相沉積腔室(第 2 圖未圖示)。

【0082】 使用時，容器 102 由適當加熱器加熱，例如加熱套、附設在容器外壁的電阻式加熱元件或其他適合的加熱裝置與配置，使容器內的固體前驅物至少部分揮發以提供前驅物蒸汽。輸入熱量以第 2 圖參考箭頭 Q 表示。當手動輪 112 或替代閥致動器或控制器經操作使閥元件轉換成打開位置時，前驅物蒸汽將分配到箭頭 A 所示流動電路中，使前驅物蒸汽經由閥頭組件 110 的閥通道排出容器。

【0083】 實例 1

【0084】 此實例係關於二氧化鈦(TiO_2)原子層沉積(ALD)，例如用於半導體製造操作。

【0085】 ALD 用於沉積 TiO_2 膜，以用於採用各種基板、廣泛性質要求和其他製程限制的各種應用。例如， TiO_2 用於不同 DRAM 電容器應用、做為其他氧化物的摻質、當作金紅石結構中的大塊介電質及做為 SrTiO_3 與相關鈣鈦礦的主要組分。

【0086】 以使用鈦前驅物的 ALD 沉積氧化鈦膜時，製程溫度例如為 200°C 至 300°C ，且可使用水或臭氧做為氧源。

【0087】 開始篩選前驅物涉及從 22 個化學族系選出 130 個前驅物候選者，由此取得及篩選超過 60 個，其中 20 個最終用於 ALD 製程系統測試。最初篩選工作涉及利用熱重分析(TGA)測試前驅物化合物的揮發性，接著測量前驅物在接觸高於在 ALD 製程中輸送前驅物所需溫度 24 小時後的分解程度，以篩選出具合宜揮發性的候選者。通過最初揮發性與

後續靜態熱穩定性測試的準則係基於與商業製造 ALD 工具用主要輸送系統的相容性選擇。揮發性與靜態熱穩定性測試後的後續篩選包括測量沉積速率和飽和率。

【0088】 茲發現用鹵化物「D5」與環戊二烯配位基取代可改善同配位基醯胺鈦前驅物的飽和率。在各個情況下，需權衡透明性或沉積速率。在考量種類中，環戊二烯基取代醯胺據悉具有良好飽和率，沉積速率為 0.6 埃 (Å) /循環，但飽和率比環戊二烯基取代醇鹽低。

【0089】 茲發現使用 H_2O 與 O_3 時，同配位基醇鹽具有良好沉積速率，若 R 基長度從異丙醇鹽降為乙醇鹽而至甲醇鹽，則可提高沉積速率及改善飽和率，但會相應增加輸送難度。在此方面，異丙醇鹽係高揮發性、低黏度液體，乙醇鹽具有有效揮發性和低於輸送溫度的熔點，甲醇鹽係需適當固體輸送技術的固體。

【0090】 經篩選評估的前驅物包括醇鹽前驅物，醇鹽前驅物可藉由取代 β -二酮、鹵化物或環戊二烯配位基改質，或者 R 基可改質成含有乙烯基或乙炔化物鍵或三甲基矽基。通常，加入乙烯基或乙炔化物鍵改質前驅物將產生揮發性液體，且具高沉積速率並犧牲飽和能力。 β -二酮取代化合物具低沉積速率，但沉積時很穩定。儘管降低飽和率，然可改善低熔點固體的揮發性和沉積速率。在揮發性液體中，環戊二烯基取代提供最佳飽和率，但在 O_3 中的沉積速率中等 (0.3 Å/循環) 且不適用 H_2O 。具環戊二烯基飽和的烷氧配位基加入乙烯基可提供揮發性液體，且在約 25°C 飽和能力下，在 O_3 中具高沉

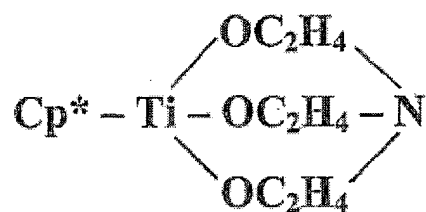
積速率 (0.8 Å/循環)，在 H₂O 中具中等速率。

【0091】 第 3 圖係在使用作圖識別的鈦前驅物沉積至矽基板上及在 300°C 下用 10 秒 O₃ 的 ALD 製程中，沉積速率 (埃/循環) 依前驅物脈衝時間 (秒) 為函數作圖。

