

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95120241

※申請日期：95 年 06 月 07 日

※IPC 分類：

一、發明名稱：

(中) β -二酮亞胺配位子來源及其含金屬之化合物與包含彼等之系統與方法

(英) Beta-diketimate ligand sources and metal-containing compounds thereof, and systems and methods including same

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 麥肯科技有限公司

(英) MICRON TECHNOLOGY, INC.

代表人：(中) 1. 羅素 史立佛

(英) 1. SLIFER, RUSSELL D.

地 址：(中) 美國愛達荷州波夕南聯邦路八〇〇〇號

(英) 8000 South Federal Way, Boise, ID 83707, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 丹 密沃德

(英) MILLWARD, DAN

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓 名：(中) 提蒙希 奎克

(英) QUICK, TIMOTHY A.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2005/06/28 ; 11/169,065 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：β-二酮亞胺配位子來源及其含金屬之化合物與包含彼等之系統與方法

本發明提供帶有至少一個β-二酮亞胺配位子之含金屬的化合物、彼之製法及用途。於一些體系中，該含金屬的化合物帶有至少一個具有至少一個含氟的有機基團作為取代基之β-二酮亞胺配位子。於一些其他體系中，該含金屬的化合物帶有至少一個具有至少一個脂族基團作為取代基之β-二酮亞胺配位子，而該脂族基團經擇為比先前技藝中習知的一些含金屬的化合物之β-二酮亞胺配位子中對應的取代基具有較大的自由度。該化合物可利用氣相沉積法而沉積含金屬的層。本發明亦提供包含該化合物之氣相沉積系統。本發明亦提供β-二酮亞胺配位子來源。

六、英文發明摘要

發明之名稱：Beta-diketiminatate ligand sources and metal-containing compounds thereof, and systems and methods including same

The present invention provides metal-containing compounds that include at least one β-diketiminatate ligand, and methods of making and using the same. In certain embodiments, the metal-containing compounds include at least one β-diketiminatate ligand with at least one fluorine-containing organic group as a substituent. In other certain embodiments, the metal-containing compounds include at least one β-diketiminatate ligand with at least one aliphatic group as a substituent selected to have greater degrees of freedom than the corresponding substituent in the β-diketiminatate ligands of certain metal-containing compounds known in the art. The compounds can be used to deposit metal-containing layers using vapor deposition methods. Vapor deposition systems including the compounds are also provided. Sources for β-diketiminatate ligands are also provided.

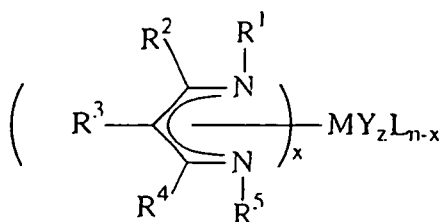
七、指定代表圖：

(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：氣相沉積室	12：渦輪唧筒
14：初級唧筒	16：基板
18：電阻加熱器	60：前驅物組成物
61：前驅物組成物	62：槽
64：管線	66：管線
68：惰性載體氣體	70：反應氣體
72：管線	74：沖刷氣體
76：管線	80：閥
81：閥	82：閥
83：閥	84：閥
85：閥	

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：第 I 化學式



(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明提供帶有至少一個 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物、彼之製法及用途。於一些體系中，該含金屬的化合物帶有至少一個具有至少一個含氟的有機基團作為取代基之 β -二酮亞胺配位子。於一些其他體系中，該含金屬的化合物帶有至少一個具有至少一個脂族基團作為取代基之 β -二酮亞胺配位子，而該脂族基團經擇為比先前技藝中習知的一些含金屬的化合物之 β -二酮亞胺配位子中對應的取代基具有較大的自由度。該化合物可利用氣相沉積法而沉積含金屬的層。本發明亦提供包含該化合物之氣相沉積系統。本發明亦提供 β -二酮亞胺配位子來源。

【先前技術】

積體電路裝置的尺寸縮小已產生使用高介電常數材料於電容器和閘極之需求。當目前的技術之最小的尺寸實際上因為使用標準的介電材料而受到限制時，尋求新的高介電常數材料和方法變成更為重要。含有鹼土金屬之介電材料相對於傳統的介電材料可在電容方面提供顯著的優點。例如，已揭示鈣鈦礦材料 SrTiO_3 具有高達 500 之整體介電常數。

不幸的是，使用鹼土金屬於氣相沉積法已經被證實是難以成功的。例如，雖然鹼土金屬二酮化物的原子層沉積 (ALD) 已被揭示，但是金屬二酮化物具有低揮發性，典

(2)

型地需要將其溶於有機溶劑以用於液體注入系統。除了低揮發性以外，這些金屬二酮化物一般具有低反應性，通常需要高基板溫度和強氧化劑以長出薄膜，而其經常受到碳的污染。其他的鹼土金屬來源，例如含有經取代或未經取代的環戊二烯基配位子者，典型地具有低揮發性和熱安定性，導致基板表面產生非所欲的熱解。

目前仍在尋求新的高介電材料來源和摻入方法以用於新一代的積體電路裝置。

【發明內容】

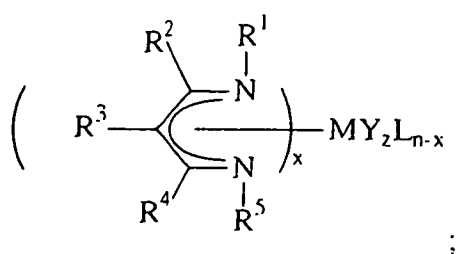
本發明提供帶有至少一個 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物（即，含金屬的錯合物）、彼之製法及用途、含彼之氣相沉積系統。一些帶有至少一個 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物已知於先前技藝中。於此已知之含金屬的化合物中，其 β -二酮亞胺配位子具有異丙基取代基於二個氮原子上，或具有第三丁基取代基於二個氮原子上。參見，例如，El-Kaderi et al., *Organometallics*, 23:4995-5002 (2004)。本發明提供帶有至少一個 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物（即，含金屬的錯合物），其可展現可用於氣相沉積法中之所欲的性質（例如，高蒸氣壓、低熔點、和低昇華點中之一或多者）。

於一些體系中，本發明提供帶有至少一個具有至少一個含氟的有機基團作為取代基之 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物。於一些其他體系中，本發明提供帶有至少一

(3)

個具有至少一個脂族基團作為取代基之 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物，而該脂族基團經擇為比先前技藝中習知的一些含金屬的化合物之 β -二酮亞胺配位子中對應的取代基具有較大的自由度。

於一方面，本發明提供一種利用氣相沉積法於基板（例如，半導體基板或基板組合）上形成含金屬的層之方法。此方法可用於製備半導體結構體。該方法包含：提供一基板；提供一含有至少一種下式（式 I）所示化合物的蒸氣：

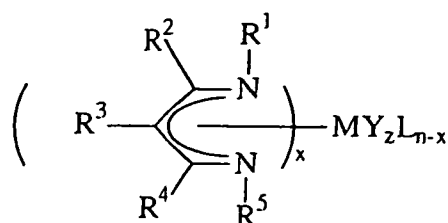


及使該含有至少一種式 I 所示化合物的蒸氣與基板接觸（典型地導引該蒸氣至該基板）以於基板之至少一個表面上形成含金屬的層。該化式（式 I）所示的化合物含有至少一個 β -二酮亞胺配位子，其中 M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑼系金屬、及其組合；各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；各個 Y 各自獨立地為中性配位子；n 是金屬價態；z 是 0 至 10；x 是 1 至 n；及各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或有機基團，其先決條件是至少一個 R 基團是含氟的有機基團。

於一方面，本發明提供一種利用氣相沉積法於基板（

(4)

例如，半導體基板或基板組合）上形成含金屬的層之方法。此方法可用於製備半導體結構體。該方法包含：提供一基板；提供一含有至少一種下式（式 I）所示化合物的蒸氣：

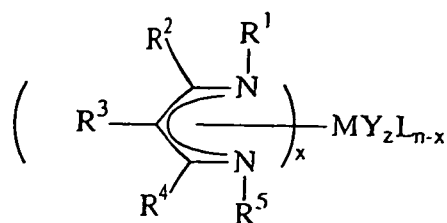


及使該含有至少一種式 I 所示化合物的蒸氣與基板接觸（典型地導引該蒸氣至該基板）以於基板之至少一個表面上形成含金屬的層。該化式（式 I）所示的化合物含有至少一個β-二酮亞胺配位子，其中 M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑷系金屬、及其組合；各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；各個 Y 各自獨立地為中性配位子；n 是金屬價態；z 是 0 至 10；x 是 1 至 n；及各個 R¹、R²、R³、R⁴、和 R⁵ 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團（宜為脂族部份體），其先決條件是 R²、R³、和 R⁴ 中至少一者是選自乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、第三戊基、和新戊基之部份體。

於另一方面，本發明提供一種利用氣相沉積法於基板（例如，半導體基板或基板組合）上形成含金屬的層之方法。此方法可用於製備半導體結構體。該方法包含：提供

(5)

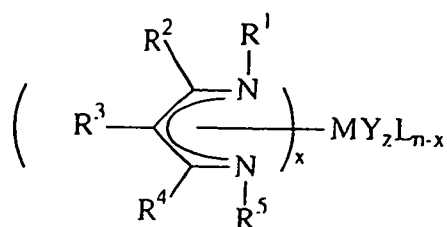
一基板；提供一含有至少一種下式（式 I）所示化合物的蒸氣：



及使該含有至少一種式 I 所示化合物的蒸氣與基板接觸（典型地導引該蒸氣至該基板）以於基板之至少一個表面上形成含金屬的層。該化式（式 I）所示的化合物含有至少一個 β-二酮亞胺配位子，其中 M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑷系金屬、及其組合；各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；各個 Y 各自獨立地為中性配位子；n 是金屬價態；z 是 0 至 10；x 是 1 至 n；及各個 R¹、R²、R³、R⁴、和 R⁵ 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團（宜為脂族部份體），其先決條件是 R¹ 和 R⁵ 中至少一者是選自正丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、和第三戊基之部份體。

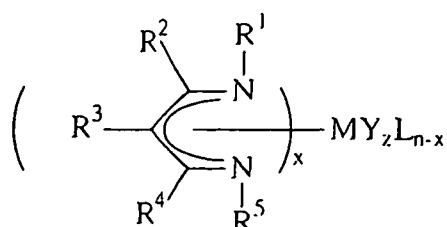
於另一方面，本發明提供含有至少一個 β-二酮亞胺配位子之含金屬的化合物、含有此化合物之前驅物組成物、含有此化合物之氣相沉積系統、及製備該化合物之方法。所述之含金屬的化合物包括化式（式 I）所示的化合物：

(6)



其中：M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑼系金屬、及其組合；各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；各個 Y 各自獨立地為中性配位子；n 是金屬價態；z 是 0 至 10；x 是 1 至 n；及各個 R¹、R²、R³、R⁴、和 R⁵ 各自獨立地為氫或有機基團，其先決條件是至少一個 R 基團是含氟的有機基團。本發明亦提供帶有至少一個含氟的脂族基團之 β-二酮亞胺配位子的來源、及其製法，其可用於製備含有帶有一個含氟的脂族基團之 β-二酮亞胺配位子之含金屬的化合物。

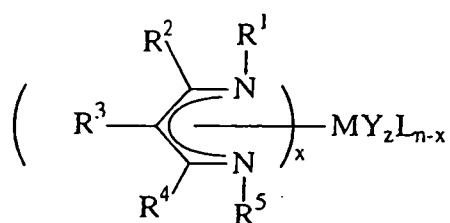
於另一方面，本發明提供帶有一些 β-二酮亞胺配位子之含金屬的化合物、含有此化合物之前驅物組成物、含有此化合物之氣相沉積系統、及製備該化合物之方法。所述之含金屬的化合物包括化式（式 I）所示的化合物：



(7)

其中：M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑼系金屬、及其組合；各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；各個 Y 各自獨立地為中性配位子；n 是金屬價態；z 是 0 至 10；x 是 1 至 n；及各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團（宜為脂族部份體），其先決條件是 R^2 、 R^3 、和 R^4 中至少一者是選自乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、第三戊基、和新戊基之部份體。

於另一方面，本發明提供含有一些 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物、含有此化合物之前驅物組成物、含有此化合物之氣相沉積系統、及製備該化合物之方法。所述之含金屬的化合物包括化式（式 I）所示的化合物：



其中：M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑼系金屬、及其組合；各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；各個 Y 各自獨立地為中性配位子；n 是金屬價態；z 是 0 至 10；x 是 1 至 n；及各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團（宜為脂族部份體），其先決條件是其先決條件是 R^1 和 R^5 中至少一者是選自正丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基

(8)

、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、和第三戊基之部份體。

有利的是，本發明之含金屬的化合物可展現可用於氣相沉積法中之所欲的性質（例如，高蒸氣壓、低熔點、和低昇華點中之一或多者）。

定義

文中，下列化學式：



係用以表示具有配位至金屬之非定域的電子密度的戊二烯基型配位子（例如β-二酮亞胺配位子）。該配位子可經由一、二、三、四、及/或五個原子而配位至金屬（即， η^1 、 η^2 、 η^3 、 η^4 、及/或 η^5 -配位模式）。

文中，“有機基團”乙辭爲了本發明之目的意指一烴基，分爲脂族基團、環狀基團、或脂族基團與環狀基團之組合（例如烷芳基和芳烷基基團）。本發明中，適合於本發明之含金屬的化合物之有機基團不會干擾利用氣相沉積技術之金屬氧化物層的形成。本發明中，“脂族基團”乙辭意指飽和或未飽和的直鏈或支鏈烴基團。此辭包含，例如，烷基、烯基和炔基基團。“烷基基團”乙辭意指飽和的直鏈或支鏈單價烴基團，包含，例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、戊基、庚基等。“烯基基團”乙辭意指

(9)

具有一或多個烯系未飽和的基團（即，碳-碳雙鍵）之未飽和的直鏈或支鏈單價烴基團，例如乙烯基基團。“炔基基團”乙辭意指具有一或多個碳-碳參鍵之未飽和的直鏈或支鏈單價烴基團。“環狀基團”乙辭意指閉環的烴基團，分為脂環基團、芳族基團、或雜環基團。“脂環基團”乙辭意指具有類似於脂族基團的性質之環狀烴基團。“芳族基團”或“芳基基團”乙辭意指單-或多環的芳族烴基團。“雜環基團”乙辭意指環中之一或多個原子為碳以外的元素（例如氮、氧、硫等）之閉環烴。

