

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： 96128292

※ 申請日期： 96.8.1

※IPC 分類：C07F 7/00 (2006.01)

C07F 7/28 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

金屬烷氧化合物、薄膜形成用原料及薄膜之製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商艾迪科股份有限公司

ADEKA CORPORATION

代表人：(中文/英文)

櫻井 邦彦

SAKURAI, KUNIHICO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都荒川區東尾久7丁目2番35號

2-35, HIGASHIOGU 7-CHOME, ARAKAWA-KU, TOKYO, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 和田 仙二
WADA, SENJI
2. 阿部 徹司
ABE, TETSUJI
3. 櫻井 淳
SAKURAI, ATSUSHI
4. 東野 貴志
HIGASHINO, TAKASHI
5. 藤本 龍作
FUJIMOTO, RYUSAKU
6. 清水 雅子
SHIMIZU, MASAKO

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN
4. 日本 JAPAN
5. 日本 JAPAN
6. 日本 JAPAN

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. 日本；2006年09月15日；特願2006-251575

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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】

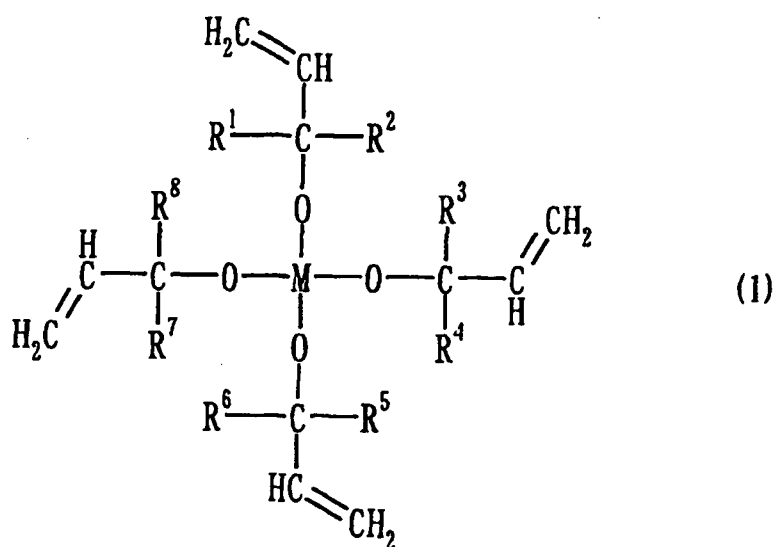
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 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。

五、中文發明摘要：

本發明係具有於氣化步驟之薄膜之製造方法中，對於對薄膜供給鈦、鋯及鉛之前驅物賦予適合作為薄膜形成用原料、尤其是適合作為CVD用原料之因熱及/或氧化引起之分解特性、熱穩定性、蒸氣壓等性質。本發明提供一種由下述通式(1)所表示之金屬烷氧化合物：



(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 分別獨立表示氫原子或甲基，M表示鈦、鋯或鉛原子)。

六、英文發明摘要：

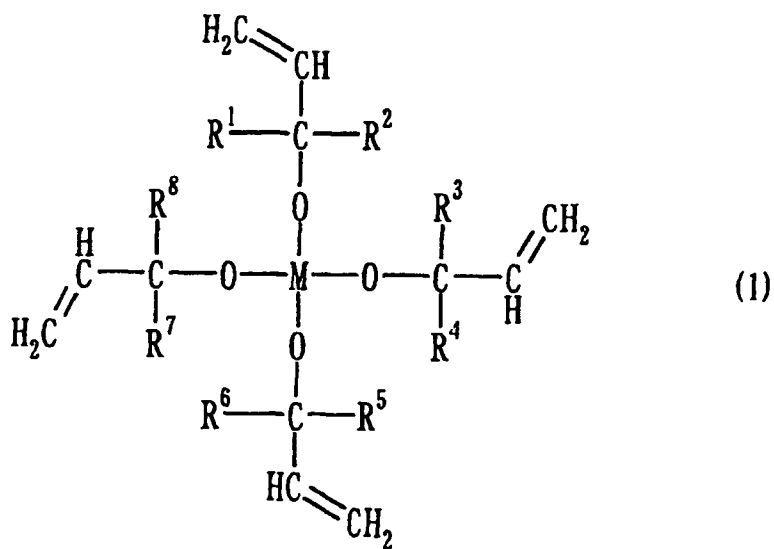
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種新穎之具有特定結構之金屬烷氧化合物、含有該化合物而成之薄膜形成用原料及使用有該原料的薄膜之製造方法。

【先前技術】

含有鈦、鋯或鉛之薄膜可用作高介電電容器、鐵電電容器、閘極絕緣膜、阻擋膜等電子零件之電子部件或光學波導器、光開關、光放大器等光通訊用裝置之光學部件。

作為上述薄膜之製造法，可舉出：火焰沈積法、濺鍍法、離子電鍍法、塗佈熱分解法或溶膠凝膠法等MOD法、化學氣相沈積法等，由於具有組成控制性、階梯覆蓋性優異，適於量產化，可混合集成等諸多優點，故而包含ALD (Atomic Layer Deposition, 原子層沈積)法之化學氣相沈積(以下，有時僅記為CVD)法為最適合之製造製程。

於CVD法中，將使用有機配位子之金屬化合物用作對薄膜供給金屬原子之前驅物。對適於CVD法中所使用之原料的化合物(前驅物)所要求的性質有：於氣化及輸送時，可以液體之狀態輸送；蒸氣壓較大易於氣化；對熱較為穩定。又，於薄膜沈積時，因熱及/或化學反應引起之分解容易進行。作為鈦、鋯、鉛之前驅物，研究有四(二烷基醯胺)化合物、四烷氧化合物。

於專利文獻1~4中揭示有四醯胺化合物，於專利文獻5~7中揭示有四烷氧化合物，於專利文獻8中揭示有四醯胺化

合物、四烷氧化合物等。又，於專利文獻9之請求項1中揭示有由 $M(OR')_4$ (R' 表示碳數為2~12之可分枝之烷基、烯基， M 表示鋅、鉛、鈦)表示之金屬烷氧化物，對於烯基並無表示具體結構之揭示。

[專利文獻1]日本公開專利2002-93803號公報

[專利文獻2]日本公開專利2002-93804號公報

[專利文獻3]大韓民國專利156980號公報

[專利文獻4]日本公開專利2006-182709號公報

[專利文獻5]日本公開專利平5-239650號公報

[專利文獻6]日本公告專利平6-60406號公報

[專利文獻7]日本公開專利2002-69641號公報

[專利文獻8]日本公開專利2005-340405號公報

[專利文獻9]日本公開專利昭60-258132號公報

四(二烷基醯胺)化合物於熱穩定性方面存在問題，於製造穩定薄膜時存在問題。又，四烷氧化合物於薄膜沈積時之分解性不充分，生產性存在問題。

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明所欲解決之課題為於具有氣化步驟之薄膜的製造方法中，對向薄膜供給鈦、鋅及鉛之前驅物賦予作為薄膜形成用原料，尤其作為CVD用原料合適之因熱及/或氧化而引起之分解特性、熱穩定性、蒸氣壓等性質。

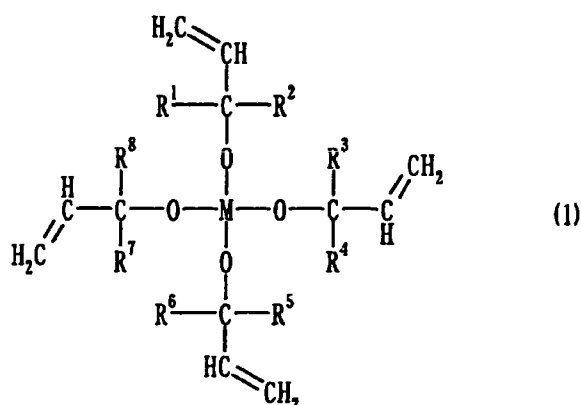
[解決問題之技術手段]