【0092】 第 4 圖係在使用作圖識別的鈦前驅物沉積至矽基板上及在圖中明定溫度下用 10 秒 O₃ 的 ALD 製程中，沉積速率 (埃/循環) 依前驅物脈衝時間 (秒) 為函數作圖。

【0093】 第 5 圖係在使用作圖識別的鈦前驅物的 ALD 製程中，沉積速率 (埃/循環) 依前驅物脈衝時間 (秒) 為函數作圖。沉積速率隨前驅物脈衝增加而飽和表示三個前驅物皆有良好的 ALD 行為。上面前驅物係具最高速率的揮發性液體。中間前驅物 (Ti(OMe)₄) 有高速率，但在輸送溫度下為固體。下面前驅物在揮發性液體中有極佳飽和率，但速率低。

【0094】 第 6 圖係每循環沉積 (埃，用 X 射線螢光 (XRF) 測量) 依前驅物子脈衝為函數作圖，用以在 110°C 明定溫度下，用臭氧 (100 克/正常立方公尺) 和 H₂O 沉積 Cp*三乙醇胺鈦至鈦基板上，



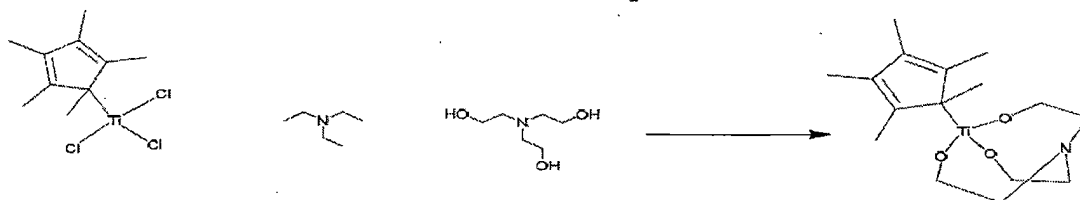
此前驅物在高速率下具有良好飽和率。

【0095】 如上所述，本發明的環戊二烯三乙醇胺鈦化合物可由對應的環戊二烯基三氯化鈦與三乙胺和氨基三乙醇反應合

成。例如，Cp*三乙醇胺鈦可依以下實例 2 合成。

【0096】 實例 2

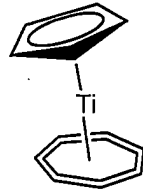
【0097】 進行下列反應，以產生 Cp*三乙醇胺鈦。



將反應物(1,2,3,4,5-四甲基環戊-2,4-二烯基)氯化鈦(IV) (5 克)、三乙胺 (5.51 克) 和 2,2',2''-氨基三乙醇 (8.12 克) 加至圓底燒瓶內及填充 150 毫升己烷和約 10 毫升甲苯。此混合物不是很溶於混合溶劑，然加入 20 毫升二氯甲烷有助於溶解。混合物先呈現淺紅/橘色，攪拌後則變成淺黃色。在攪拌條件下保持反應體積，計約 10 小時。將 6 毫升的混合物等分試樣過濾，以回收淺黃色液體。在減壓下移除溶劑而得淺黃色結晶。產物在 CDCl_3 中的 NMR 指示反應成功。用中等孔隙度濾器過濾混合物，及用 50 毫升己烷潤洗，以產生淺黃色溶液。在減壓下移除溶劑而得 3.92 克的產物。產物元素分析為 %C=58.52，%H=8.04，%N=4.27，%Cl=0。

【0098】 第 7 圖係每循環沉積 (埃，用 SE 測定) 依前驅物子脈衝為函數作圖，用以在 90°C 下沉積二甲基氨基鈦三(2-甲基氨基乙基)醯胺 (標為 NXTD5)。在 250°C 下的飽和率尚可，但在 300°C 下不佳。

【0099】 第 8 圖係每循環沉積 (埃，用 X 射線螢光測定) 依前驅物子脈衝為函數作圖，用以在含 20% 臭氧的沉積大氣中，從環戊二烯(環庚三烯)鈦沉積鈦至鍍石基板上，



以上在 250℃、275℃ 和 300℃ 下進行。如第 8 圖結果所示，在此溫度下可獲得良好的沉積性能，特別係在 100 個前驅物子脈衝時。

【0100】 雖然本發明已以特定態樣、特徵和示例性實施例揭示如上，然應理解本發明的應用不限於此，而是擴及涵蓋本發明領域的一般技術人士依據所述內容所推衍的眾多其他變化、修改和替代實施例。同樣地，後附申請專利範圍主張的本發明擬廣泛推斷及解釋成包括落在本發明精神與範圍內的所有變化、修改和替代實施例。