為了簡化討論和闡明本文中所用的一些用語，“基團”和“部份體”乙辭係用以區分允許取代或可被取代的化學物質以及不允許取代或不可被取代的化學物質。因此，當“基團”乙辭用於描述一化學取代基時，所描述的化學材料包含未經取代的基團，及鏈中具有非過氧化的，例如，O、N、S、Si、或F原子之基團，以及羰基或其他傳統的取代基。當“部份體”乙辭用於描述一化合物或取代基時，只涵蓋未經取代的化學材料。例如，“烷基基團”乙辭意指不僅包含純開環的飽和烴類烷基取代基，例如甲基、乙基、丙基、第三丁基等，且亦包含另外帶有先前技藝中習知的取代基之烷基取代基，例如羥基、烷氧基、烷磺醯基、鹵原子、氰基、硝基、胺基、羧基等。因此，“烷基基團”包含醚基團、鹵烷基、硝烷基、羧烷基、羥烷基、磺烷基等。另一方面，“烷基部份體”乙辭限於只包含純開鏈之飽和烴類烷基取代基，例如甲基、乙基、丙基、第三丁基等。

(10)

文中，“含金屬”乙辭意指一材料，典型地是一化合物或一層，可能完全由金屬所組合，或者可能除了金屬以外含有其他的元素。典型之含金屬的化合物包含，但不限於，金屬、金屬-配位子錯合物、金屬鹽、有機金屬化合物、及其組合。典型之含金屬的層包含，但不限於，金屬、金屬氧化物、金屬矽酸鹽、及其組合。

文中，“一（a）”、“一（an）”、“該（the）”、和“至少一（at least one）”係交替使用以表示一或大於一。

文中，“包含”乙辭同義於“帶有”或“含有”，開放式地包含，且不排除其他未提及的單元或方法步驟。

文中之“沉積法”和“氣相沉積法”乙辭意指一種被蒸發之含有一或多種含金屬的化合物之前驅物組成物在基板（例如一種摻雜的多晶矽晶圓）之一或多個表面上形成含金屬的層之方法。明確地說，一或多種含金屬的化合物被蒸發及導引至及/或接觸沉積室中之基板（例如，半導體基板或基板組合）之一或多個表面。典型地，基板是被加熱的。含金屬的化合物在基板的表面上形成（例如，藉由反應或分解）非-揮發性之薄且均勻之含金屬的層。爲了本發明之目的，“氣相沉積法”乙辭意指包括化學氣相沉積法（包括脈衝式化學氣相沉積法）和原子層沉積法。

本文中，“化學氣相沉積”（CVD）意指一種於沉積室中由被蒸發之含金屬的化合物（和任何所用的反應氣體）將所欲的層沉積於基板上而不必分離反應組份之氣相沉積法。不同於實質上同時應用前驅物組成物和任何反應氣體

(11)

之“簡單的”CVD 法，“脈衝式”CVD 交替地將上述材料導入沉積室中，但不嚴格地避免前驅物和反應氣體流的交互混合，如同原子層沉積或 ALD 中所常用者（下文中將詳細討論）。

文中之“原子層沉積”（ALD）乙辭意指一種於一加工室（即，沉積室）中進行沉積週期（宜為數個連續的沉積週期）之氣相沉積法。典型地，在各個週期中，前驅物係化學吸附至沉積表面（例如，基板組合表面或先前沉積在下層的表面例如由先前的 ALD 週期所得之材料），形成不會立即與其他的前驅物反應（即，自限生長（self-limiting）反應）之單層或近單層。因此，必要時，可接著將反應物（例如，另一種前驅物或反應氣體）導入工作室中以將沉積表面上之被化學吸附的前驅物轉換成所欲的材料。典型地，此反應物是可進一步與前驅物反應者。此外，亦可於各個週期間使用沖刷步驟以在轉換被化學吸附的前驅物之後除去工作室中過量的前驅物及/或除去工作室中過量的反應物及/或反應副產物。此外，當交替使用前驅物組成物、反應性氣體、和沖刷（例如，惰性載體）氣體的脈衝時，本文中之“原子層沉積”乙辭亦意指包括下列相關用語所述之方法：例如，“化學氣相原子層沉積”、“原子層磊晶成長”（ALE）（參見 Ackerman 之 U.S. Patent No. 5,256,244）、分子束磊晶成長（MBE）、氣體來源的 MBE 或有機金屬 MBE、和化學束磊晶成長。

相較於一個週期之化學氣相沉積（CVD）方法，較長

(12)

的持續時間之多週期的 ALD 方法使得以利用自限生長層生長的方式而改良控制層厚度和組成，及利用分離反應組份的方式而使有害的氣相反應減至最低。ALD 之自限生長的性質提供一種於多種反應性表面（包含具有不規則溫度的表面）上沉積薄膜的方法，且相較於得自 CVD 或其他“瞄準線（line of sight）”沉積法（例如蒸發或物理氣相沉積（PVD 或濺鍍））者，具有較佳的步驟覆蓋率。

【實施方式】

一些帶有至少一個 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物已知於先前技藝中。於此已知之含金屬的化合物中，其 β -二酮亞胺配位子具有異丙基取代基於二個氮原子上，或具有第三丁基取代基於二個氮原子上。參見，例如，El-Kaderi et al., *Organometallics*, 23: 4995-5002 (2004)。本發明提供帶有至少一個 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物（即，含金屬的錯合物），其可展現可用於氣相沉積法中之所欲的性質（例如，高蒸氣壓、低熔點、和低昇華點中之一或多者）。本發明亦提供製備和使用該含金屬的化合物之方法，以及包含該含金屬的化合物之氣相沉積系統。

於一方面，本發明提供帶有至少一個具有至少一個含氟的有機基團作為取代基之 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物。此帶有至少一個含氟的有機基團之含金屬的化合物相較於對應之不帶有含氟的有機基團之含金屬的化合物可提供較高的揮發性。具有較高的揮發性之含金屬的化合

(13)

物有利於沉積法（例如，CVD 和 ALD）。

於另一方面，本發明提供一種含有至少一個帶有至少一個具有 1 至 5 個碳原子的脂族基團（宜為脂族部份體）作為取代基之 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物，其中該脂族基團是經擇為比先前技藝中習知的一些含金屬的化合物之 β -二酮亞胺配位子中對應的取代基（即，式 I 所示化合物，其中 $R^2 = R^4 =$ 甲基； $R^3 = H$ ；及 $R^1 = R^5 =$ 異丙基或 $R^1 = R^5 =$ 第三丁基）具有較大的自由度。此含有至少一個帶有至少一個比一些已知之含金屬的化合物中對應之取代基具有較大的自由度的取代基之 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物亦可比一些已知之含金屬的化合物具有較低的熔點和 / 或昇華點。具有較低的熔點、較低的昇華點、或二者之含金屬的化合物可有利於沉積法（例如，CVD 和 ALD）。例如，具有較低的熔點之含金屬的化合物特別有利於熔融前驅物組成物，因為熔融材料的蒸氣壓典型地高於相同溫度下之類似的固態材料的蒸氣壓。此外，蒸發的熔融前驅物組成物的表面積（以及因而此組成物之蒸發速率和傳遞熱至此組成物之速率）可以規律且可預期的速率變化。最後，熔融前驅物組成物典型地不是沉積法中非所欲的粒子之來源。因此，對一指定類型的前驅物組成物而言，此類型的熔融形態在可重覆條件下及在低於非熔融形態的溫度下可提供足夠的蒸氣壓以用於沉積，較宜的是不會於製法中形成有問題的粒子。

於一些體系中，金屬化合物是帶有 β -二酮亞胺配位子

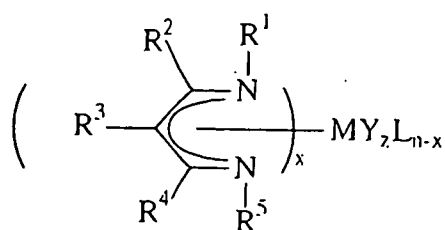
(14)

之均配 (homoleptic) 錯合物 (即, 金屬只鍵結至一種類型的配位子之錯合物), 其可為對稱或不對稱的。於其他的體系中, 金屬化合物是帶有至少一個 β -二酮亞胺配位子之雜配 (heteroleptic) 錯合物 (即, 金屬鍵結至一種以上類型的配位子之錯合物), 其可為對稱或不對稱的。參見, 2005 年 6 月 28 日申請之美國專利申請案 11/169,082 (名稱爲 “UNSYMMETRICAL LIGANDS SOURCES, REDUCED SYMMETRY METAL-CONTAINING COMPOUNDS, AND SYSTEMS AND METHODS INCLUDING SAME”)。於一些體系中, β -二酮亞胺配位子可為 η^5 -配位模式。

具有至少一個含氟的有機基團之化合物

於一方面, 本發明揭示帶有至少一個具有至少一個含氟的有機基團之 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物, 及含該化合物之前驅物組成物。此帶有至少一個含氟的有機基團之含金屬的化合物相較於對應之不帶有含氟的有機基團之含金屬的化合物可提供較高的揮發性。具有較高的揮發性之含金屬的化合物可有利於沉積法 (例如, CVD 和 ALD)。

所述之化合物包含如下式 (式 I) 所示的化合物:



(15)

其中 M 是選自第 2 族金屬（例如 Ca、Sr、Ba）、第 3 族金屬（例如 Sc、Y、La）、鑼系金屬（例如 Pr、Nd）、或其組合。較佳的是，M 為 Ca、Sr 或 Ba。更宜的是，M 為 Sr。各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；各個 Y 各自獨立地為中性配位子；n 是金屬價態；z 是 0 至 10；及 x 是 1 至 n。

各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或有機基團（例如烷基基團，宜為，例如烷基，或於一些體系中，烷基部份體），其先決條件是至少一個 R 基團是含氟的有機基團。於一些體系中，各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具有 1 至 10 個碳原子的有機基團（例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基），更宜是氫或具有 1 至 5 個碳原子的脂族基團。於一些體系中， $R^3 = H$ ，且 R^1 、 R^2 、 R^4 、和 R^5 中至少一者是含氟的有機基團。

含氟的有機基團可為部份氟化的基團（即，部份的，但不是全部的，氫被氟所取代）或完全氟化的基團（即，其中所有的氫已被氟所取代之全氟基團）。於一些體系中，含氟的有機基團是一含氟的脂族基團，宜為含氟的烷基基團。含氟的烷基基團的例子包含： $-CH_2F$ 、 $-CHF_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-CH_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH(CH_3)(CF_3)$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CH(CF_3)(CF_2CF_3)$ 、 $-CF(CF_3)(CF_2CF_3)$

(16)

、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 等。

L 可為各種陰離子配位子。範例的陰離子配位子 (L) 包含鹵根、烷醇根基團、胺根 (amide) 基團、硫醇根基團、氰根、烷基基團、脒根 (amidinate) 基團、胍根 (guanidinate) 基團、異脒根 (isoureate) 基團、 β -二酮 (β -diketonate) 基團、 β -亞胺酮 (β -iminoketonate) 基團、 β -二酮亞胺基團、及其組合。於一些體系中，L 是結構與式 I 中所示的 β -二酮亞胺配位子相同之 β -二酮亞胺基團。於其他體系中，L 是結構與式 I 中所示的 β -二酮亞胺配位子不相同之 β -二酮亞胺基團（例如對稱或不對稱）。

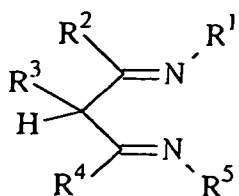
Y 是任意的中性配位子。範例的中性配位子 (Y) 包含羰基 (CO)、亞硝醯基 (NO)、氨 (NH_3)、胺 (NR_3)、氮 (N_2)、磷 (PR_3)、醚 (ROR)、醇 (ROH)、水 (H_2O)、四氫呋喃、及其組合，其中各個 R 各自獨立地為氫或有機基團。任意的中性配位子 (Y) 的數量以 z 表示，而其可為 0 至 10，宜為 0 至 3。更佳的是，Y 不存在（即， $z = 0$ ）。

於一體系中，含有至少一個帶有至少一個含氟的有機基團作為取代基之 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物可經由，例如，混合下列組份而製得：一含有帶有至少一個含氟的有機基團作為取代基之 β -二酮亞胺配位子來源、一金屬來源、任意地一中性配位子 Y 的來源、和一陰離子配位子 L 的來源（而其可相同或不同於上述之帶有至少一個含氟的有機基團作為取代基之 β -二酮亞胺配位子來源）。

(17)

典型地，配位子來源可被去質子而變成配位子。

一作為範例的方法包括：在足以形成含金屬的化合物之條件下混合下列組份：下式（式 III）所示的配位子來源：



、其互變異構物、或其去質子的共軛鹼或金屬錯合物（例如，錫錯合物）；陰離子配位子 L 的來源（例如，如文中所述者）；任意地，中性配位子 Y 的來源（例如，如文中所述者）；及金屬（M）來源。較佳的是，上述組份於有機溶劑（例如，庚烷、甲苯、或乙醚）中，典型地在混合或攪拌的條件下混合，及使之在便利的溫度（例如，室溫或更低、回流溫度或更高、或中間的溫度）下反應一段時間以形成足量之所欲的產物。較佳的是，上述組份是在惰性氣氛（例如，氬）下混合，典型地在實質上無水的條件下混合。

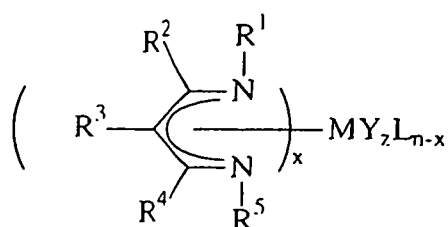
金屬（M）來源可選自第 II 族金屬來源、第 III 族金屬來源、鑼系金屬來源、及其組合。多種適合的金屬來源將是熟悉此項技術人士可立即得知的。所述之金屬來源可任意地包括至少一個如上所定義之中性配位子 Y。例示的金屬來源包括，例如，M（II）鹵化物（即，具有至少一個鹵根配位子之 M（II）化合物）、M（II）假鹵化物（

(18)

即，具有至少一個假鹵根配位子之 $M(II)$ 化合物）、 $M(II)$ 胺化物（即，具有至少一個胺根配位子之 $M(II)$ 化合物；例如， $M(II)$ 雙（六甲基二矽氮烷）和/或 $M(II)$ 雙（六甲基二矽氮烷）-雙（四氫呋喃））、用於與 β -二酮亞胺金屬錯合物（例如，錫錯合物）進行金屬交換反應之 $M(0)$ 、或其組合。

各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或有機基團（例如，烷基基團，於一些體系中，烷基部份體），其先決條件是至少一個 R 基團是含氟的有機基團。於一些體系中， $R^3 = H$ 且 R^1 、 R^2 、 R^4 、和 R^5 中至少一者是一含氟的有機基團。

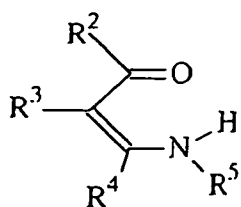
本發明之方法提供一種如下式（式 I）所示之含金屬的化合物：



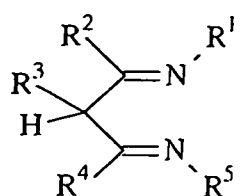
其中 M 、 L 、 Y 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 係如上所定義， n 是金屬價態， z 是 0 至 10；及 x 是 1 至 n 。