本發明者等人進行反覆研究之結果發現具有特定結構之

金屬烷氧化合物可解決上述課題，從而完成本發明。

即，本發明藉由提供一種由下述通式(1)所表示之金屬烷氧化合物而達成上述目的。

[化 1]



(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 分別獨立表示氫原子或甲基，M表示鈦、鋯、鉛原子。)

又，本發明藉由提供一種含有上述金屬烷氧化合物而成之薄膜形成用原料而達成上述目的。

又，本發明藉由提供一種薄膜之製造方法而達成上述目的，該薄膜之製造方法係將使上述薄膜形成用原料氯化而獲得之含有金屬烷氧化合物之蒸氣導入基體上，使其分解及/或化學反應而於基體上形成薄膜。

又，本發明藉由提供一種使用上述薄膜之製造方法而於基體上形成的薄膜而達成上述目的。

[發明之效果]

根據本發明之金屬烷氧化合物，於具有氯化步驟之薄膜製造方法中，可對向薄膜供給鈦、鋯、鉛之前驅物賦予作為薄膜形成用原料，尤其作為CVD用原料而合適之因熱及

/或氧化而引起之分解特性、熱穩定性、蒸氣壓等性質。

【實施方式】

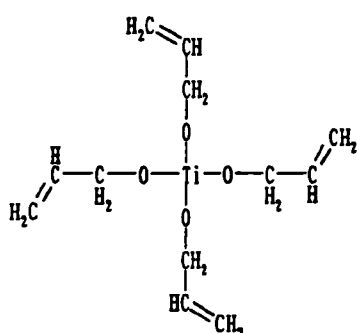
本發明之金屬烷氧化合物係由上述通式(1)而表示者，其熱穩定性優於四(二烷基醯胺)化合物，薄膜沈積時之氧化分解性優於四烷氧化合物。

因此，上述金屬化合物作為具有包含ALD法之CVD法等氣化步驟之薄膜製造方法的前驅物而尤其好。

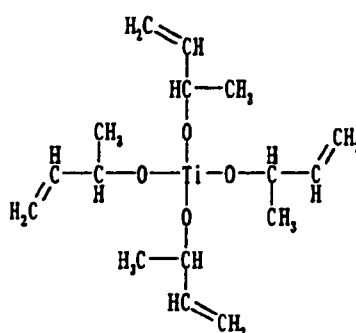
作為本發明之由上述通式(1)所表示之金屬烷氧化合物之具體例，可舉出下述化合物No.1~No.18。

[化2]

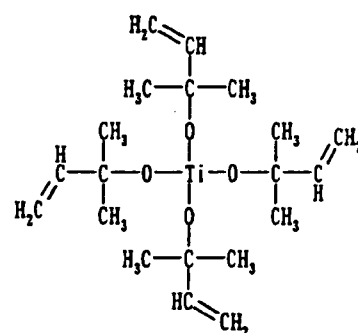
化合物No. 1



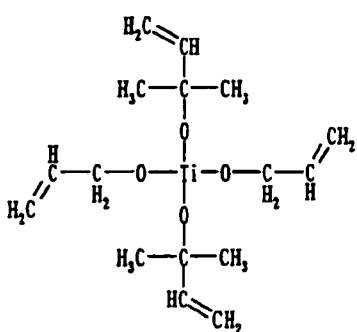
化合物No. 2



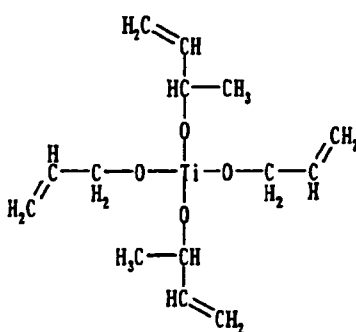
化合物No. 3



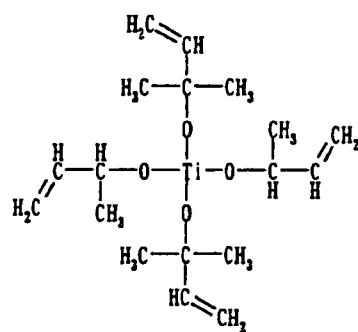
化合物No. 4



化合物No. 5

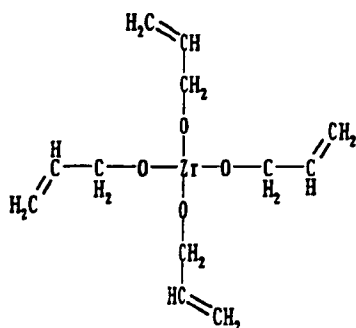


化合物No. 6

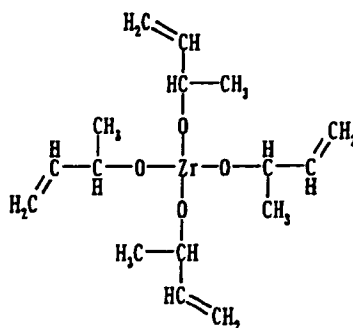


[化 3]

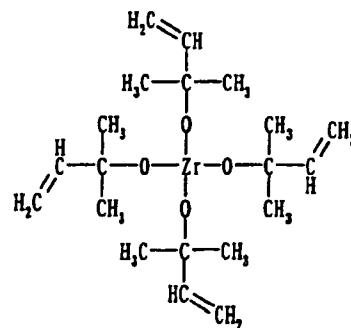
化合物No. 7



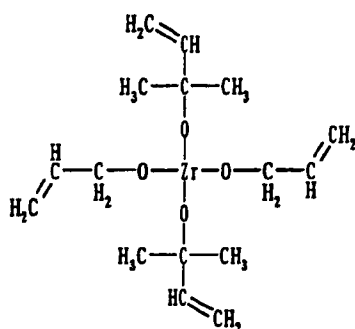
化合物No. 8



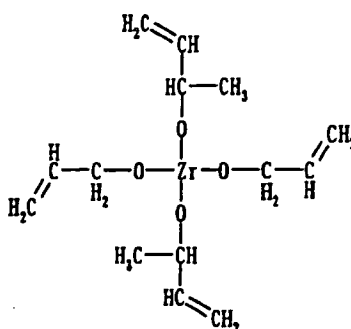
化合物No. 9



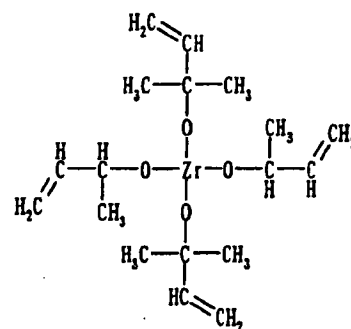
化合物No. 10



化合物No. 11

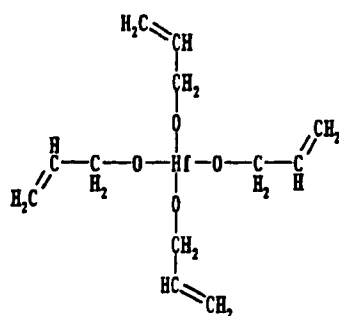


化合物No. 12

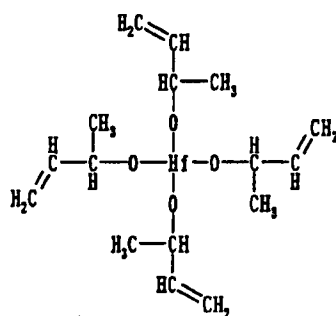


[化 4]