【符號說明】

【0101】

10 電容器

12、14 引線

16、20 電極

18 介電材料

100 包裝件

102 容器

104 內部容積

106 托盤

108 導管

109 頸部

110 閥頭組件

112 手動輪

114 分配口

A 流動電路

Q 熱量

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

I664185

發明摘要

公告本

※ 申請案號：103144361

※ 申請日：2014 年 12 月 18 日

※ IPC 分類：

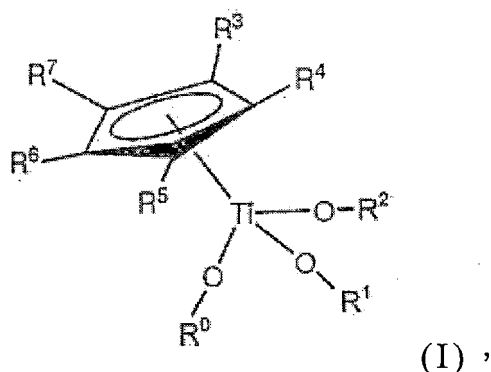
【發明名稱】（中文/英文）

具有用於 TiO_2 原子層沉積的臭氧活化配位基之環戊二烯鈦醇鹽
 CYCLOPENTADIENYL TITANIUM ALKOXIDES WITH OZONE
 ACTIVATED LIGANDS FOR ALD OF TiO_2

【中文】

一種有機鈦化合物，選自由下列所組成的群組：

(i) 具式(I)的一有機鈦化合物：



其中：

R^0 、 R^1 和 R^2 彼此為相同或不同且個別選自含烯烴或炔基不飽和有機取代基；及

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此為相同或不同且個別選自 H、 C_1 - C_{12} 烷基和含烯烴或炔基不飽和有機取代基；

(ii) 包括至少一三(烷基氨基烷基)胺配位基與至少一二烷基胺配位基的一有機鈦化合物，其中烷基係 C_1 - C_6 烷基；

及

(iii) 包括一環戊二烯配位基與除環戊二烯外的一環二烯

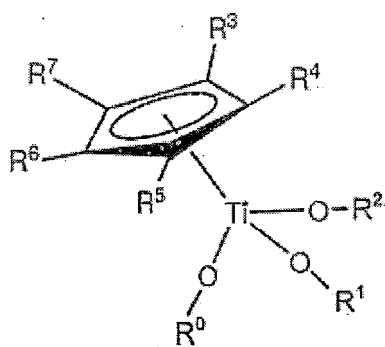
或三烯配位基的一有機鈦化合物。

此類有機鈦化合物通常用於氣相沉積製程來沉積鈦至基板上，以如製造微電子裝置和微電子裝置前驅結構。

【英文】

An organotitanium compound selected from the group consisting of:

(i) organotitanium compounds of Formulae (I):



(I),

wherein:

each of R⁰, R¹ and R² is the same as or different from the others, and each is independently selected from organo substituents containing olefinic or alkynyl unsaturation; and

each of R³, R⁴, R⁵, R⁶, and R⁷ is the same as or different from the others, and each is independently selected from H, C₁-C₁₂ alkyl, and substituents containing olefinic or alkynyl unsaturation;

(ii) organotitanium compounds including at least one tris(alkylaminoalkyl)amine ligand and at least one dialkylamine ligand, wherein alkyl is C₁-C₆ alkyl; and

(iii) organotitanium compounds including a cyclopentadienyl ligand, and a cyclic dienyl or trienyl ligand other than cyclopentadienyl.