帶有至少一個含氟的脂族基團作為取代基之 β -二酮亞胺配位子來源可經由，例如，縮合反應而製得。例如，例示之帶有至少一個含氟的脂族基團之 β -二酮亞胺配位子來源之製法包括：令式 R^1NH_2 所示的胺與下式（IV）所示化合物：

(19)



，或其互變異構物，在可以活化與胺反應的羰基之試劑的存在下及在足以形成下式（III）所示的配位子來源的條件下混合：



，或其互變異構物。

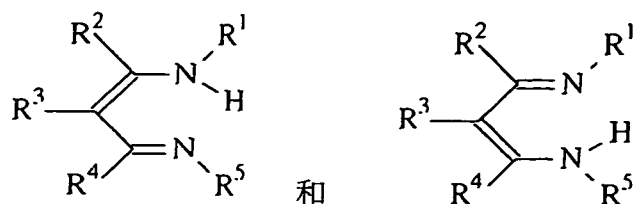
較佳的是，上述組份係於有機溶劑（例如，庚烷、甲苯或乙醚）中混合，典型地在混合或攪拌的條件下混合，及使之在便利的溫度（例如，室溫或更低、回流溫度或更高、或中間的溫度）下反應一段時間以形成足量之所欲的產物。較佳的是，上述組份是在惰性氣氛（例如，氬）下混合，典型地在實質上無水的條件下混合。

各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或脂族基團（例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基），其先決條件是至少一個 R 基團是含氟的脂族基團。於一些體系中， $R^3 = H$ 且 R^1 、 R^2 、 R^4 、和 R^5 中至少一者是一含氟的脂族基團。因此，本發明亦提供式 III 所示的配位子來源。

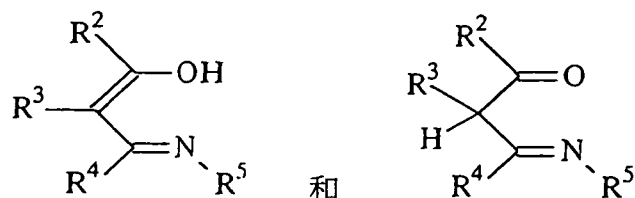
式 III 和式 IV 所示的化合物之互變異構物包含其中氫原子鍵結至另一個原子之異構物。典型地，互變異構物可與另一者相互平衡。

(20)

明確地說，本發明預期式 III 所示的互變異構物包含，例如，下列：



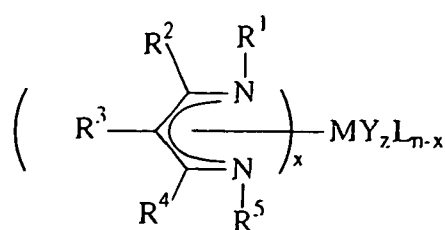
同樣地，本發明預期式 IV 所示的互變異構物包含，例如，下列：



適合之可以活化與胺反應的羰基之活化劑已為熟悉此項技術人士所習知，包括，例如，烷化劑和路易士酸（例如，TiCl₄）。例示的烷化劑包括四氟硼酸三乙鎢、硫酸二甲酯、亞硝酸脲、芥子氣（例如，1,1-硫代二（2-氯乙烷））、及其組合。

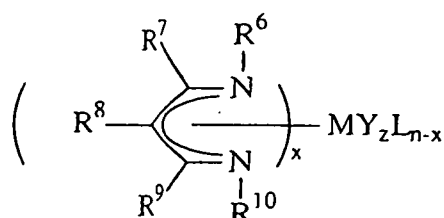
其他含有至少一個帶有至少一個含氟的有機基團之β-二酮亞胺配位子之含金屬的化合物可經由，例如，含有至少一個帶有至少一個含氟的有機基團之β-二酮亞胺配位子之含金屬的化合物與含有至少一個不同的β-二酮亞胺配位子之含金屬的化合物進行配位子交換反應而製得。此例示的方法包括令含有下式（式 I）所示的化合物：

(21)



;

與下式（式 V）所示的化合物之組份：



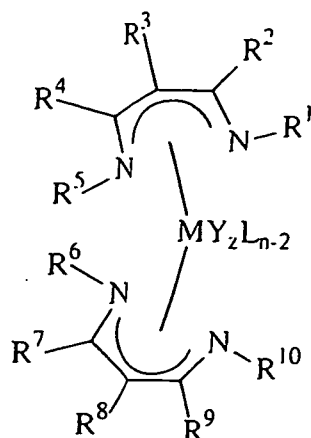
在足以形成含金屬的化合物之條件下混合。

各個 M 是第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑼系金屬、或其組合；各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；各個 Y 各自獨立地為中性配位子；n 是金屬價態；z 是 0 至 10；及 x 是 1 至 n。

各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、和 R^{10} 各自獨立地為氫或有機基團，其先決條件是至少一個 R 基團是含氟的有機基團；且式 I 和式 V 中所示的 β -二酮亞胺配位子具有不同的結構。

本發明提供一種如下式（式 II）所示之含金屬的化合物：

(22)



其中 M 、 L 、 Y 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 n 、和 z 係如上所定義。

帶有至少一個具較大的自由度的取代基之化合物

於另一方面中，本發明提供一種含有至少一個帶有至少一個具有 1 至 5 個碳原子的脂族基團（宜為脂族部份體）作為取代基之 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物，其中該脂族基團是經擇為比先前技藝中習知的一些含金屬的化合物之 β -二酮亞胺配位子中對應的取代基（即，式 I 所示化合物，其中 $R^2 = R^4 =$ 甲基； $R^3 = H$ ；及 $R^1 = R^5 =$ 異丙基或 $R^1 = R^5 =$ 第三丁基）具有較大的自由度。參見，例如，El-Kaderi et al., *Organometallics*, 23:4995-5002 (2004)。

一種定量含金屬的化合物之配位子的取代基之自由度的流程已為 Li 等人揭示於 *Inorganic Chemistry*, 44:1728-

(23)

1735 (2005)。於此計算自由度的流程中，計算對非氫的單鍵的旋轉（包括連結取代基至配位子的單鍵）。然而，忽略甲基只對其 3-重（fold）軸旋轉的單鍵，或第三丁基只對其 3-重（fold）軸旋轉的單鍵，因為所造成之能量的改變可能不會對晶體堆積產生大幅的影響。掌性碳原子（即，具有 4 個不同的取代基之碳原子）視為額外的自由度，因為鏡像異構物在沉積法中一般所遭遇的溫度下不能相互轉換。上述流程係用於定量一些例示取代基之自由度，結果示於下表 1。

(24)

表 1：例示的取代基之定量的總自由度

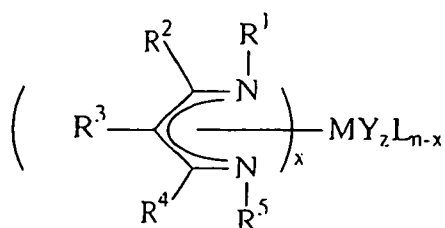
取代基	C-C 鍵旋轉	掌性碳	自由度
-H	0	0	0
-CH ₃ (甲基)	0	0	0
-CH ₂ CH ₃ (乙基)	1	0	1
-CH ₂ CH ₂ CH ₃ (正丙基)	2	0	2
-CH(CH ₃) ₂ (異丙基)	1	0	1
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (正丁基)	3	0	3
-CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)(第二丁基)	2	1	3
-CH ₂ CH(CH ₃) ₂ (異丁基)	2	0	2
-C(CH ₃) ₃ (第三丁基)	0	0	0
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ (正戊基)	4	0	4
-CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₂ CH ₃)(2-戊基)	3	1	4
-CH(CH ₂ CH ₃) ₂ (3-戊基)	3	0	3
-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)(2-甲基-1-丁基)	3	1	4
-CH(CH ₃)(CH(CH ₃) ₂)(3-甲基-2-丁基)	2	1	3
-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂ (異戊基)	3	0	3
-C(CH ₃) ₂ (CH ₂ CH ₃)(第三戊基)	2	0	2
-CH ₂ C(CH ₃) ₃ (新戊基)	1	0	1

上述之定量含金屬的化合物之配位子的取代基之自由度的方法係為一作為範例的方法。熟悉此項技術人士將明白需要的話亦可使用其他種定量含金屬的化合物之配位子的取代基之自由度的方法。

(25)

所述之含有至少一個帶有至少一個比一些已知之含金屬的化合物之對應的取代基具有較大的自由度的取代基之β-二酮亞胺配位子之含金屬的化合物亦可比一些已知之帶有至少一個β-二酮亞胺配位子之含金屬的化合物具有較低的熔點和/或昇華點。具有較低的熔點、較低的昇華點、或二者之含金屬的化合物可有利於沉積法（例如，CVD和ALD）。例如，具有較低的熔點之含金屬的化合物特別有利於熔融前驅物組成物，因為熔融材料的蒸氣壓典型地高於相同溫度下之類似的固態材料的蒸氣壓。此外，蒸發的熔融前驅物組成物的表面積（以及因而此組成物之蒸發速率和傳遞熱至此組成物之速率）可以規律且可預期的速率加以變化。最後，熔融前驅物組成物典型地不是沉積法中非所欲的粒子之來源。因此，對一指定類型的前驅物組成物而言，此類型的熔融形態在可重覆條件下及在低於非熔融形態的溫度下可提供足夠的蒸氣壓以用於沉積，較宜的是不會於製法中形成有問題的粒子。

於一方面，本發明提供含有至少一個帶有至少一個比一些已知之含金屬的化合物之對應的取代基具有較大的自由度的取代基之β-二酮亞胺配位子之含金屬的化合物。此化合物包括下式（式I）所示的化合物：



(26)

其中 M 是選自第 2 族金屬（例如 Ca、Sr、Ba）、第 3 族金屬（例如 Sc、Y、La）、鑷系金屬（例如 Pr、Nd）、或其組合。較佳的是，M 為 Ca、Sr 或 Ba。更宜的是，M 為 Sr。各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；各個 Y 各自獨立地為中性配位子；n 是金屬價態；z 是 0 至 10；及 x 是 1 至 n。

於一體系中，各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團（例如烷基基團，或於一些體系中，烷基部份體），其先決條件是 R^2 、 R^3 、和 R^4 中至少一者是選自乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、第三戊基、和新戊基之部份體。明顯地，相較於 El-Kaderi et al., *Organometallics*, 23:4995-5002 (2004) 中所揭示之含金屬的化合物中對應的取代基（ $R^2 = R^4 =$ 甲基；及 $R^3 = H$ ），上述的部份體均具有較高的量化自由度（例如，表 1）。

於另一體系中，各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團（例如烷基基團，或於一些體系中，烷基部份體），其先決條件是 R^1 和 R^5 中至少一者是選自正丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、和第三戊基之部份體。明顯地，相較於 El-

(27)

Kaderi et al., *Organometallics*, 23:4995-5002 (2004) 中所揭示之含金屬的化合物中對應的取代基 ($R^1 = R^5 =$ 異丙基；或 $R^1 = R^5 =$ 第三丁基)，上述的部份體均具有較高的量化自由度（例如，表 1）。

L 可為各種陰離子配位子。範例的陰離子配位子 (L) 包含鹵根、烷醇根基團、胺根基團、硫醇根基團、氰根、烷基基團、脒根基團、胍根基團、異脲根基團、 β -二酮基團、 β -亞胺酮基團、 β -二酮亞胺基團、及其組合。於一些體系中，L 是結構與式 I 中所示的 β -二酮亞胺配位子相同之 β -二酮亞胺基團。於其他體系中，L 是結構與式 I 中所示的 β -二酮亞胺配位子不相同之 β -二酮亞胺基團（例如對稱或不對稱）。

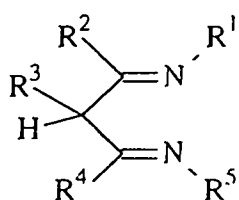
Y 是任意的中性配位子。範例的中性配位子 (Y) 包含羰基 (CO)、亞硝醯基 (NO)、氨 (NH_3)、胺 (NR_3)、氮 (N_2)、磷 (PR_3)、醚 (ROR)、醇 (ROH)、水 (H_2O)、四氫呋喃、及其組合，其中各個 R 各自獨立地為氫或有機基團。任意的中性配位子 (Y) 的數量以 z 表示，而其可為 0 至 10，宜為 0 至 3。更佳的是，Y 不存在（即， $z = 0$ ）。

於一體系中，含有至少一個有至少一個比一些已知之含金屬的化合物之對應的取代基具有較大的自由度的取代基之 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物可經由，例如，混合下列組份而製得：一含有至少一個比一些已知之含金屬的化合物中對應的取代基具有較大的自由度的取代基之

(28)

β -二酮亞胺配位子來源、一金屬來源、任意地一中性配位子 Y 的來源、和一陰離子配位子 L 的來源（而其可相同或不同於上述之含有至少一個比一些已知之含金屬的化合物中對應的取代基具有較大的自由度的取代基之 β -二酮亞胺配位子來源）。典型地，配位子來源可被去質子而變成配位子。

一例示的方法包括在足以形成含金屬的化合物之條件下混合下列組份：下式（式 III）所示的配位子來源：



、其互變異構物、或其去質子的共軛鹼或金屬錯合物；陰離子配位子 L 的來源（例如，如文中所述者）；任意地，中性配位子 Y 的來源（例如，如文中所述者）；及金屬（M）來源。較佳的是，上述組份是於有機溶劑（例如，庚烷、甲苯、或乙醚）中，典型地在混合或攪拌的條件下混合，及使之在便利的溫度（例如，室溫或更低、回流溫度或更高、或中間的溫度）下反應一段時間以形成足量之所欲的產物。較佳的是，上述組份是在惰性氣氛（例如，氬）下混合，典型地在實質上無水的條件下混合。

金屬（M）來源可選自第 II 族金屬來源、第 III 族金屬來源、鑼系金屬來源、及其組合。多種適合的金屬來源將是熟悉此項技術人士可立即得知的。所述之金屬來源可

(29)

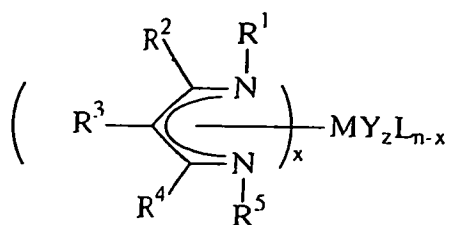
任意地包括至少一個如上所定義之中性配位子 Y。例示的金屬來源包括，例如，M(II) 鹵化物（即，具有至少一個鹵根配位子之 M(II) 化合物）、M(II) 假鹵化物（即，具有至少一個假鹵根配位子之 M(II) 化合物）、M(II) 胺化物（即，具有至少一個胺根配位子之 M(II) 化合物，例如，M(II) 雙（六甲基二矽氮烷）和/或 M(II) 雙（六甲基二矽氮烷）-雙（四氫呋喃））、用於與 β -二酮亞胺金屬錯合物（例如，錫錯合物）進行金屬交換反應之 M(0)、或其組合。