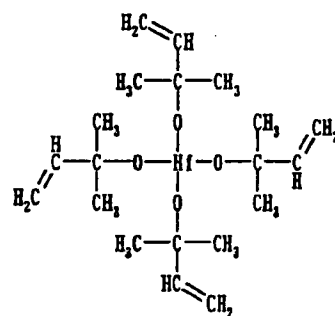
化合物No. 13



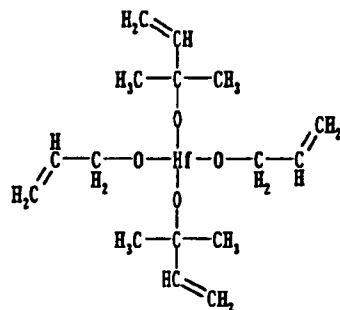
化合物No. 14



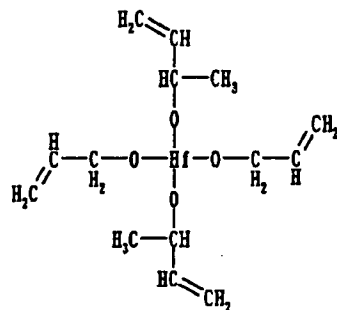
化合物No. 15



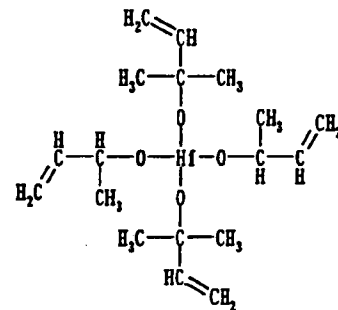
化合物No. 16



化合物No. 17



化合物No. 18



本發明之金屬烷氧化合物若為於上述通式(1)中， $R^1 \sim R^8$ 全部為甲基者(例如，上述化合物No.3、No.9、No.15)，則

熱穩定性良好，蒸氣壓較大並且於室溫下為液體，故可尤好地作為CVD或ALD所使用之前驅物。

本發明之由上述通式(1)所表示之金屬烷氧化合物，對其製造方法並無特別限制，例如可藉由應用a)使四氯化鈦、四氯化鋯、四氯化鈦等金屬鹵化物與醇化合物於鈉、鈉胺、二乙胺等鹼之存在下進行反應的方法；b)使金屬鹵化物與構成本發明之金屬烷氧化物之醇之與鹼金屬產生的烷氧化物進行反應之方法；c)利用以甲氧化物、乙氧化物、異丙氧化物等金屬烷氧化物為原料之醇交換反應而製造之方法，等眾所周知之金屬烷氧化物的合成方法而獲得。

本發明之薄膜形成用原料含有由上述通式(1)所表示之金屬烷氧化合物作為薄膜之前驅物，其形態根據利用該薄膜形成用原料之製程(例如，塗佈熱分解法或溶膠凝膠法等MOD法、包含ALD法之CVD法)而適當選擇。本發明之薄膜形成用原料，就由上述通式(1)所表示之金屬烷氧化合物之物性而言，可較好地用作具有使前驅物氯化之步驟的CVD用原料，於含有使氯化之前驅物與含有氧及/或臭氧之反應性氣體反應而獲得之金屬氧化物的薄膜之製造中尤其有用。

於本發明之薄膜形成用原料為化學氣相沈積(CVD)用原料之情形時，其形態根據所使用之CVD法之輸送供給方法等方式而適當選擇。

作為上述輸送供給方法，存在：將CVD用原料於原料容

器中藉由加熱及/或減壓而氣化，與視需要所使用之氫、氮、氬等載體氣體一起導入沈積反應部的氣體輸送法；將CVD用原料以液體或溶液狀態輸送至氣化室，於氣化室中藉由加熱及/或減壓而氣化，導入沈積反應部的液體輸送法。

於氣體輸送法之情形時，由上述通式(1)所表示之金屬烷氧化合物本身即為CVD用原料，於液體輸送法之情形時，由上述通式(1)所表示之金屬烷氧化合物本身或將該金屬烷氧化合物溶於有機溶劑中之溶液為CVD用原料。

又，於製造多成分系薄膜之情形之多成分系CVD法中，存在：將CVD用原料以各成分獨立地進行氣化、供給之方法(以下，有時記為單料法(single sauce))；將以預先所期望之組成混合有多成分原料之混合原料氣化、供給之方法(以下，有時記為混料法(cocktail sauce))。於混料法之情形時，僅由上述通式(1)所表示之金屬化合物而成之混合物或於該等混合物中添加有機溶劑媒之混合溶液、由上述通式(1)所表示之金屬化合物與其他前驅物之混合物或於該等混合物中添加有機溶劑之混合溶液為CVD用原料。

作為上述CVD用原料所使用之有機溶劑，並無特別限制，可使用眾所周知一般之有機溶劑。作為該有機溶劑，例如可舉出：乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基乙酯等乙酸酯類；四氫呋喃、四氫吡喃、嗎啉、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、二丁醚、二噁烷等醚類；甲基丁基酮、甲基異丁基酮、乙基丁基酮、二丙基

素，錳、鎔、銻之第七族元素，鐵、鈮、鐵之第八族元素，鈷、銩、銱之第九族元素，鎳、鈮、鉑之第十族元素，銅、銀、金之第十一族元素，鋅、鎘、汞之第十二族元素，鋁、鎵、銦、鉈之第十三族元素，銻、錫、鉛之第十四族元素，砷、銻、鉍之第十五族元素，鉈之第十六族元素。

上述其他前驅物，於單料法之情形時，較好的是因熱及/或化學反應引起之分解行為類似的化合物，於混料法之情形時，較好的是除了因熱及/或化學反應引起之分解行為類似，且於混合時不會因化學反應引起變質者。

又，本發明之CVD用原料中，視需要，為賦予本發明之金屬烷氧化合物及其他前驅物以穩定性，可含有親核試劑。作為該親核試劑，可舉出：乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚等乙二醇醚類，18-冠-6醚、二環己基-18-冠-6醚、24-冠-8醚、二環己基-24-冠-8醚、二苯并-24-冠-8醚等冠醚類，乙二胺、N,N'-四甲基乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺、四伸乙五胺、五伸乙六胺、1,1,4,7,7-五甲基二伸乙三胺、1,1,4,7,10,10-六甲基三伸乙四胺、三乙氧基三伸乙胺等聚胺類，1,4,8,11-四氮雜環十四烷、1,4,7,10-四氮雜環十二烷等環狀聚胺類，吡啶、吡咯啶、哌啶、嗎啉、N-甲基吡咯啶、N-甲基哌啶、N-甲基嗎啉、四氫呋喃、四氫吡喃、1,4-二噁烷、噁唑、噻唑、氧硫雜環戊烷等雜環化合物類，乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙醯乙酸-2-甲氧基乙

酯等 β -酮酯類或乙醯丙酮，2,4-己二酮、2,4-庚二酮、3,5-庚二酮、二(三甲基乙醯基)甲烷等 β -二酮類，該等穩定劑之使用量為，相對於1莫耳之前驅物於0.1莫耳~10莫耳之範圍內使用，較好的是於1~4莫耳之範圍內使用。