Such organotitanium compounds are usefully employed in vapor deposition processes for depositing titanium on substrates, e.g., in the manufacture of microelectronic devices and microelectronic device precursor structures.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10 電 容 器

12、14 引 線

16、20 電 極

18 介 電 材 料

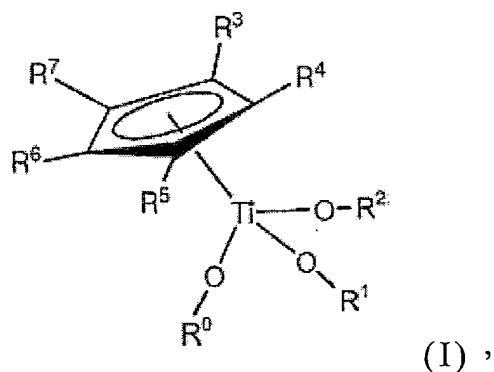
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種有機鈦化合物，選自由下列所組成的群組：

(i)具式(I)的一鈦三醇鹽化合物：



其中：

R^0 、 R^1 和 R^2 彼此為相同或不同且個別選自含烯烴或炔基不飽和的一 C_3 - C_{12} 烷基取代基；及

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此為相同或不同且個別選自 H、 C_1 - C_{12} 烷基、和 C_2 - C_{12} 烯基；及

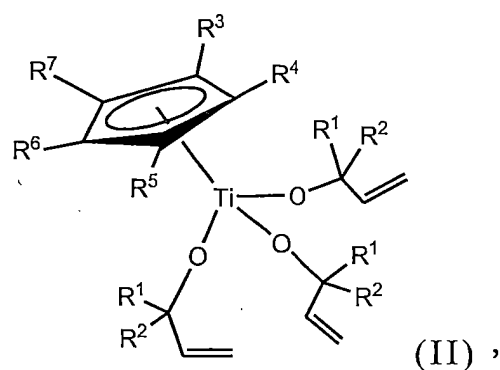
(ii)包括一環戊二烯配位基與一除環戊二烯外的環二烯或三烯配位基的有機鈦化合物。

2. 如請求項 1 所述之有機鈦化合物，其中該 R^0 、 R^1 和 R^2 各自含有烯烴不飽和。

3. 如請求項 1 所述之有機鈦化合物、其中該 R^0 、 R^1 和 R^2 個別選自由烯丙基、烯氧基、丙炔基、丁炔基和戊炔基所組成的群組。

4. 一種有機鈦化合物，選自由具式(II)化合物所組成的群

組：



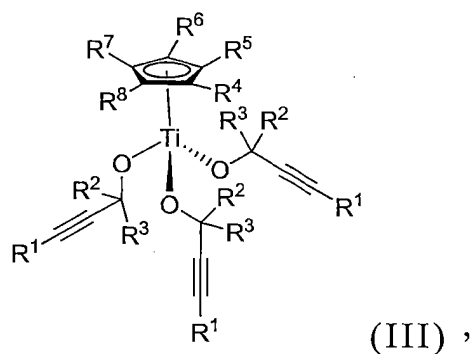
其中：

R^1 和 R^2 彼此為相同或不同且個別選自 H 和 C_1-C_{12} 烷基；

及

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此為相同或不同且個別選自 H、 C_1-C_{12} 烷基、和 C_2-C_{12} 烯基。

5. 一種有機鈦化合物，選自由具式(III)化合物所組成的群組：



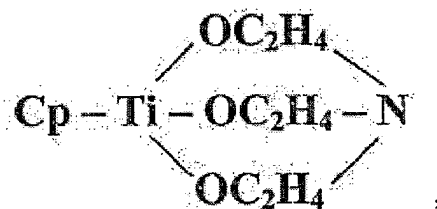
其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 彼此為相同或不同且個別選自 H 和 C_1-C_{12} 烷基。

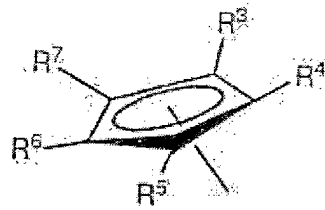
6. 如請求項 1 所述之有機鈦化合物，選自由包括一環戊二

烯配位基與除環戊二烯外的一環二烯或三烯配位基的一有機鈦化合物所組成的群組。

7. 一種形成一含鈦膜至一基板上的方法，該方法包含以下步驟：進行一氣相沉積製程，在該氣相沉積製程中，使用如請求項 1 至 6 中任一項之一有機鈦化合物或具下式的一有機鈦化合物



其中 Cp 係



R³、R⁴、R⁵、R⁶ 和 R⁷ 彼此為相同或不同且個別選自 H 和 C₁-C₁₂ 烷基。

8. 一種製造如請求項 1 至 6 中任一項之環戊二烯有機鈦化合物的方法，該方法包含：使一含有含烯烴或炔基不飽和之 C₃-C₁₂ 烷基取代基的醇類與一單環戊二烯鈦三醯胺反應，以產生該化合物。