於一體系中，各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團（例如烷基基團，或於一些體系中，烷基部份體），其先決條件是 R^2 、 R^3 、和 R^4 中至少一者是選自乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、第三戊基、和新戊基之部份體。

於另一體系中，各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團（例如烷基基團，或於一些體系中，烷基部份體），其先決條件是 R^1 和 R^5 中至少一者是選自正丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、和第三戊基之部份體。

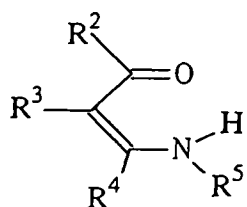
本發明之方法提供一種如下式（式 I）所示之含金屬的化合物：

(30)



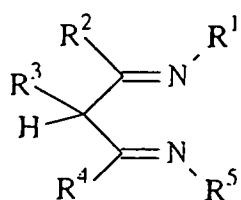
其中 M、L、Y、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 係如上所定義，n 是金屬價態，z 是 0 至 10；及 x 是 1 至 n。

帶有至少一個比一些已知之含金屬的化合物中對應的取代基具有較大的自由度之取代基之 β -二酮亞胺配位子來源可經由，例如，縮合反應而製得。例如，例示之帶有至少一個比一些已知之含金屬的化合物中對應的取代基具有較大的自由度之取代基之 β -二酮亞胺配位子來源之製法包括：令式 R^1NH_2 所示的胺與下式 (IV) 所示化合物：



，或其互變異構物，

在可以活化與胺反應的羰基之試劑的存在下及在足以形成下式 (III) 所示的配位子來源的條件下混合：



，或其互變異構物。

較佳的是，上述組份係於有機溶劑（例如，庚烷、甲

(31)

苯或乙醚)中混合，典型地在混合或攪拌的條件下混合，及使之在便利的溫度(例如，室溫或更低、回流溫度或更高、或中間的溫度)下反應一段時間以形成足量之所欲的產物。較佳的是，上述組份是在惰性氣氛(例如，氬)下混合，典型地在實質上無水的條件下混合。

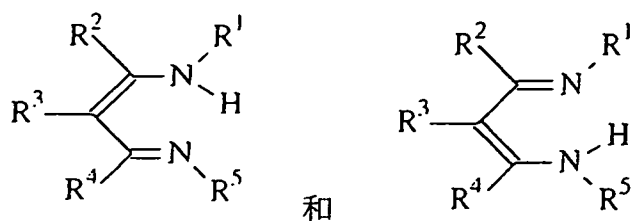
於一體系中，各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團(例如烷基基團，或於一些體系中，烷基部份體)，其先決條件是 R^2 、 R^3 、和 R^4 中至少一者是選自乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、第三戊基、和新戊基之部份體。

於另一體系中，各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團(例如烷基基團，或於一些體系中，烷基部份體)，其先決條件是 R^1 和 R^5 中至少一者是選自正丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、和第三戊基之部份體。

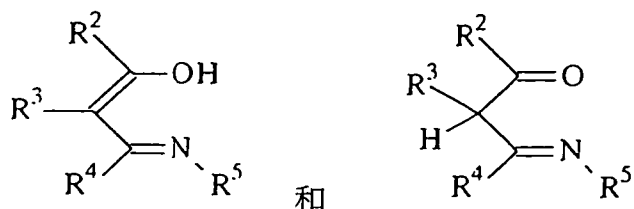
式 III 和式 IV 所示的化合物之互變異構物包含其中氫原子鍵結至另一個原子之異構物。典型地，互變異構物可與另一者相互平衡。

明確地說，本發明預期式 III 所示的互變異構物包含，例如，下列：

(32)



同樣地，本發明預期式 IV 所示的互變異構物包含，
例如，下列：

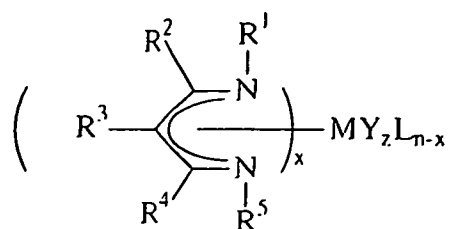


適合之可以活化與胺反應的羰基之活化劑已為熟悉此
項技術人士所習知，包括，例如，烷化劑和路易士酸（例
如， TiCl_4 ）。例示的烷化劑包括四氟硼酸三乙鎗、硫酸二
甲酯、亞硝酸、芥子氣（例如，1,1-硫代二（2-氯乙烷）
）、及其組合。

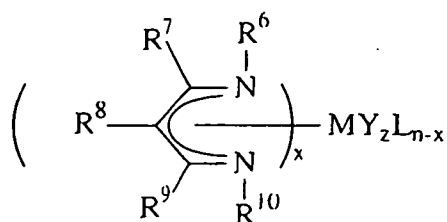
其他之含有至少一個帶有至少一個比一些已知之含金
屬的化合物中對應之取代基具有較大的自由度之取代基之
 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物可經由，例如，帶有
至少一個比一些已知之含金屬的化合物中對應的取代基具
有較大的自由度之取代基之 β -二酮亞胺配位子之含金屬的
化合物與含有至少一個不同的 β -二酮亞胺配位子之含金屬
的化合物進行配位子交換反應而製得。此例示的方法包括

(33)

令含有下式（式 I）所示的化合物：



與下式（式 V）所示的化合物之組份：



在足以形成含金屬的化合物之條件下混合。

各個 M 是第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑷系金屬、或其組合；各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；各個 Y 各自獨立地為中性配位子；n 是金屬價態；z 是 0 至 10；及 x 是 1 至 n。

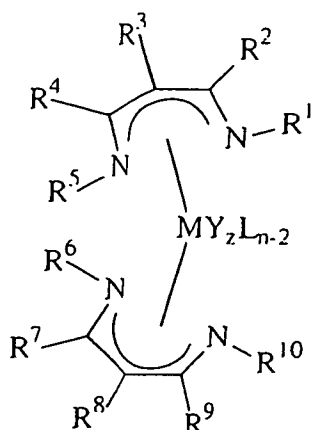
於一體系中，各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、和 R^{10} 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團（例如烷基基團，或於一些體系中，烷基部份體），其先決條件是 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 、和 R^9 中至少一者是選自乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、第三戊基、和新戊基之部份體；且式 I 和

(34)

式 V 中所示的 β -二酮亞胺配位子具有不同的結構。

於另一體系中，各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、和 R^{10} 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團（例如烷基基團，或於一些體系中，烷基部份體），其先決條件是 R^1 、 R^5 、 R^6 、和 R^{10} 中至少一者是選自正丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、和第三戊基之部份體。且式 I 和式 V 中所示的 β -二酮亞胺配位子具有不同的結構。

本發明提供一種如下式（式 II）所示之含金屬的化合物：



其中 M 、 L 、 Y 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 n 、和 z 係如上所定義。

其他含金屬的化合物

含有帶有至少一個 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合

(35)

物之前驅物組成物可利用氣相沉積法而沉積含金屬的層。此外，此氣相沉積法亦可包括含有一或多種不同之含金屬的化合物之前驅物組成物。此種前驅物組成物可於，例如，ALD法中（下文將更為詳細地討論），與上述含有帶有至少一個 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物之前驅物組成物實質上同時或相繼地被沉積/化學吸附。此種不同之含金屬的化合物之金屬可包含，例如：Ti、Ta、Bi、Hf、Zr、Pb、Nb、Mg、Al、及其組合。適合之不同之含金屬的化合物包含，例如，四異丙醇鈦、四氯化鈦、（二烷胺）三氯化鈦、四（二烷胺）化鈦、四（二烷胺）化鉛、三甲基鋁、氯化鋇（IV）、五乙醇化鉬、及其組合。

氣相沉積法

含金屬的層可被沉積於，例如，基板（例如半導體基板或基板組合）上。本文中，“半導體基板”或“基板組合”乙辭意指半導體基板，例如半導體底層或其上具有一或多個層、結構體、或區域之半導體基板。半導體底層典型地是晶圓上之最底層的矽材料或沉積於另一個材料上的矽層，例如矽於藍寶石上。當提及基板組合時，可使用任何先前使用過的處理步驟以形成或界定區域、接面、各種結構或特徵、和開口例如電晶體、有源區（active area）、擴散、佈植區、導孔、接點開口、高形態比開口、電容板、電容器障壁等。

本文中，“層”乙辭意指可由一或多種前驅物和/或反

(36)

應物根據文中所述之沉積法而形成於基板上之任何的層。
 “層”乙辭意指包括半導體工業特有的層，例如，但明顯地不限於，阻擋層、介電層（即，具有高介電常數的層）、和傳導層。“層”乙辭同義於半導體工業中常用的“膜”。“層”乙辭亦意指包括半導體技術以外的技術中所見的層，例如玻璃上的塗層。例如，可直接形成於纖維、纜線等上之層，其基質是並非半導體基板。此外，層可直接形成於基板之最底的半導體表面上，或其可形成於，例如，有圖案的晶圓上之任何各種的層（例如表面）上。

所形成的層或膜可為含金屬的膜的形態，例如還原的金屬、金屬矽酸鹽、金屬氧化物、金屬氮化物等、及其組合。例如，金屬氧化物層可含有單一種金屬，金屬氧化物層可含有二或多種不同的金屬（即，混合型金屬氧化物），或金屬氧化物層可任意地摻雜其他的金屬。

當金屬氧化物層含有二或多種不同的金屬時，金屬氧化物層可呈合金、固體溶液、或奈米層積物的形態。較佳的是，其具有介電性質。金屬氧化物層（特別是當其為介電層時）較宜包含 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 SrTa_2O_6 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ （SBT）、 SrHfO_3 、 SrZrO_3 、 BaHfO_3 、 BaZrO_3 、 $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Pb}[(\text{Sc}, \text{Nb})_{0.575}\text{Ti}_{0.425}]\text{O}_3$ （PSNT）、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 LaAlO_3 、 YAlO_3 、 Pr_2O_3 、 $\text{Ba}(\text{Li}, \text{Nb})_{1/4}\text{O}_3$ - PbTiO_3 、和 $\text{Ba}(0.6)\text{Sr}(0.4)\text{TiO}_3$ - MgO 中之一或多者。令人驚訝地，本發明所形成的金屬氧化物層是基本上不含碳的。較佳

(37)

的是，由本發明之系統和方法所形成的金屬氧化物層是基本上不含碳、氫、鹵化物、磷、硫、氮或其化合物。本文中，“基本上不含”乙辭意指含金屬的層可能含有小量之上述的雜質。例如，對金屬氧化物層而言，“基本上不含”乙辭意指上述雜質的含量是低於 1 個原子百分比，使得其對膜之化學性質、機械性質、物理形態（例如結晶度）、或電子學性質僅有極小的影響。

可以使用各種含金屬的化合物之各種不同的組合，任意地含有一或多種有機溶劑（特別是用於 CVD 法時），以形成前驅物組成物。有利的是，文中所揭示的一些金屬化合物可在不添加溶劑的情況下用於 ALD。本文中，“前驅物”和“前驅物組成物”乙辭意指適合於單獨或與其他的前驅物組成物（或反應物）一起於沉積法中在基板組合上形成層之組成物。此外，熟悉此項技術人士將明白所用的前驅物之種類和用量將決定於利用氣相沉積法而最終形成的層之內容。本發明之較佳的前驅物組成物較宜是在蒸發溫度下為液體者，更宜是在室溫下為液體者。

前驅物組成物在室溫下可為液體或固體（較佳的是，在蒸發溫度下為液體）。典型地，其是可充份地揮發而用於已知的氣相沉積技術之液體。然而，當為固體時，其亦具有充份揮發性，使得其可利用已知的氣相沉積技術由固體狀態蒸發或昇華。當其為低揮發性固體時，其較宜是可充份地溶於有機溶劑中或其熔點低於其分解溫度，使得其可用於快速蒸發、起泡、微滴形成技術等。

(38)

文中，被蒸發之含金屬的化合物可單獨使用或任意地與其他含金屬的化合物之蒸發的分子或任意地與蒸發的溶劑分子或惰性氣體分子（當使用時）一起使用。本文中，“液體”乙辭意指溶液或純質液體（室溫下的液體或在高溫下融化之室溫下的固體）。本文中，“溶液”不需要固體完全溶解而是可允許一些未溶解的固體，只要有足量的固體被有機溶劑送入化學氣相沉積過程的氣相中。當於沉積法中使用溶劑稀釋時，所產生之總莫耳濃度的溶劑蒸氣亦可視為一種惰性載體氣體。

本文中，“惰性氣體”或“非反應性氣體”通常是不與所接觸的組份產生反應之任何氣體。例如，惰性氣體典型地選自氮、氫、氦、氖、氬、氙、任何其他的非反應性氣體、及其混合物。所述的惰性氣體通常用於一或多個本發明之沖刷步驟中，且於一些體系中，其亦可用於協助前驅物蒸氣的傳送。

適合本發明之一些體系的溶劑可為下列之一或多者：脂族烴類或未飽和的烴類（C3-C20，宜為C5-C10，環狀、支鏈或直鏈）、芳族烴類（C5-C20，宜為C5-C10）、鹵化烴類、矽烷化烴類例如烷基矽烷類、矽酸烷酯類、醚類、聚醚類、硫醚類、酯類、內酯類、腈類、聚矽氧烷油類、或含有任何上述之組合的化合物或一或多種上述之混合物。化合物通常亦是彼此相容的，使得具有各種份量之含金屬的化合物之混合物將不會交互反應而顯著地改變其物理性質。

(39)

本發明之前驅物組成物可，任意地，與一或多種反應氣體，及在一或多種反應氣體的存在下，實質上同時蒸發及沉積/化學吸附。或者，含金屬的層可經由在各個沉積週期中交替地導入前驅物組成物和反應氣體而形成。此反應氣體可典型地包含氧、水蒸氣、臭氧、氮氧化物、硫氧化物、氫、硫化氫、硒化氫、碲化氫、過氧化氫、氨、有機胺、聯胺（例如聯胺、甲基聯胺、對稱和不對稱的二甲基聯胺）、矽烷、二矽烷和高級矽烷、二硼烷、電漿、空氣、硼氮烯（borazene）（氮源）、一氧化碳（還原劑）、醇及上述氣體之任何組合。例如，含氧源典型地用於沉積金屬氧化物層。可用於形成金屬氧化物層之較佳的任意的反應氣體包括氧化性氣體（例如氧、臭氧、和氧化氮）。