本發明之薄膜形成用原料儘量不含有除構成其之成分以外之雜質金屬元素成分、雜質氯等雜質鹵素成分、雜質有機成分。雜質金屬元素成分以每個元素計較好的是100 ppb以下，更好的是10 ppb以下。以總量計較好的是1 ppm以下，更好的是100 ppb以下。於用作LSI之閘極絕緣膜之情形時，必須減少對所獲得之電薄膜電氣特性有影響之鹼金屬元素、鹼土金屬元素及同族元素(鈦、鋯、鉛)的含量。雜質鹵素成分較好的是100 ppm以下，更好的是10 ppm以下，更好的是1 ppm以下。雜質有機成分以總量計較好的是500 ppm以下，較好的是50 ppm以下，更好的是10 ppm以下。又，水分成為CVD原料中之粒子或因CVD法之粒子產生的原因，故而對本發明所使用之金屬化合物、有機溶劑及親核試劑而言，為分別降低水分，較好的是於使用時預先除去水分。水分量較好的是10 ppm以下，更好的是1 ppm以下。

又，本發明之薄膜形成用原料，為降低或防止製造之薄膜之粒子污染，於利用液相中之光散射式液體粒子計數器進行粒子測定時，較好的是，大於0.3 μm 之粒子數於1 ml液相中為100個以下，更好的是，大於0.2 μm 之粒子數於1 ml液相中為1000個以下，更好的是，大於0.2 μm 之粒

子數於1 ml液相中為100個以下。

所謂本發明之薄膜之製造方法係指利用CVD法而成者，該CVD法係將本發明之由上述通式(1)所表示之金屬烷氧化合物及視需要使用之其他前驅物氣化而得的蒸氣、以及視需要使用之反應性氣體導入基板上，繼而，使前驅物於基板上進行分解及/或化學反應而使薄膜於基板上成長、沈積。就原料之輸送供給方法、沈積方法、製造條件、製造裝置等而言，並無特別限制，可使用眾所周知一般的條件、方法。

作為上述視需要所使用之反應性氣體，例如作為氧化性者可舉出：氧、臭氧、二氧化氮、一氧化氮、水蒸氣、過氧化氫、甲酸、乙酸、乙酸酐等，作為還原性者可舉出氫，又，作為製造氮化物者，可舉出：單烷基胺、二烷基胺、三烷基胺、仲烷基二胺等有機胺化合物，胂、氮、氮等。

尤其，於製造含有來源於本發明之金屬烷氧化合物之金屬氧化物的薄膜之情形時，作為反應性氣體，較好的是使用含有上述氧化性者，尤其好的是含有氧及/或臭氧之反應性氣體。

又，作為上述輸送供給方法，可舉出：上述所記載之氣體輸送法、液體輸送法、單料法、混料法等。

又，作為上述沈積方法，可舉出：僅藉由熱使原料氣體或原料氣體與反應性氣體反應而使薄膜沈積的熱CVD；使用熱與電漿之電漿CVD；使用熱與光之光CVD；使用熱、

光及電漿之光電漿CVD；將CVD之沈積反應分成基元步驟，以分子水平進行階段性沈積之ALD(Atomic Layer Deposition)。

又，作為上述製造條件，可舉出：反應溫度(基板溫度)、反應壓力、沈積速度等。就反應溫度而言，較好的是本發明之上述金屬烷氧化合物充分反應之溫度即180℃以上，更好的是250℃~800℃。又，反應壓力於熱CVD、光CVD之情形時，較好的是大氣壓~10 Pa，於使用電漿之情形時，較好的是2000 Pa~10 Pa。又，沈積速度可利用原料之供給條件(氣化溫度、氣化壓力)、反應溫度、反應壓力而控制。若沈積速度較大則有時所得之薄膜的特性惡化，若較小則有時生產性產生問題，故而較好的是0.5~5000 nm/分鐘，更好的是1~1000 nm/分鐘。又，於ALD之情形時，以循環次數進行控制以獲得所期望之膜厚。

又，於本發明之薄膜之製造方法中，於薄膜沈積後，為獲得更良好之電氣特性，可於惰性環境下、氧化性環境下或還原性環境下進行退火處理，於需要階梯覆披之情形時，可設置回流焊步驟。該情形之溫度為400~1200℃，較好的是500~800℃。

利用使用有本發明之薄膜形成用原料之本發明之薄膜製造方法而製造的薄膜，可藉由適當選擇其他成分之前驅物、反應性氣體及製造條件而製成金屬、合金、氧化物陶瓷、氮化物陶瓷、碳化物、玻璃等所期望之種類的薄膜。

作為所製造之薄膜之成分，例如可舉出：氧化鈦、氧化鋇、氧化鈣等第四族元素之氧化物，矽-第四族元素複合氧化物、第四族元素-鋁複合氧化物、第四族元素-稀土元素複合氧化物、矽-第四族元素-鋁複合氧化物、矽-第四族元素-稀土元素複合氧化物，氮化鈦、氮化鋇、氮化鈣、矽-第四族元素之氮氧化物(HfSiON)，作為該等薄膜之用途，可舉出：高介電電容薄膜、閘極絕緣膜、閘極薄膜、鐵電電容薄膜、電容薄膜、阻擋膜等電子零件部件；光纖維、光學波導器、光放大器、光開關等光學玻璃部件。

[實施例]

以下，以實施例、評價例及比較例更詳細說明本發明。然而，本發明並不受到以下實施例等之任何限制。

[實施例1]化合物No.9之製造

於乾燥氬氣環境下，於反應燒瓶中加入0.272莫耳之四氯化鋇、200 ml之乾燥己烷，一邊以液溫不超過 -10°C 之方式加以冷卻，一邊滴入使1.20莫耳之二乙胺溶解於150 ml之乾燥己烷中的溶液，於 -10°C 下攪拌3小時。將125 ml之2-甲基-3-丁烯-2-醇與100 ml之乾燥己烷之混合物一邊以液溫不超過 -10°C 之方式加以冷卻一邊滴入，於室溫下攪拌18小時，進而於 50°C 下攪拌5小時。對自所得之反應液過濾分離固相而獲得之濾液進行濃縮，進行減壓蒸餾。自0.17~0.18 torr、蒸氣溫度為 $83\sim 95^{\circ}\text{C}$ 之餾分獲得無色透明液體。所獲得之無色透明液體鑑定為目標物即化合物No.9(收率為54.6%)。化合物No.9之鑑定係利用元素分析

及 ^1H -NMR 進行。又，對所獲得之化合物 No.9 進行以下之蒸氣壓測定。該等之結果如下所示。

(1) 元素分析(金屬分析：ICP-AES)

Zr：20.8 質量%(理論值為 21.13 質量%)

(2) ^1H -NMR(溶劑：氘代苯)

圖 1 表示圖表。

(3) 蒸氣壓測定

將系統固定為固定壓力測定液面附近之蒸氣溫度，藉此測定蒸氣壓。改變系統之壓力測定 4 點之蒸氣溫度，利用克勞修斯-克拉伯隆圖(Clausius-Clapeyron plot)，獲得蒸氣壓之式。

$$\text{Log}P(\text{Torr}) = 6.01 - 2308/T(\text{K})$$

[實施例 2] 化合物 No.15 之製造

於乾燥氫氣環境下，於反應燒瓶中加入 0.136 莫耳之四氯化鈺、455 ml 之乾燥己烷，一邊以使液溫不超過 -10°C 之方式加以冷卻一邊滴入使 0.60 莫耳之二乙胺溶解於 150 ml 之乾燥己烷中的溶液，於 -10°C 下攪拌 3 小時。將 62.5 ml 之 2-甲基-3-丁烯-2-醇與 50 ml 之乾燥己烷之混合物一邊以液溫不超過 -10°C 之方式加以冷卻一邊滴入，於室溫下攪拌 12 小時，進而於 50°C 下攪拌 5 小時。對自所得之反應液過濾分離固相而獲得之濾液進行濃縮，進行減壓蒸餾。自 0.11~0.12 torr、蒸氣溫度為 $80\sim 79^\circ\text{C}$ 之餾分獲得無色透明液體。所獲得之無色透明液體鑑定為目標物即化合物 No.15(收率為 35.4%)。化合物 No.15 之鑑定係利用元素分