本發明之適合的基板材料包括傳導性材料、半傳導性材料、傳導性金屬-氮化物、傳導性金屬、傳導性金屬氧化物等。其上有含金屬的層之基板較宜是一種半導體基板或基板組合。各種不同的半導體材料均涵蓋在範圍內，例如，硼磷矽玻璃（BPSG）、矽（例如傳導性摻雜的多晶矽、單晶矽等（對本發明而言，適合的矽形態簡單地稱為“矽”），例如矽晶圓、原矽酸四乙酯（TEOS）氧化物、旋塗玻璃（即，利用旋轉塗佈法而沉積任意摻雜之 SiO_2 薄層）、TiN、TaN、W、Ru、Al、Cu、貴金屬等形態。基板組合亦可含有一層含有鉑、銥、氧化銥、銨、釷、氧化釷、釷酸鋇、鎳酸鋇、氮化鈦、氮化鋁、氮化鋁矽、二氧

(40)

化矽、鋁、砷化鎵、玻璃等、以及其他現有的或即將發展出用於半導體結構體（例如，動態隨機存取記憶體（DRAM）裝置、靜態隨機存取記憶體（SRAM）裝置、和鐵電隨機存取記憶體（FERAM）裝置）的材料。

對於含有半導體基板或基板組合之基板而言，層可直接形成於基板之最底的半導體表面上，或其可形成於，例如，有圖案的晶圓上之任何各種的層（例如表面）上。

半導體基板或基板組合以外的基板亦可用於本發明之方法中。任何可有利地於其上形成含金屬的層（例如金屬氧化物層）的基板均可使用，此類基板包括，例如，纖維、纜線等。

本發明之較佳的沉積法是氣相沉積法。氣相沉積法，由於其即使在深度接觸面和其他的開口內亦可快速地得到高度正形的層之能力，使得此方法普遍地為半導體工業所喜好。

前驅物組成物，必要時，可在惰性載體氣體的存在下蒸發。此外，惰性載體氣體可用於ALD法中之沖刷步驟（將於下文中討論）。惰性載體氣體典型地是氮、氬、氫等中之一或多者。於本發明中，惰性載體氣體是一種不會干擾含金屬的層之形成的氣體。不論蒸發是否有惰性載體氣體的情況下進行，蒸發較宜是在無氧的情況下進行以避免層受到氧的污染（例如矽氧化而形成二氧化矽或進入沉積室之前氣相中的前驅物的氧化）。

化學氣相沉積（CVD）和原子層沉積（ALD）是二種

(41)

經常用於在半導體基板上形成薄、連續且均勻之含金屬的層之氣相沉積法。使用任一種氣相沉積法，典型地一或多種前驅物組成物於沉積室中蒸發且任意地與一或多種反應氣體混合並被導引至基板及/或與基板接觸以於基板上形成含金屬的層。熟悉此項技術人士將可立即明白：氣相沉積法可藉由利用各種相關的技術例如電漿輔助、光輔助、雷射輔助、以及其他的技術而加強。

化學氣相沉積（CVD）於半導體加工方面已經廣泛地用於製備含金屬的層，例如介電層，因為其在相當快速的加工時間內可得到正形性和高品質的介電層之能力。典型地，所欲的前驅物組成物於單一沉積週期內被蒸發及接著與任意的反應氣體及/或惰性載體氣體被導入一內置有一已加熱的基板之沉積室內。於典型的 CVD 法中，蒸發的前驅物與反應氣體在基板表面接觸以形成層（例如，介電層）。單一沉積週期可以持續至得到所欲的層厚度為止。

典型的 CVD 法通常於蒸發室內使用前驅物組成物，而蒸發室係與內置有沉積表面或晶圓之加工室區隔開。例如，液體前驅物組成物是典型地置於發泡器內並加熱至其可蒸發的溫度，而該蒸發的液體前驅物組成物接著被惰性載體氣體傳送通過發泡器或經過液體前驅物組成物。接著該蒸氣通過氣體管線至沉積室以於室中的基板表面上沉積一層。已經發展出多種技術以精確地控制此方法。例如，被傳送沉積室之前驅物組成物的量可藉由含有該前驅物組成物的貯存槽的溫度和惰性載體氣體起泡通過貯存槽或經

(42)

過其上方的流速而精確地控制。

典型的 CVD 法可於化學氣相沉積反應器中進行，例如 Genus, Inc.之商標編號 7000 的沉積室 (Sunnyvale, CA)、Applied Materials, Inc.之商標編號 5000 的沉積室 (Santa Clara, CA)、或 Novellus, Inc.之商標 Prism 的沉積室 (San Jose, CA)。然而，可使用任何適合進行 CVD 的沉積室。

數種 CVD 法和 CVD 室之改良是可行的，例如，使用大氣壓化學氣相沉積、低壓化學氣相沉積 (LPCVD)、電漿強化的化學氣相沉積 (PECVD)、熱壁或冷壁反應器或任何其他化學氣相沉積技術。此外，可使用脈衝式 CVD，其類似於 ALD (下文中將詳細討論)，但不嚴格地避免前驅物和反應氣體流的交互混合。此外，對脈衝式 CVD 而言，沉積厚度決定於暴露時間，不同於自限生長的 ALD (下文中將詳細討論)。

或者，且較佳的是，本發明之方法所用的氣相沉積法是一種多週期的原子層沉積 (ALD) 法。此方法是有利的，特別是優於 CVD 法，其可藉由提供數個沉積週期而改良控制沉積的層 (例如介電層) 之原子層的厚度和均勻度。ALD 之自限生長的性質提供一種於各種不同的反應性表面 (包含具有不規則溫度的表面) 上沉積薄膜的方法，而且相較於得自 CVD 或其他“瞄準線 (line of sight)”沉積法 (例如蒸發或物理氣相沉積 (即，PVD 或濺鍍))，具有較佳的步驟覆蓋率。此外，相較於，例如，典型的 CVD

(43)

法，ALD 法典型地使含金屬的化合物暴露於較低的蒸發和反應溫度中，以減少前驅物的降解。參見，例如，2005 年 6 月 28 日申請之美國專利申請案 11/168,160，名稱爲“ATOMIC LAYER DEPOSITION SYSTEMS AND METHODS INCLUDING METAL BETA-DIKETIMINATE COMPOUNDS”。

通常，於 ALD 法中，各個反應物典型地在至少 25 °C（較宜是至少 150 °C，更宜是至少 200 °C）之沉積溫度下相繼地以脈衝輸送至適合的基板上。典型的 ALD 沉積溫度不高於 400 °C，較宜是不高於 350 °C，更宜是不高於 250 °C。這些溫度通常是低於目前 CVD 法使用的溫度，典型地包括至少 150 °C，較宜是至少 200 °C，更宜至少 250 °C 之基板表面的沉積溫度。典型的 CVD 沉積溫度是不高於 600 °C，較宜是不高於 500 °C，更宜是不高於 400 °C。

在此情況下，利用 ALD 所生長的膜典型地爲自限生長的（即，於 ALD 法中，當表面的反應位置用盡時，沉積通常停止），如此確保不僅有優異的正形性亦具有良好的大區域均勻度加上簡單且正確的組成和厚度控制。不同於以前驅物和/或反應氣體的連續同步反應方式進行之 CVD 法，由於交替地輸入前驅物組成物和/或反應氣體，自然地消除有害的氣相反應（參見 Vehkamäki et al, “Growth of SrTiO₃ and BaTiO₃ Thin Films by Atomic Layer Deposition”, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (10) :504-506 (1999) ）。

(44)

典型的 ALD 法包括使基板（可任意地經，例如，水和/或臭氧預處理）暴露於第一化學物質以使該物質化學吸附於基板上。本文中，“化學吸附”一辭意指被蒸發的反應性含金屬的化合物被化學吸附於基板的表面上。由於具有高吸附能（例如， $>30 \text{ kcal/mol}$ ）的特徵之相當強的結合力（相當於一般化學鍵的強度），被吸附的物質典型地不可逆結合至基板表面上。化學吸附的物質典型地於基板表面上形成單層（參見“The Condensed Chemical Dictionary”, 10th edition, revised by G. G. Hawley, published by Van Nostrand Reinhold Co., New York, 225 (1981)）。ALD 技術的原則是利用化學吸附形成反應性前驅物分子之飽和的單層。於 ALD 中，一或多種適合的前驅物組成物或反應氣體可交替地導引（例如脈衝式輸送）至沉積室中並被化學吸附於基板的表面上。各個相繼導入反應性化合物（例如一或多種前驅物組成物和一或多種反應氣體）的步驟典型地以惰性載體氣體的沖刷而加以區隔。各個前驅物組成物的同步反應增加一新的原子層至先前沉積的層上以形成累積的固體層。重覆週期以逐漸形成所欲的層厚度。須明白的是，ALD 可交替地使用一種前驅物組成物（被化學吸附的）和一種反應氣體（與被化學吸附的物質反應）。

實際上，化學吸附可能不會發生於沉積表面（例如先前沉積的 ALD 材料）的所有部位上。然而，此種有瑕疵的單層於本發明中仍視為一單層。於許多的應用中，只有

(45)

實質上飽和的單層可能是適合的。實質上飽和的單層是將仍產生可展現所欲的品質和/或性質之沉積的單層或較少的材料者。

典型的 ALD 法包括將初始基板暴露於第一化學物質 A（例如文中所述之含金屬的化合物）以使該物質被化學吸附於基板上。物質 A 可與基板表面反應或與物質 B（見下文）反應，但不與本身反應。典型地於化學吸附中，物質 A 之一或多個配位子被基板表面上之反應性基團所取代。理論上，化學吸附於整個暴露的初始基板上形成一均勻之具有一個原子或分子厚度的單層，而該單層係由物質 A（少量之任何被置換的配位子）所組成。換言之，飽和的單層實質上是形成於基板表面上。實際上，化學吸附可能不會發生於基板的所有部位上。然而，此種部份的單層於本發明中仍然視為一單層。於許多的應用中，只有實質上飽和的單層可能是適合的。於一方面，實質上飽和的單層是將仍產生可展現所欲的品質和/或性質之沉積的單層或較少的材料者。於另一方面，實質上飽和的單層是自限於與前驅物進一步反應者。

第一物質（例如物質 A 之實質上所有未被化學吸附的分子）以及被置換的配位子從整個基板上被沖刷掉，並且提供第二化學物質（物質 B）（例如不同之含金屬的化合物或反應物氣體）以與物質 A 的單層反應。物質 B 典型地置換物質 A 單層之剩餘的配位子，因而被化學吸附，及形成第二單層。此第二單層顯示一只與物質 A 反應的表面。

(46)

接著沖刷未被化學吸附的物質 B，以及被置換的配位子和其他反應副產物，且重覆此步驟並使物質 B 單層暴露於蒸發的物質 A。任意地，第二物質可與第一物質反應，但不會化學吸附額外的材料。即，第二物質可裂斷一部份被化學吸附的第一物質，改變此單層而不會於其上形成另一個單層，但會留下反應位置以供形成後續的單層。於其他的 ALD 法中，第三物質或其他更多者可連續地被化學吸附（或反應）及沖刷，如同第一和第二物質中所述者，須明白的是，各個被導入的物質與在導入之前才剛形成的單層反應。任意地，第二物質（或第三物質或後續者），必要時，可包含至少一種反應氣體。

因此，ALD 的使用提供了改良控制基板上之含金屬的層之厚度、組成和均勻度的能力。例如，於數個週期中沉積含金屬的化合物之薄層使得以更精確地控制最終的膜厚度。當前驅物組成物被導引至基板並且被化學吸附於其上時，此情況是特別有利的，較宜的是進一步包含有至少一種可與基板上被化學吸附的物質反應之反應氣體，更宜是重覆此週期至少一次。

在各個物質沉積/化學吸附於基板上之後，沖刷各個物質之過量的蒸氣之步驟涉及各種技術，包含，但不限於，令基板和/或單層與惰性載體氣體接觸和/或降低壓力至低於沉積壓力以減低與基板接觸的物質和/或被化學吸附的物質之濃度。載體氣體的例子，如上所述，可包括 N_2 、Ar、He 等。此外，沖刷步驟反而可包括令基板和/或單

(47)

層與任何物質接觸，而該物質可脫附化學吸附副產物及降低為導入另一物質作準備之接觸物質的濃度。所述之接觸物質可根據特定的沉積法的產物之規格而減低至熟悉此項技術人士所習知之適合的濃度或分壓。

ALD 通常被揭示為一種自限生長的方法，此方法中，基板上存在有有限數量之第一物質可形成化學鍵的位置。第二物質可能只與由化學吸附第一物質所形成的表面反應，因此亦可為自限生長。一旦基板上全部之有限數量的位置與第一物質結合，該第一物質將不會與其他已經與基板結合之第一物質結合。然而，ALD 的製程條件可加以變化以促進此種結合並使 ALD 不是自限生長的，例如脈衝式 CVD。因此，ALD 亦可涵蓋藉由堆疊物質而每次形成一個以外的單層之物質，形成具多於一個原子或分子厚度的層。

所揭示的方法顯示在化學吸附第一前驅物期間，第二前驅物（即第二物質）“實質上不存在”，因為可能存在有極微量的第二前驅物。根據熟悉此項技術人士所習知的知識和偏好，可根據第二前驅物的忍受量和所擇的製程條件而判斷以達到第二前驅物之實質上不存在的情況。

因此，在 ALD 法期間，可於沉積室中進行許多連續的沉積週期，各個週期沉積非常薄之含金屬的層（通常少於一個單層，使得平均生長速率是每個週期為 0.2 至 3.0 Å），直到於所欲的基板上產生具有所欲厚度的層。層的沉積係藉由下列方法而完成：於數個沉積週期中，交替地

(48)

導入（即，利用脈衝輸入）前驅物組成物至含有基板的沉積室中，化學吸附單層的該前驅物組成物於基板表面上，沖刷該沉積室，接著導入反應氣體和/或其他前驅物組成物至該被化學吸附的前驅物組成物，直到得到所欲厚度之含金屬的層。本發明之含金屬的層之較佳的厚度是至少 1 Å，更宜是至少 5 Å，更宜是至少 10 Å。此外，較佳的膜厚度典型地不大於 500 Å，更宜是不大於 400 Å，更宜是不大於 300 Å。

前驅物組成物和惰性載體氣體之脈衝持續時間通常是足以飽和基板表面之持續時間。典型地，脈衝持續時間是至少 0.1 秒，較宜是至少 0.2 秒，更宜是至少 0.5 秒。較佳的脈衝持續時間通常是不大於 5 秒，較宜是不大於 3 秒。