析及 $^1\text{H-NMR}$ 而進行。又，對所獲得之化合物 No.15 進行以下蒸氣壓測定。該等之結果如下所示。(1)元素分析(金屬分析：ICP-AES)

Hf：33.9質量%(理論值為34.39%)

(2) $^1\text{H-NMR}$ (溶劑：氘代苯)

圖2表示圖表。

(3)蒸氣壓測定

將系統固定為固定壓力測定液面附近之蒸氣溫度，藉此測定蒸氣壓。改變系統之壓力測定5點之蒸氣溫度，利用克勞修斯-克拉伯隆圖，獲得蒸氣壓之式。

$$\text{LogP(Torr)} = 6.83 - 2641/T(\text{K})$$

[評價例1]熱穩定性之評價

對作為上述實施例1中所獲得之化合物 No.9、上述實施例2中所獲得之化合物 No.15、及比較化合物的四(乙基甲基胺基)鋇、四(第三丁氧基)鋇、四(乙基甲基胺基)鈣、四(第三丁氧基)鈣，進行熱穩定性評價。評價係以如下方式進行：以氬密封各個化合物，於160℃、180℃、200℃下保管1小時後，自30℃開始以10℃/分鐘之升溫速度、乾燥氬(100 ml/分鐘)氣流下之測定條件進行示差熱分析(TG)，對400℃之殘渣之質量%進行比較。將測定結果示於下述表1及表2中。

[表 1]

化合物	160℃之殘渣 (%)	180℃之殘渣 (%)	200℃之殘渣 (%)
化合物No.9	0	0	1
四(乙基甲基胺基)鋅	1	5	18
四(第三丁氧基)鋅	0	0	0

[表 2]

化合物	160℃之殘渣 (%)	180℃之殘渣 (%)	200℃之殘渣 (%)
化合物No.15	0	0	0.5
四(乙基甲基胺基)鉛	0	2	10
四(第三丁氧基)鉛	0	0	0

[評價例 2] 氧化分解性之評價

對作為上述實施例中所獲得之化合物 No.9 及化合物 No.15、比較化合物的四(乙基甲基胺基)鋅、四(第三丁氧基)鋅、四(乙基甲基胺基)鉛及四(第三丁氧基)鉛，進行熱氧化分解性評價。熱氧化分解性之評價係自 30℃ 開始，以 10℃/分鐘之升溫速度、乾燥氧(100 ml/分鐘)氣流下之測定條件進行示差熱分析(DTA)。將分析結果示於圖 3 及圖 4 中。

根據上述評價例 1 及評價例 2，觀察到本發明之化合物 No.9 及 No.15 於氫中，於 160℃、180℃ 未熱分解，於 200℃ 稍許分解。又，觀察到於氧中，化合物 No.9 於 215℃~270℃ 因氧化分解而發熱，觀察到化合物 No.15 於

220~270°C因氧化分解而發熱。觀察到比較化合物之四(乙基甲基胺基)鋇及四(乙基甲基胺基)鈣於氫中，於160°C稍許分解，於180°C分解。又，觀察到於氧中，自大致室溫開始即氧化分解，於130°C~170°C及295°C~395°C產生發熱反應。比較化合物之四(第三丁氧基)鋇及四(第三丁氧基)鈣於氫中，於200°C無法觀察到熱分解。進而，於240°C、1小時之評價中亦未觀察到分解。又，於氧中無法觀察到因分解引起之發熱。

根據上述評價例1、2之結果可知，作為四(二烷基醯胺)化合物之四(乙基甲基胺基)鋇及四(乙基甲基胺基)鈣對熱不穩定，對氧過度靈敏，難以控制氧化反應。

又，可知，作為四烷氧化合物之四(第三丁氧基)鋇及四(第三丁氧基)鈣對熱穩定，對氧化分解亦穩定，作為含有金屬氧化物之薄膜之前驅物，生產性較差。

可知，作為本發明之金屬烷氧化合物之化合物No.9及化合物No.15對熱至少直至180°C為止為穩定，氧化分解亦自215°C開始，故而易於控制金屬氧化物之薄膜製造，生產性亦優異。

[實施例3]利用氣體輸送法製造氧化鋇薄膜

使用上述實施例1中所獲得之化合物No.9，利用[圖5]所示CVD裝置，利用以下條件及步驟而於矽晶圓上製造氧化鋇薄膜。對所獲得之薄膜，利用螢光X射線進行膜厚測定、薄膜成分之確認，結果膜厚為10 nm，膜成分為氧化鋇。

(條件)

反應溫度(基板溫度)：280℃，反應性氣體：臭氧

(步驟)

以包含下述(1)~(4)之一系列步驟為1個循環，重複7個循環，最後於600℃下進行3分鐘之退火處理。

(1)導入以氣化室溫度：170℃、氣化室壓力700~800 Pa之條件氣化之化合物No.9的蒸氣，於系統壓力為700~800 Pa下沈積1秒鐘。

(2)藉由2秒鐘之氫淨化，去除未反應原料。

(3)導入反應性氣體，於系統壓力為700~800 Pa下反應1秒鐘。

(4)藉由2秒鐘之氫淨化，去除未反應原料。

[實施例4]利用液體輸送法製造氧化鋅薄膜

使用脫水至水分量未滿1 ppm之乙基環己烷，獲得含有化合物No.9之0.2莫耳/升之溶液的CVD用原料。使用圖5所示CVD裝置，於矽晶圓上利用以下條件，製造氧化鋅薄膜。對所獲得之薄膜，利用螢光X射線進行膜厚測定、薄膜成分之確認，結果膜厚為10 nm，膜成分為氧化鋅。

(條件)

原料：化合物No.9之乙基環己烷溶液(0.2莫耳/升)，原料流量：2.0 sccm，氣化室溫度：170℃，反應性氣體：氧200 sccm，反應壓力：700~800 Pa，反應溫度(基板溫度)：300℃，成膜時間：2分鐘，退火：氧環境下600℃，3分鐘。

根據實施例3及4之結果，可確認若使用本發明之薄膜形成用原料，則可進行可穩定控制成膜速度或薄膜組成之薄膜製造。

[產業上之可利用性]

本發明之新穎之金屬烷氧化合物，除了用於具有氯化步驟之薄膜形成用原料，此外亦可用於利用塗佈熱分解法或溶膠凝膠法等MOD法之薄膜形成用原料、有機合成觸媒、高分子化合物合成觸媒等。

【圖式簡單說明】

圖1係表示實施例1中所獲得之本發明之金屬化合物(化合物No.9)的 ^1H -NMR圖表。

圖2係表示實施例2中所獲得之本發明之金屬化合物(化合物No.15)的 ^1H -NMR圖表。

圖3係表示對本發明之金屬化合物(化合物No.9)、以及作為比較化合物之四(乙基甲基胺基)鋳及四(第三丁基)鋳，利用示差熱分析(DTA)進行測定的結果。

圖4係表示對本發明之金屬化合物(化合物No.15)、以及作為比較化合物之四(乙基甲基胺基)鉛及四(第三丁氧基)鉛，利用示差熱分析(DTA)進行測定的結果。

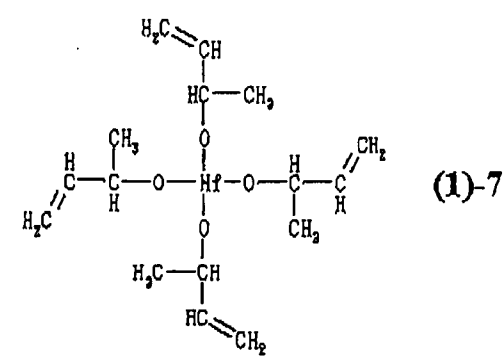
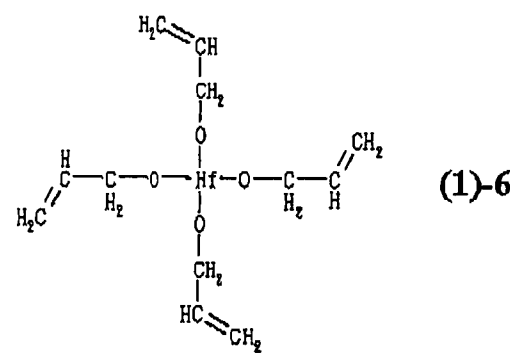
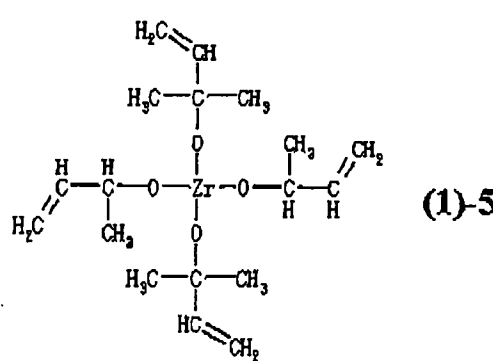
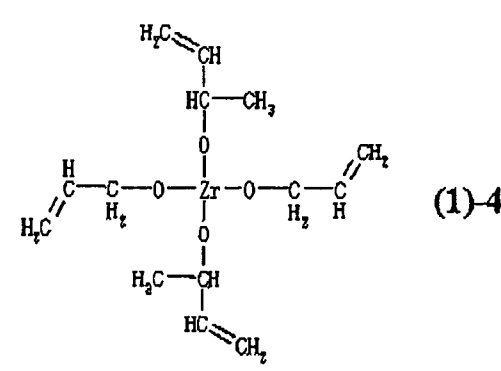
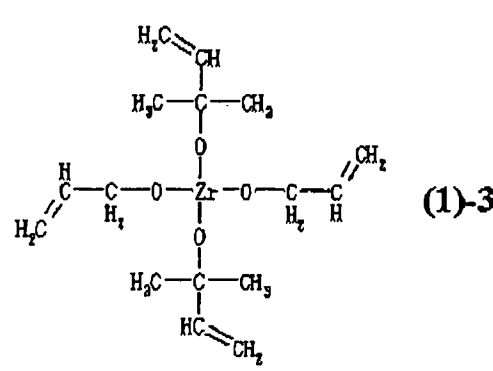
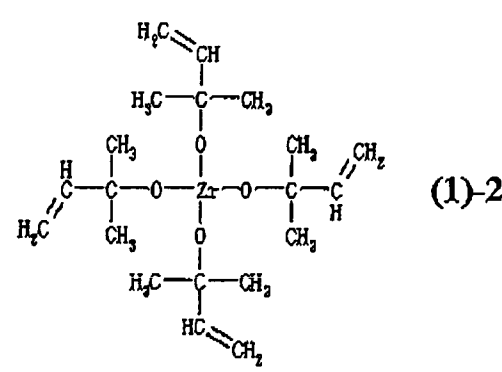
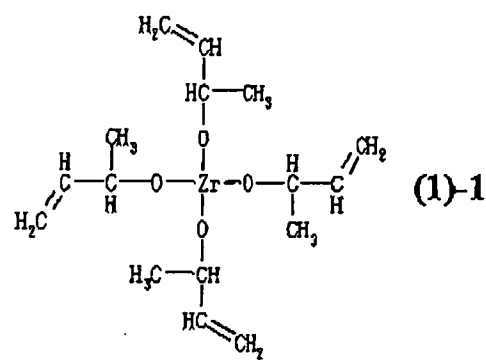
圖5係表示實施例中所使用之用於本發明之薄膜之製造方法的CVD裝置之一例的概要圖。

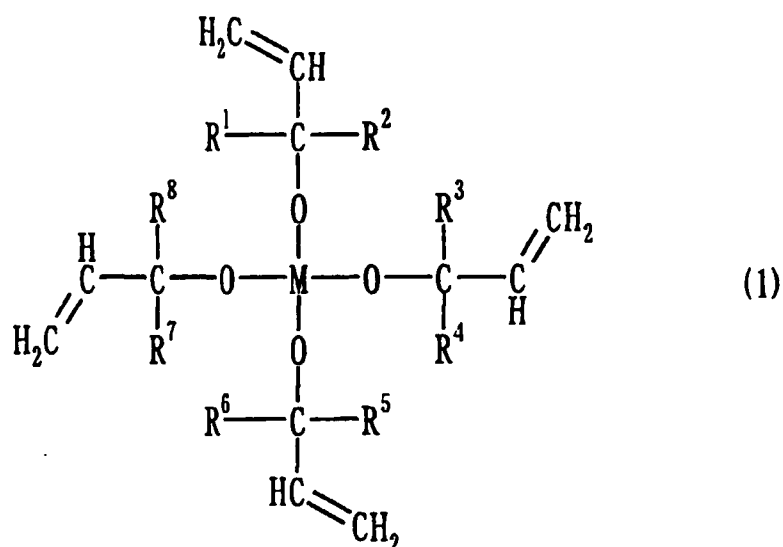
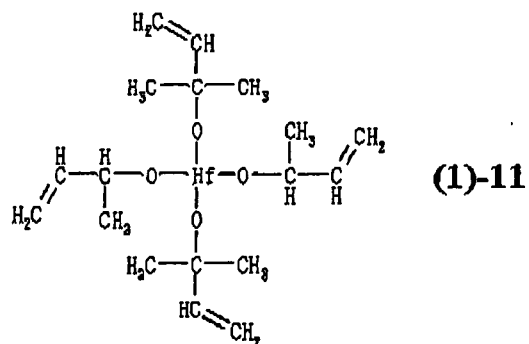
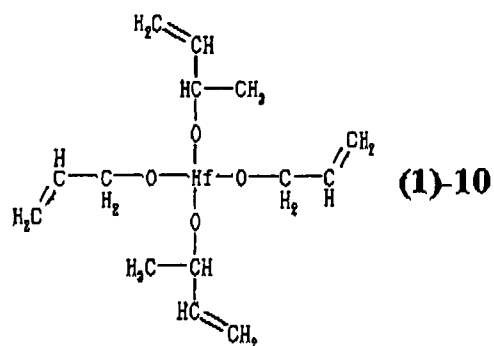
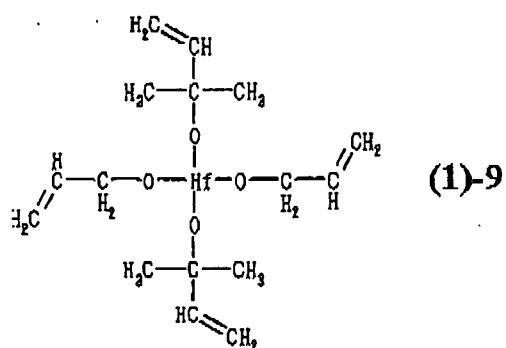
101年10月4日修正頁(本)
劃線