相較於主要是熱能驅動的 CVD，ALD 主要是化學驅動的。因此，ALD 有利地可在比 CVD 低許多的溫度下進行。在 ALD 法期間，基板溫度可維持在一夠低且足以維持化學吸附的前驅物組成物和底下的基板表面間的完整的鍵結和防止前驅物組成物分解之溫度下。另一方面，溫度必須是足夠高以避免前驅物組成物冷凝。典型地，基板的溫度是保持在至少 25 °C，較宜是至少 150 °C，更宜是至少 200 °C。典型地，基板溫度是保持在不高於 400 °C，較宜是不高於 300 °C，更宜是不高於 250 °C，如上所述，其通常是低於目前典型的 CVD 法中所用的溫度。因此，第一物質或前驅物組成物係在此溫度下被化學吸附。第二物

(49)

質或前驅物組成物之表面反應可在與第一前驅物化學吸附的溫度實質上相同的溫度下進行，或任意地，但較不是很合宜的，在實質上不同的溫度下進行。明顯地，根據具有通常知識者的判斷，可對溫度作一些小變化，但是當所提供的反應速率統計上相同於在第一前驅物化學吸附的溫度下的反應速率時，仍應視為實質上相同的溫度。或者，化學吸附和後續的反應反而將發生在實質上完全相同的溫度下。

對典型的氣相沉積法而言，沉積室中的壓力是至少 10^{-8} torr (1.3×10^{-6} Pa)，較宜是至少 10^{-7} torr (1.3×10^{-5} Pa)，更宜是至少 10^{-6} torr (1.3×10^{-4} Pa)。此外，沉積壓力典型地不大於 10 torr (1.3×10^3 Pa)，較宜是不大於 1 torr (1.3×10^2 Pa)，更宜是不大於 10^{-1} torr (13 Pa)。典型地，對各個週期，在蒸發的前驅物組成物已經被導入沉積室中及/或反應之後，以惰性載體氣體沖刷沉積室。於各個週期期間內，惰性載體氣體亦可與蒸發的前驅物組成物一起被導入。

前驅物組成物的反應性可顯著地影響 ALD 之製程參數。在典型的 CVD 製程條件下，高反應性的化合物可於氣相中反應而產生粒子、過早沉積於非所欲的表面上、形成不良的薄膜、及/或得到不佳的步驟覆蓋率或者得到不均勻的沉積。至少為了這個理由，高反應性化合物可能不適合於 CVD。然而，一些不適合於 CVD 的化合物卻是優異的 ALD 前驅物。例如，如果第一前驅物於氣相中與第

(50)

二前驅物反應，則此一組合的化合物可能不適合於 CVD，即使其可用於 ALD。於 CVD 中，如熟悉此項技術人士所知，當使用高氣相反應性前驅物時，仍需要考慮黏附係數（sticking coefficient）和表面移動性，然而，於 ALD 中此種考慮較少或甚至不考慮此點。

在於基板上形成層後，可沉積室中於還原性、惰性、電漿、或氧化性氣氛中任意地於，在當場進行退火步驟。較佳的是，退火溫度是至少 400 °C，更宜是至少 600 °C。退火溫度較宜是不高於 1000 °C，更宜是不高於 750 °C，更宜是不高於 700 °C。

退火操作較宜是進行至少 0.5 分鐘的時間，更宜是至少 1 分鐘的時間。此外，退火操作較宜是進行不多於 60 分鐘的時間，更宜是不多於 10 分鐘的時間。

熟悉此項技術人士將明白所述的溫度和時間可加以變化。例如，可使用爐管退火和快速熱退火，且此外，此退火可於一或多個退火步驟中進行。

如上所述，使用本發明之形成膜的化合物和方法有利於半導體結構體中之各種膜的應用，特別是使用高介電材料者。例如，所述之應用包括閘極電介質和電容器例如平面胞型、溝槽胞型（例如雙側壁溝槽型電容器）、堆疊胞型（例如冠型、V-胞型、Δ胞型、多指型、或圓柱型容器堆疊型電容器）、以及場效電晶體裝置。

可用以進行本發明之氣相沉積法（化學氣相沉積或原子層沉積）的系統示於圖 1。此系統包括一隔離的氣相沉

(51)

積室 10，其中利用渦輪唧筒 12 和初級唧筒 14 以產生真空。一或多個基板 16（例如半導體基板或基板組合）置於室 10 中。使基板 16 產生穩定之標稱溫度，而此溫度可依據所用的方法而加以變化。基板 16 可經由，例如，電阻加熱器 18 而加熱，其中基板 16 係安裝於電阻加熱器 18 上。亦可使用其他已知之加熱基板的方法。

於此方法中，文中所述之前驅物組成物，60 和 / 或 61，係貯存在槽 62 中。蒸發前驅物組成物並分別使用，例如，惰性載體氣體 68，而沿著管線 64 和 66 輸送至沉積室 10。反應氣體 70 需要時可沿著管線 72 輸送。此外，沖刷氣體 74（通常相同於惰性載體氣體 68）需要時可沿著管線 76 輸送。如圖所示，一系列的閥 80 至 85 係根據所需而打開或關閉。

下列實例係用以進一步說明本發明之各種特定的體系和技術。然而，須明白的是，可以在本發明的範圍內進行熟悉此項技術人士所了解的多種變化和改良。因此，本發明之範圍並不限於下列實例。除非特別指明，實例中所用之百分比均為重量百分比。

實例

實例 1：式 III 所示的配位子來源（ $R^1 = R^5 =$ 第二丁基； $R^2 = R^4 =$ 甲基； $R^3 = H$ ：N-第二丁基 -（4-第二丁基亞胺基）-2-戊烯-2-胺）之合成和鑑定。

於一裝配有滴液漏斗之經烘箱乾燥的 1-L Schlenk 燒

(52)

瓶內置入 101 mL 第二丁胺和 200 mL 二氯甲烷。接著於滴液漏斗內置入 103 mL 2,4-戊二酮和 400 mL 二氯甲烷，接著將其逐滴加至 Schlenk 燒瓶內的溶液中。接著攪拌所得的溶液 90 小時。接著分離出反應期間生成的水層，並以 2 x 50 mL 乙醚萃取。合併的有機層經無水硫酸鈉乾燥並於旋轉蒸發器上濃縮。濃縮液接著在 66 °C, 0.7 torr (93 Pa) 下蒸餾；蒸餾物是澄清無色液體。收集 108.4 g，產率 70%。蒸餾物之氣相層析/質譜 (GC/MS) 分析顯示化合物的表觀純度為 99.9%，質譜與 N-第二丁基-4-胺基-3-戊烯-2-酮相符合。

在氬氣氛下，於一經烘箱乾燥的 500-mL Schlenk 燒瓶內置入 38.0 g 四氟硼酸三乙鎢 (0.2 mol)，並裝配上滴液漏斗。加入 200 mL 二氯甲烷以形成澄清無色溶液。將 60 mL 二氯甲烷和 31.05 g N-第二丁基-4-胺基-3-戊烯-2-酮 (0.2 mol) 置於滴液漏斗中，將此溶液逐滴加至 Schlenk 燒瓶內的溶液中，接著攪拌所得的溶液 30 分鐘。將 20.2 mL 第二丁胺 (0.2 mol) 和 30 mL 二氯甲烷之溶液置於滴液漏斗中，並加至反應溶液中，接著攪拌一夜。於真空下除去揮發性物質，將燒瓶置於冰浴上，以 60 mL 冰冷的乙酸乙酯沖洗所得的黃色油狀固體。在此沖洗過程中未觀察到有固體沉澱物形成；反之，有部份粗產物溶解。在傾析出乙酸乙酯洗液後，以第二份 60 mL 乙酸乙酯沖洗得到相同的結果。合併的洗液和粗產物加至含有 8.0 g 氫氧化鈉 (0.2 mol) 之 500 mL 苯和 500 mL 水的混合物

(53)

中。攪拌混合物 3 分鐘，接著分離出有機層。萃取水層 4 次，每次 100 mL 乙醚。合併全部的有機層，以硫酸鈉乾燥及於旋轉蒸發器上濃縮。粗產物接著經由 20 cm 玻璃珠填充管柱和短頸分餾頭而加以蒸餾。在 60-63 °C 和 80 mTorr (10 Pa) 壓力下收集所欲的產物，純度 $\geq 99\%$ 。以 GC/MS 測量表觀純度，唯一觀察到的雜質是 N-第二丁基-4-胺基-3-戊烯-2-酮。

實例 2：式 I 所示之含金屬的化合物 ($M = \text{Sr}$ ($n = 2$)； $R^1 = R^5 =$ 第二丁基； $R^2 = R^4 =$ 甲基； $R^3 = \text{H}$ ； $x = 2$ ；及 $z = 0$ ：雙 (N-第二丁基 - (4-第二丁基亞胺基) -2-戊烯-2-胺) 鋇) 之合成和鑑定。

於乾燥箱中，在 500 mL Schlenk 燒瓶內置入 7.765 g 雙 (六甲基二矽氮烷) 鋇 (19 μmol) 和 50 mL 甲苯。在第二個 Schlenk 燒瓶內置入 8.000 g N-第二丁基 - (4-第二丁基亞胺基) -2-戊烯-2-胺 (38 mmol) 和 50 mL 甲苯。將配位子溶液加至鋇溶液中，立即產生琥珀色反應溶液，攪拌 18 小時。於真空下除去揮發性物質。於乾燥箱內，將粗產物 (棕色液體) 置於帶有短頸分餾頭和 Schlenk 收集燒瓶之 50 mL 圓底 Schlenk 燒瓶內。蒸餾裝置連接真空線，並進一步抽真空，如此於蒸餾瓶內產生一些固化現象。在完全真空下，開始加熱蒸餾瓶。在 60 °C 下收集澄清的液體 (約 0.5 g)；GC/MS 確認此物質為配位子前驅物。接上第二個收集瓶，並在 145-160 °C 和完全真空的情況下

(54)

蒸餾產物。分餾頭之“冷卻線”內填滿 90 °C 乙二醇以防止冷凝的蒸餾物變成太黏稠而阻塞蒸餾通道。收集的產物於冷卻後形成黃色略油狀的固體。收集到 6.585 g，產率 71.6%。元素分析 ($C_{26}H_{50}N_4Sr$) 之理論值：Sr，17.3%，實驗值：16.6%。蒸餾產物的熔點經測定為 44-48 °C。

1H 和 ^{13}C 核磁共振 (NMR) 結果與化合物存在有 4 種非鏡像異構物相配合 (2 種鏡像異構對和 2 種內消旋型)。
 1H NMR (C_6D_6 , δ) : 4.190 (m, 2H, $J = 2.4, 2.4$ Hz, β -C-H), 3.330 (m, 4H, $J = 6.3$ Hz, N-CH(CH_3)(CH_2CH_3)), 1.873 (d, 12H, $J = 2.4$ Hz, α -C- CH_3), 1.506 (m, 8H, $J = 1.4, 6.4$ Hz, N-CH(CH_3)(CH_2CH_3)), 1.253-1.220 (d, 4 組重疊譜線, 6H, $J = 6.15$ -6.45 Hz, N-CH(CH_3)(CH_2CH_3)), 1.188-1.162 (d, 4 組重疊譜線, 6H, $J = 6.15$ -6.45 Hz, N-CH(CH_3)(CH_2CH_3)), 0.970-0.897 (d, 4 組重疊譜線, 12H, $J = 6.2$ Hz, N-CH(CH_3)(CH_2CH_3))。
 ^{13}C NMR (C_6D_6 , δ) : 161.294, 161.226 (α -C- CH_3) ; 94.80, 86.96, 86.89, 86.70 (β -CH) ; 56.19, 56.00, 52.67, 52.58 (N-CH(CH_3)(CH_2CH_3)) : 33.61, 33.56, 32.13, 32.04 (N-CH(CH_3)(CH_2CH_3)) ; 23.86, 23.78, 23.67 (α -C- CH_3) ; 22.47, 22.39 (N-CH(CH_3)(CH_2CH_3)) ; 11.63, 11.33, 10.81, 10.75 (N-CH(CH_3)(CH_2CH_3))。

如圖 2 所示，化式 (式 I) 所示之含金屬的化合物 (

(55)

其中 $R^1 = R^5$ = 第二丁基（例如，如表 1 中所定量，第二丁基之自由度為 3）具有較低的熔點（44-48 °C），相對於對應之式 I 所示之含金屬的化合物之熔點（參見：E1-Kaderi et al., *Orgaometallics*, 23: 4995-5002 (2004)），其中 $R^1 = R^5$ = 異丙基（87-89 °C；例如，如表 1 中所定量，異丙基之自由度為 1）；及其中 $R^1 = R^5$ = 第三丁基（127-129 °C；例如，如表 1 中所定量，第三丁基之自由度為 0）。

文中所引用之專利、專利文獻和發表的文獻之全部內容完全併入本文以供參考，如同其分別併入本文般。在不偏離本發明之範圍和精神的情況下，本發明之各種不同的改良和變化將是為熟悉此項技術人士所顯而易見的。須明白的是，本發明決不過度地受限於本文中作為說明之用的體系和實例，且所述之實例和體系僅作為範例用，本發明之範圍將僅由下文之申請專利範圍所界定。

【圖式簡單說明】

圖 1 是一適合用於本發明之方法的氣相沉積系統之透視圖。

圖 2 是為帶有至少一個 β -二酮亞胺配位子之含金屬的化合物之自由度（x-軸）對熔點（°C；y-軸）的作圖，顯示當自由度增加時，熔點降低。自由度係利用 Li 等人於 *Inorganic Chemistry*, 44:1728-1735 (2005) 所揭示的方法

(56)

而加以定量，將於文中進一步說明。SDtBK 表示具有自由度 0 之式 I 所示含金屬的化合物，其中 $M = \text{Sr}$ ($n = 2$)， $R^1 = R^5 =$ 第三丁基， $R^2 = R^4 =$ 甲基， $R^3 = \text{H}$ ， $x = 2$ ，及 $z = 0$ 。SDiPtBK 表示具有自由度 2 之式 I 所示含金屬的化合物（2 異丙基），其中 $M = \text{Sr}$ ($n = 2$)， $R^1 =$ 異丙基（自由度 1）， $R^5 =$ 第三丁基， $R^2 = R^4 =$ 甲基， $R^3 = \text{H}$ ， $x = 2$ ，及 $z = 0$ 。SDiPK 表示具有自由度 4 之式 I 所示含金屬的化合物（4 異丙基），其中 $M = \text{Sr}$ ($n = 2$)， $R^1 = R^5 =$ 異丙基（各個異丙基的自由度為 1）， $R^2 = R^4 =$ 甲基， $R^3 = \text{H}$ ， $x = 2$ ，及 $z = 0$ 。SDsBK 表示具有自由度 12 之式 I 所示含金屬的化合物（4 第二丁基），其中 $M = \text{Sr}$ ($n = 2$)， $R^1 = R^5 =$ 第二丁基（各個第二丁基的自由度為 3）， $R^2 = R^4 =$ 甲基， $R^3 = \text{H}$ ， $x = 2$ ，及 $z = 0$ 。SDsBK 的熔點（44-48 °C）揭示於實例 2。SDtBK 的熔點（127-129 °C）和 SDiPK 的熔點（87-89 °C）已揭示於 El-Kaderi et al., *Organometallics*, 23: 4995-5002 (2004)。SDiPtBK 的熔點經測量為 109.5 °C（參見，2005 年 6 月 28 日申請之美國專利申請案 11/169,082，名稱為“UNSYMMETRICAL LIGANDS SOURCES, REDUCED SYMMETRY METAL-CONTAINING COMPOUNDS, AND SYSTEMS AND METHODS INCLUDING SAME”）。

【主要元件符號說明】

10：氣相沉積室

(57)

12 : 渦輪唧筒

14 : 初級唧筒

16 : 基板

18 : 電阻加熱器

60 : 前驅物組成物

61 : 前驅物組成物

62 : 槽

64 : 管線

66 : 管線

68 : 惰性載體氣體

70 : 反應氣體

72 : 管線

74 : 沖刷氣體

76 : 管線

80 : 閥

81 : 閥

82 : 閥

83 : 閥

84 : 閥

85 : 閥

(1)

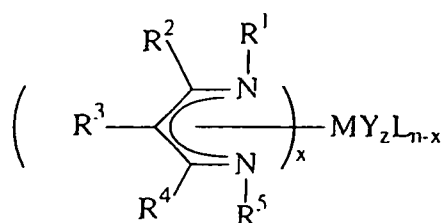
十、申請專利範圍

1. 一種於基板上形成含金屬的層之方法，該方法包含：

提供一基板；

提供一含有至少一種下式（式 I）所示化合物的蒸氣

：



其中：

M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑼系金屬、及其組合；

各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；

各個 Y 各自獨立地為中性配位子；

n 是金屬價態；

z 是 0 至 10；

x 是 1 至 n；及

各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或有機基團，其先決條件是至少一個 R 基團是含氟的有機基團；及

利用氣相沉積法，使該含有至少一種式 I 所示化合物之蒸氣與該基板接觸以於該基板之至少一個表面上形成含金屬的層。

(2)

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具有 1 至 10 個碳原子的有機基團。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一個 L 是選自鹵根、烷醇根基團、胺根 (amide) 基團、硫醇根基團、氰根、烷基基團、脒根 (amidinate) 基團、胍根 (guanidinate) 基團、異脲根 (isoureate) 基團、 β -二酮 (β -diketonate) 基團、 β -亞胺酮 (β -iminoketonate) 基團、 β -二酮亞胺 (β -diketiminate) 基團、及其組合。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該至少一個 L 是具有與式 I 中所示的 β -二酮亞胺配位子相同的結構之 β -二酮亞胺基團。

5. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該至少一個 L 是具有與式 I 中所示的 β -二酮亞胺配位子不相同的結構之 β -二酮亞胺基團。

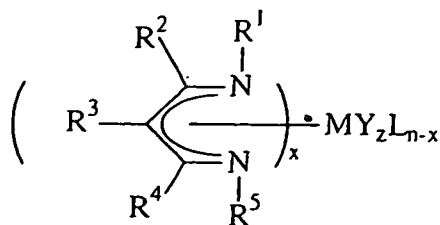
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中至少一個 Y 是選自羰基、亞硝醯基、氨、胺、氮、磷、醇、水、四氫呋喃、及其組合。

7. 一種製造半導體結構體的方法，該方法包含：

提供一半導體基板或基板組合；

提供一含有至少一種下式 (式 I) 所示化合物之蒸氣：

(3)



其中：

M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑷系金屬、及

其組合；

各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；

各個 Y 各自獨立地為中性配位子；

n 是金屬價態；

z 是 0 至 10；

x 是 1 至 n；及

各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或有

機基團，其先決條件是至少一個 R 基團是含氟

的有機基團；及

利用氣相沉積法，導引該含有至少一種式 I 所示化合物之蒸氣至該半導體基板或基板組合以於該半導體基板或基板組合之至少一個表面上形成含金屬的層。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其另外包括提供一含有至少一種不同於式 I 之含金屬的化合物之蒸氣，及導引該含有至少一種不同於式 I 之含金屬的化合物之蒸氣至該半導體基板或基板組合。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該至少一種不同於式 I 之含金屬的化合物之金屬是選自 Ti、Ta、Bi、

(4)

Hf、Zr、Pb、Nb、Mg、Al、及其組合。

10. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其另外包括提供至少一種反應氣體。

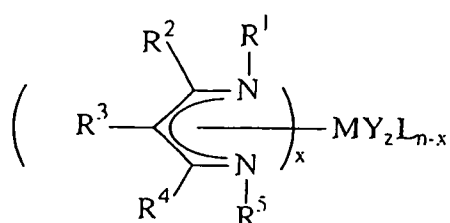
11. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該氣相沉積法是化學氣相沉積法。

12. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該氣相沉積法是含有數個沉積週期的原子層沉積法。

13. 一種於基板上形成含金屬的層之方法，該方法包含：

提供一基板；

提供一含有至少一種下式（式 I）所示化合物的蒸氣：



其中：

M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑼系金屬、及其組合；

各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；

各個 Y 各自獨立地為中性配位子；

n 是金屬價態；

z 是 0 至 10；

(5)

x 是 1 至 n；及

各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團，其先決條件是 R^2 、 R^3 、和 R^4 中至少一者是選自乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、第三戊基、和新戊基之部份體；及

利用氣相沉積法，使該含有至少一種式 I 所示化合物的蒸氣與該基板接觸以於該基板之至少一個表面上形成含金屬的層。

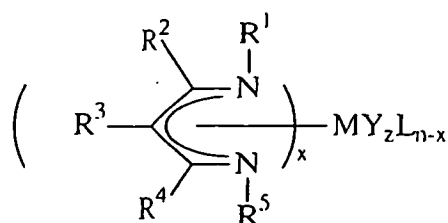
14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中 R^2 、 R^3 、和 R^4 中至少一者是第二丁基。

15. 一種製造半導體結構體的方法，該方法包含：

提供一半導體基板或基板組合；

提供一含有至少一種下式（式 I）所示化合物的蒸氣

:



其中：

M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑷系金屬、及其組合；

(6)

各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；

各個 Y 各自獨立地為中性配位子；

n 是金屬價態；

z 是 0 至 10；

x 是 1 至 n；及

各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團，其先決條件是 R^2 、 R^3 、和 R^4 中至少一者是選自乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、第三戊基、和新戊基之部份體；及

利用氣相沉積法，導引該含有至少一種式 I 所示化合物的蒸氣至該半導體基板或基板組合以於該半導體基板或基板組合之至少一個表面上形成含金屬的層。

16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其另外包括提供一含有至少一種不同於式 I 之含金屬的化合物之蒸氣，及導引該含有至少一種不同於式 I 之含金屬的化合物之蒸氣至該半導體基板或基板組合。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該至少一種不同於式 I 之含金屬的化合物之金屬是選自 Ti、Ta、Bi、Hf、Zr、Pb、Nb、Mg、Al、及其組合。

18. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其另外包括提供至少一種反應氣體。

19. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該氣相沉

(7)

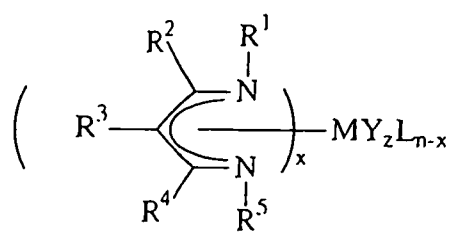
積法是化學氣相沉積法。

20. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該氣相沉積法是含有數個沉積週期的原子層沉積法。

21. 一種於基板上形成含金屬的層之方法，該方法包含：

提供一基板；

提供一含有至少一種下式（式 I）所示化合物的蒸氣：



其中：

M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑼系金屬、及其組合；

各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；

各個 Y 各自獨立地為中性配位子；

n 是金屬價態；

z 是 0 至 10；

x 是 1 至 n；及

各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團，其先決條件是 R^1 和 R^5 中至少一者是選自正丙基、正丁基、第二丁基

(8)

、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、和第三戊基之部份體；及

利用氣相沉積法，使該含有至少一種式 I 所示化合物的蒸氣與該基板接觸以於該基板之至少一個表面上形成含金屬的層。

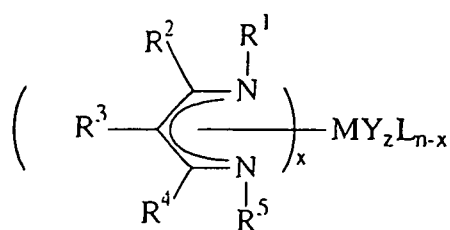
22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中 R^1 和 R^5 中至少一者是第二丁基。

23. 一種製造半導體結構體的方法，該方法包含：

提供一半導體基板或基板組合；

提供一含有至少一種下式（式 I）所示化合物的蒸氣

：



其中：

M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑼系金屬、及其組合；

各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；

各個 Y 各自獨立地為中性配位子；

n 是金屬價態；

z 是 0 至 10；

x 是 1 至 n；及

(9)

各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團，其先決條件是 R^1 和 R^5 中至少一者是選自正丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、和第三戊基之部份體；及

利用氣相沉積法，導引該含有至少一種式 I 所示化合物的蒸氣至該半導體基板或基板組合以於該半導體基板或基板組合之至少一個表面上形成含金屬的層。

24. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其另外包括提供一含有至少一種不同於式 I 之含金屬的化合物之蒸氣，及導引該含有至少一種不同於式 I 之含金屬的化合物之蒸氣至該半導體基板或基板組合。

25. 如申請專利範圍第 24 項之方法，其中該至少一種不同於式 I 之含金屬的化合物之金屬是選自 Ti、Ta、Bi、Hf、Zr、Pb、Nb、Mg、Al、及其組合。

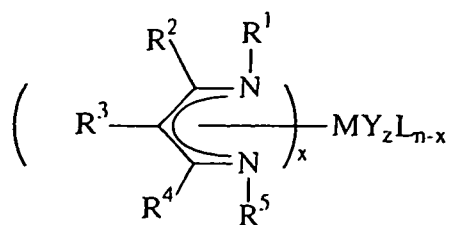
26. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其另外包括提供至少一種反應氣體。

27. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該氣相沉積法是化學氣相沉積法。

28. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該氣相沉積法是含有數個沉積週期的原子層沉積法。

29. 一種下式（式 I）所示化合物：

(10)



其中：

M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑼系金屬、及其組合；

各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；

各個 Y 各自獨立地為中性配位子；

n 是金屬價態；

z 是 0 至 10；

x 是 1 至 n；及

各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或有機基團，其先決條件是至少一個 R 基團是含氟的有機基團。

30. 如申請專利範圍第 29 項之化合物，其中各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 10 個碳原子的有機基團。

31. 如申請專利範圍第 29 項之化合物，其中 M 是選自 Ca、Sr、Ba、及其組合。

32. 如申請專利範圍第 29 項之化合物，其中至少一個 L 是選自鹵根、烷醇根基團、胺根基團、硫醇根基團、氰根、烷基基團、脒根基團、胍根基團、異脲根基團、 β -二酮基團、 β -亞胺酮基團、 β -二酮亞胺基團、及其組合。

(11)

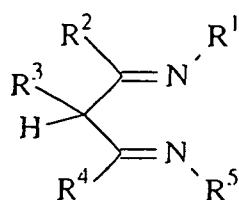
33. 如申請專利範圍第 32 項之化合物，其中該至少一個 L 是具有與式 I 中所示的 β -二酮亞胺配位子相同的結構之 β -二酮亞胺基團。

34. 如申請專利範圍第 32 項之化合物，其中該至少一個 L 是具有與式 I 中所示的 β -二酮亞胺配位子不相同的結構之 β -二酮亞胺基團。

35. 如申請專利範圍第 29 項之化合物，其中至少一個 Y 是選自羰基、亞硝醯基、氨、胺、氮、磷、醇、水、四氫呋喃、及其組合。

36. 一種製備含金屬的化合物之方法，該方法包括令下列組份：

下式（式 III）所示的配位子來源：



、其互變異構物、或其去質子的共軛鹼或金屬錯合物；

任意地，陰離子配位子 L 的來源；

任意地，中性配位子 Y 的來源；及

金屬（M）來源；

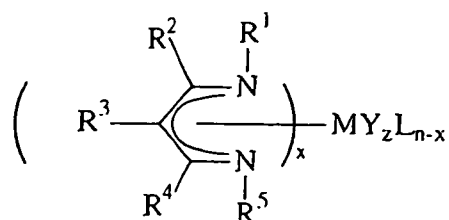
其中各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或有機基團，其先決條件是至少一個 R 基團是含氟的有機基團；且

其中金屬（M）來源是選自第 2 族金屬來源、第 3 族

(12)

金屬來源、鑼系金屬來源、及其組合，

在足以形成下式（式 I）所示之含金屬的化合物之條件下進行組合，

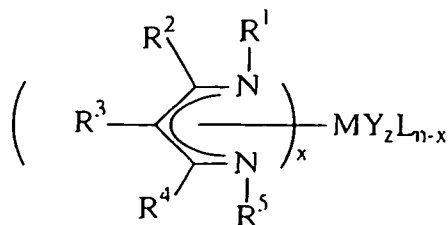


其中 M、L、Y、R¹、R²、R³、R⁴、和 R⁵ 係如上所定義，n 是金屬價態，z 是 0 至 10，及 x 是 1 至 n。

37. 如申請專利範圍第 36 項之方法，其中該金屬（M）來源包括 M（0）、M（II）鹵化物、M（II）假鹵化物、M（II）胺化物、或其組合。

38. 如申請專利範圍第 36 項之方法，其中 M 是選自 Ca、Sr、Ba、及其組合。

39. 一種用於氣相沉積法之前驅物組成物，該組成物包含至少一種下式（式 I）所示化合物：



其中：

M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑼系金屬、及其組合；

(13)

各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；

各個 Y 各自獨立地為中性配位子；

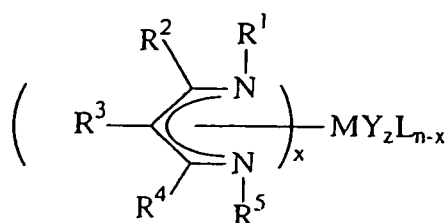
n 是金屬價態；

z 是 0 至 10；

x 是 1 至 n；及

各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或有機基團，其先決條件是至少一個 R 基團是含氟的有機基團。

40. 一種下式（式 I）所示化合物：



其中：

M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑷系金屬、及其組合；

各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；

各個 Y 各自獨立地為中性配位子；

n 是金屬價態；

z 是 0 至 10；

x 是 1 至 n；及

各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團，其先決條件是 R^2 、

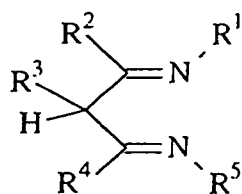
(14)