第 096128292 號專利申請案
中文申請專利範圍替換本(101 年 10 月)

十、申請專利範圍：

1. 一種金屬烷氧化合物，其係由下述化學式(1)-1～(1)-11
所表示：





(式中， $R^1 \sim R^8$ 分別獨立表示氫原子或甲基，M表示鈦、鋳或鉛原子)。

3. 一種薄膜之製造方法，其係將使如請求項2之薄膜形成用原料氣化而得之含有金屬烷氧化合物的蒸氣導入基體

上，使其進行分解及/或化學反應而於基體上形成薄膜。

4. 一種薄膜之製造方法，其係將使如請求項2之薄膜形成用原料氣化而得之含有金屬烷氧化化合物的蒸氣導入基體上，使其於包含氧及/或臭氧之反應性氣體之存在下進行氧化分解及/或化學反應，而於基體上形成含有源自金屬烷氧化化合物之金屬氧化物的薄膜。
5. 一種薄膜，其係使用如請求項3或4之薄膜之製造方法而於基體上形成者。

十一、圖式：

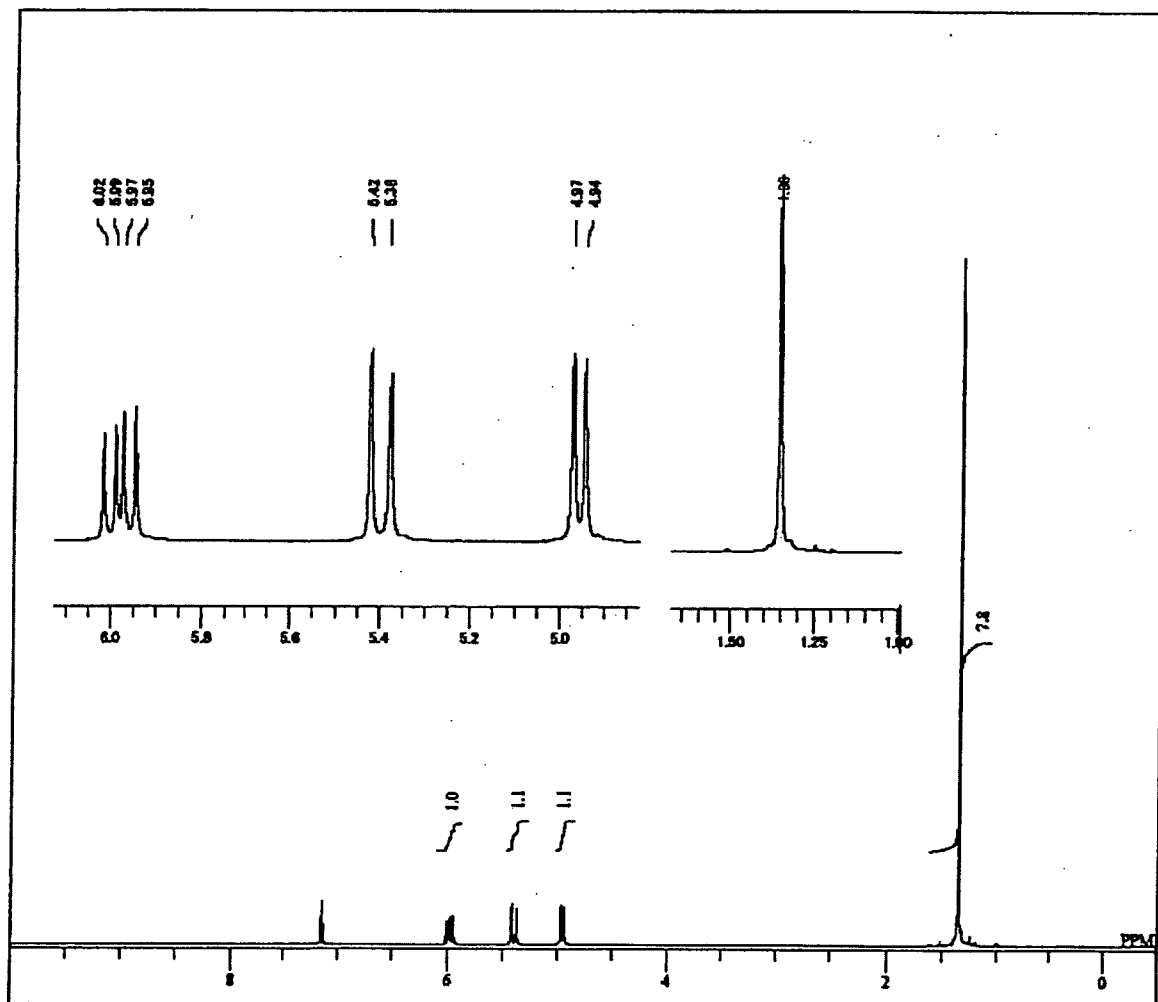


圖 1

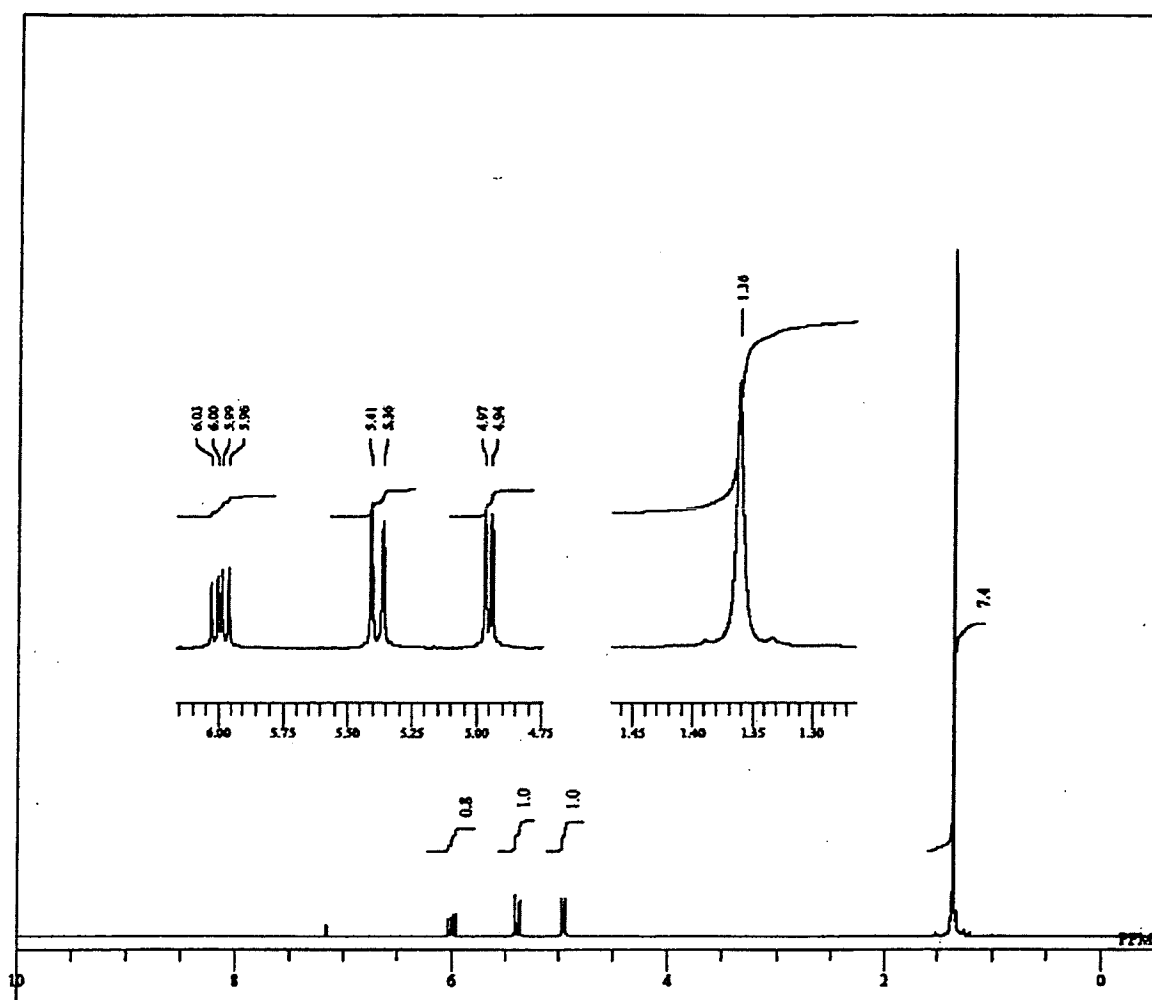


圖2

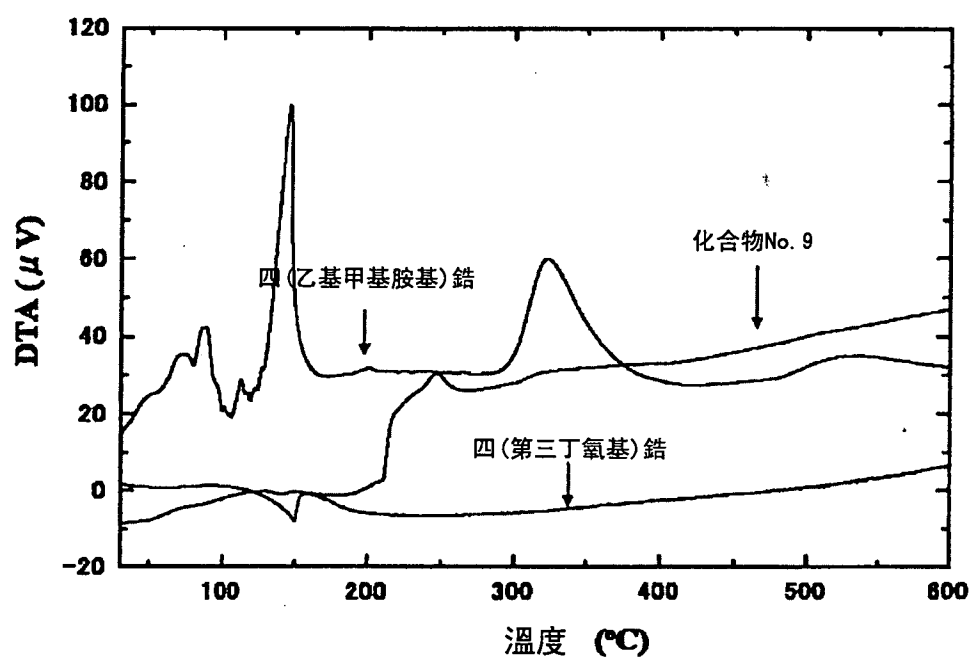


圖3

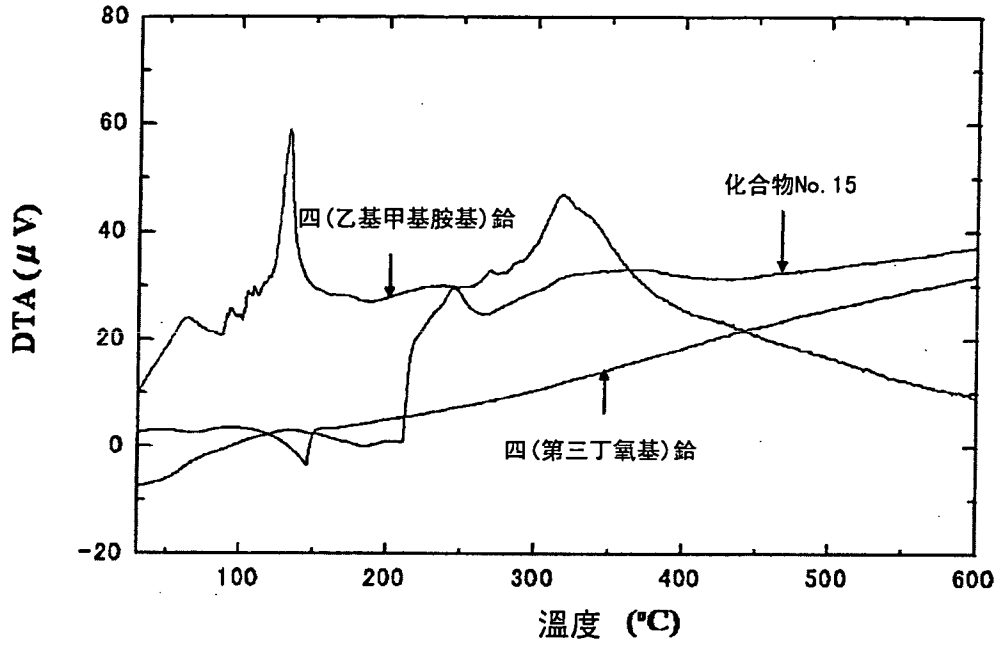


圖4

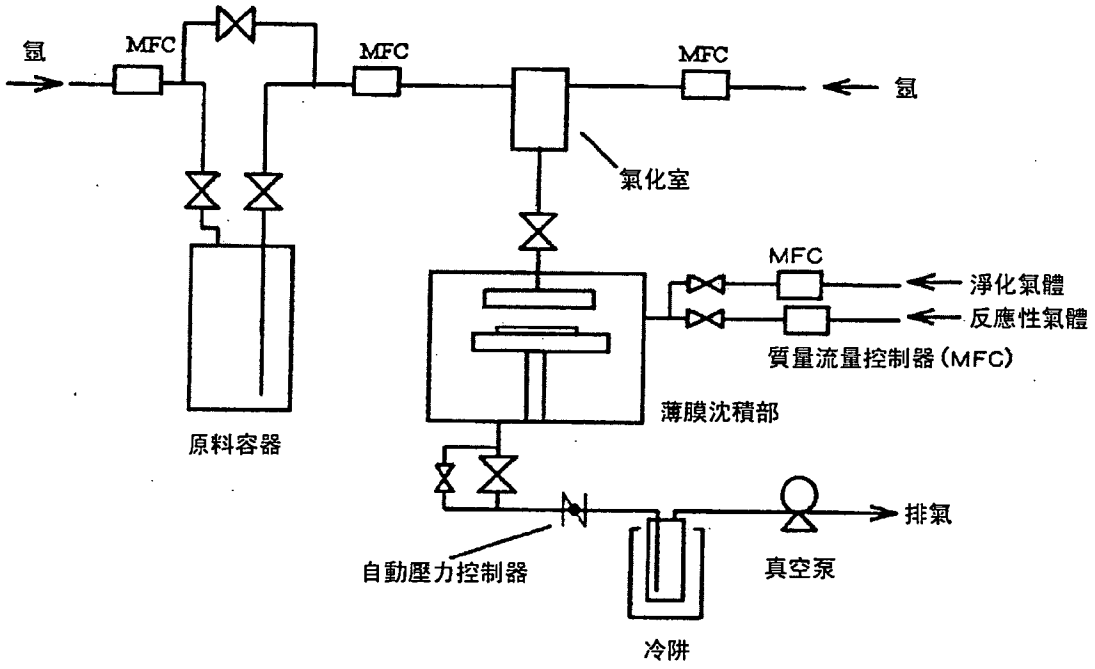


圖5