R^3 、和 R^4 中至少一者是選自乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、第三戊基、和新戊基之部份體。

41. 如申請專利範圍第 40 項之化合物，其中 M 是選自 Ca、Sr、Ba、及其組合。

42. 一種製備含金屬的化合物之方法，該方法包括令下列組份：

下式（式 III）所示的配位子來源：



、其互變異構物、或其去質子的共軛鹼或金屬錯合物；

任意地，陰離子配位子 L 的來源；

任意地，中性配位子 Y 的來源；及

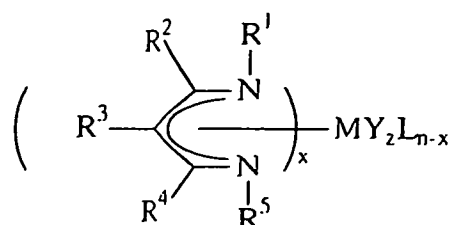
金屬（M）來源；

其中各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團，其先決條件是 R^2 、 R^3 、和 R^4 中至少一者是選自乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、第三戊基、和新戊基之部份體；且

其中金屬（M）來源是選自第 2 族金屬來源、第 3 族金屬來源、鑷系金屬來源、及其組合，

(15)

在足以形成下式（式 I）所示之含金屬的化合物之條件下進行組合，

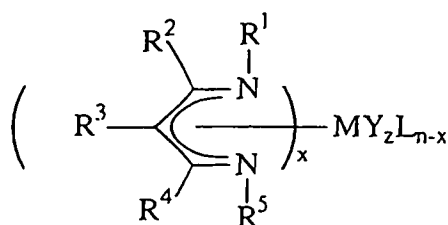


其中 M、L、Y、R¹、R²、R³、R⁴、和 R⁵ 係如上所定義，n 是金屬價態，z 是 0 至 10，及 x 是 1 至 n。

43. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中該金屬（M）來源包括 M（0）、M（II）鹵化物、M（II）假鹵化物、M（II）胺化物、或其組合。

44. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中 M 是選自 Ca、Sr、Ba、及其組合。

45. 一種用於氣相沉積法之前驅物組成物，該組成物包含至少一種下式（式 I）所示化合物：



其中：

M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑷系金屬、及其組合；

(16)

各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；

各個 Y 各自獨立地為中性配位子；

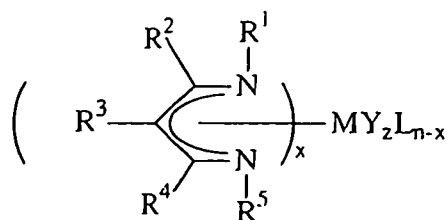
n 是金屬價態；

z 是 0 至 10；

x 是 1 至 n；及

各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團，其先決條件是 R^2 、 R^3 、和 R^4 中至少一者是選自乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、第三戊基、和新戊基之部份體。

46. 一種下式（式 I）所示化合物：



其中：

M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑼系金屬、及其組合；

各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；

各個 Y 各自獨立地為中性配位子；

n 是金屬價態；

z 是 0 至 10；

(17)

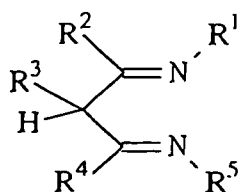
x 是 1 至 n；及

各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團，其先決條件是 R^1 和 R^5 中至少一者是選自正丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、和第三戊基之部份體。

47. 如申請專利範圍第 46 項之化合物，其中 M 是選自 Ca、Sr、Ba、及其組合。

48. 一種製備含金屬的化合物之方法，該方法包括令下列組份：

下式（式 III）所示的配位子來源：



、其互變異構物、或其去質子的共軛鹼或金屬錯合物；

任意地，陰離子配位子 L 的來源；

任意地，中性配位子 Y 的來源；及

金屬（M）來源；

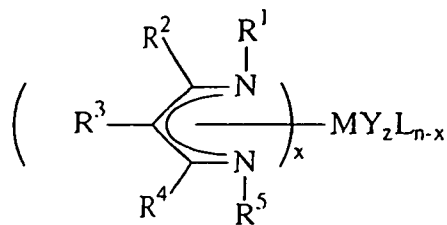
其中各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團，其先決條件是 R^1 和 R^5 中至少一者是選自正丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、

(18)

異戊基、和第三戊基之部份體；且

其中金屬（M）來源是選自第 2 族金屬來源、第 3 族金屬來源、鑼系金屬來源、及其組合，

在足以形成下式（式 I）所示之含金屬的化合物之條件下進行組合，

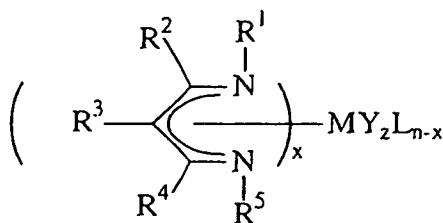


其中 M、L、Y、R¹、R²、R³、R⁴、和 R⁵ 係如上所定義，n 是金屬價態，z 是 0 至 10，及 x 是 1 至 n。

49. 如申請專利範圍第 48 項之方法，其中該金屬（M）來源包括 M（0）、M（II）鹵化物、M（II）假鹵化物、M（II）胺化物、或其組合。

50. 如申請專利範圍第 48 項之方法，其中 M 是選自 Ca、Sr、Ba、及其組合。

51. 一種用於氣相沉積法之前驅物組成物，該組成物包含至少一種下式（式 I）所示化合物：



•

•

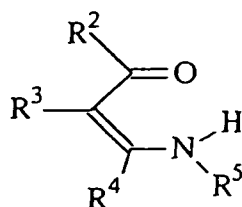
•

(20)

包括令下列組份：

式 R^1NH_2 所示的胺；

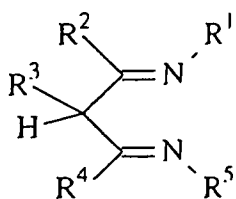
下式（式 IV）所示的化合物：



，或其互變異構物；及

活化劑，

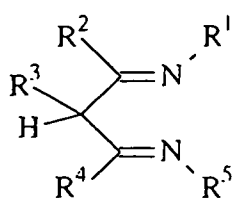
在足以形成下式（式 III）所示的配位子來源的條件下進行組合，



，或其互變異構物，

其中各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或脂族基團，其先決條件是至少一個 R 基團是含氟的脂族基團。

54. 一種下式（III）所示的配位子來源：



，或其互變異構物，

其中各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團，其先決條件是 R^2 、 R^3 、和 R^4 中至少一者是選自乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第

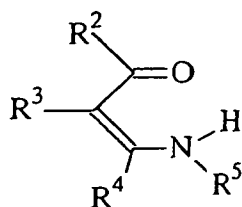
(21)

二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、第三戊基、和新戊基之部份體。

55. 一種製備 β -二酮亞胺配位子來源的方法，該方法包括令下列組份：

式 R^1NH_2 所示的胺；

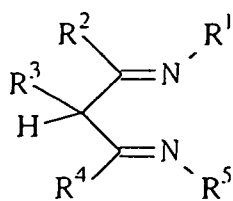
下式（式 IV）所示的化合物：



，或其互變異構物；及

活化劑，

在足以形成下式（式 III）所示的配位子來源的條件下進行組合，

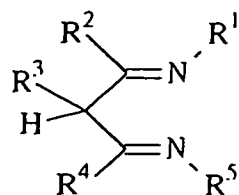


，或其互變異構物，

其中各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團，其先決條件是 R^2 、 R^3 、和 R^4 中至少一者是選自乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、第三戊基、和新戊基之部份體。

(22)

56. 一種下式 (III) 所示的配位子來源：



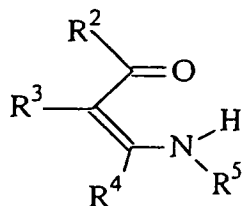
，或其互變異構物，

其中各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團，其先決條件是 R^1 和 R^5 中至少一者是選自正丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、和第三戊基之部份體。

57. 一種製備 β -二酮亞胺配位子來源的方法，該方法包括令下列組份：

式 R^1NH_2 所示的胺；

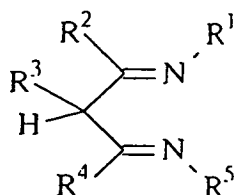
下式 (式 IV) 所示的化合物：



，或其互變異構物；及

活化劑，

在足以形成下式 (式 III) 所示的配位子來源的條件下進行組合，



，或其互變異構物，

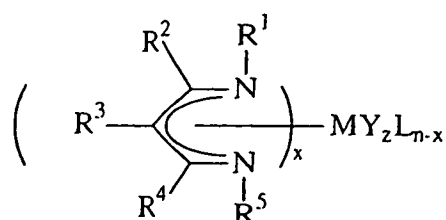
(23)

其中各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的烷基基團，其先決條件是 R^1 和 R^5 中至少一者是選自正丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、和第三戊基之部份體。

58. 一種氣相沉積系統，其包括：

一內置有基板之沉積室；及

至少一個槽，其包含至少一種下式（式 I）所示化合物：



其中：

M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑷系金屬、及其組合；

各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；

各個 Y 各自獨立地為中性配位子；

n 是金屬價態；

z 是 0 至 10；

x 是 1 至 n；及

各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或有機基團，其先決條件是至少一個 R 基團是含氟的有

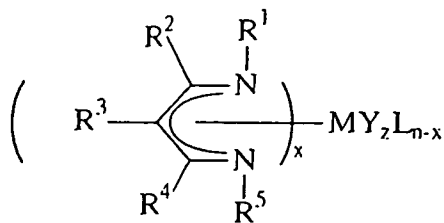
(24)

機基團。

59. 一種氣相沉積系統，其包括：

一內置有基板之沉積室：及

至少一個槽，其包含至少一種下式（式 I）所示化合物：



其中：

M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑼系金屬、及其組合；

各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；

各個 Y 各自獨立地為中性配位子；

n 是金屬價態；

z 是 0 至 10；

x 是 1 至 n；及

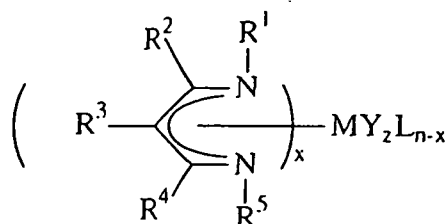
各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團，其先決條件是 R^2 、 R^3 、和 R^4 中至少一者是選自乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、第三戊基、和新戊基之部份體。

(25)

60. 一種氣相沉積系統，其包括：

一內置有基板之沉積室：及

至少一個槽，其包含至少一種下式（式 I）所示化合物：



其中：

M 是選自第 2 族金屬、第 3 族金屬、鑼系金屬、及其組合；

各個 L 各自獨立地為陰離子配位子；

各個 Y 各自獨立地為中性配位子；

n 是金屬價態；

z 是 0 至 10；

x 是 1 至 n；及

各個 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、和 R^5 各自獨立地為氫或具 1 至 5 個碳原子的脂族基團，其先決條件是 R^1 和 R^5 中至少一者是選自正丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2-甲基-1-丁基、3-甲基-2-丁基、異戊基、和第三戊基之部份體。

850222

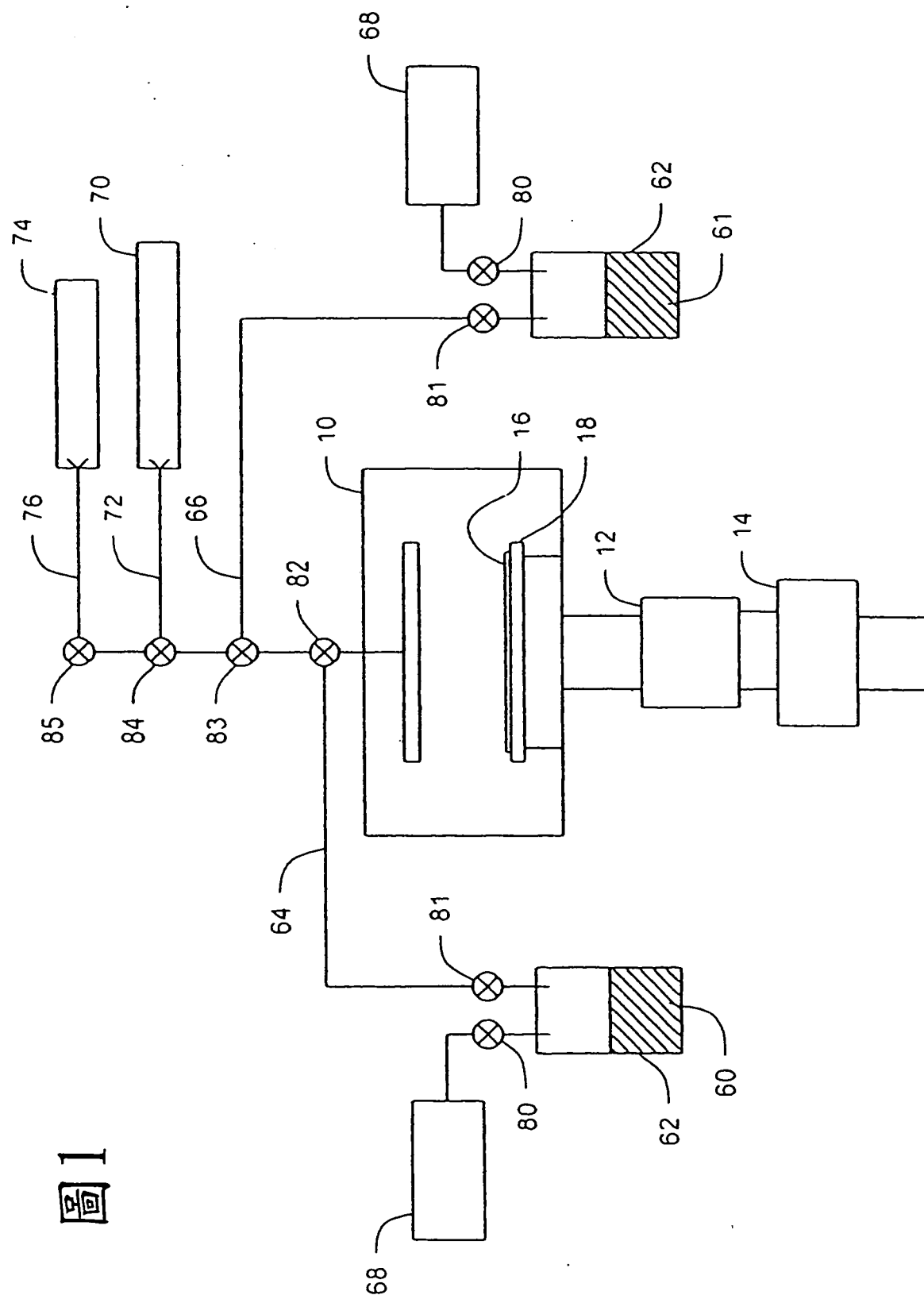


圖2

