



- (21)申請案號：098104267 (22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 27 日
- (51)Int. Cl. : C23C16/18 (2006.01) H01L21/205 (2006.01)
- (30)優先權：2008/02/27 歐洲專利局 08305035.1
- (71)申請人：液態空氣喬治斯克勞帝方法研究開發股份有限公司(法國) L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE (FR)
法國
- (72)發明人：加提紐諭子 GATINEAU, SATOKO (JP)；杜薩拉特 克里斯均 DUSSARRAT, CHRISTIAN (FR)；拉巧德 克里斯多夫 LACHAUD, CHRISTOPHE (FR)；布拉斯寇 尼可拉斯 BLASCO, NICOLAS (FR)；嬭洽特 奧德莉 PINCHART, AUDREY (FR)；王自韻 WANG, ZIYUN (CN)；吉拉德 珍 馬克 GIRARD, JEAN-MARC (FR)；佐納 安卓亞斯 ZAUNER, ANDREAS (NL)
- (74)代理人：桂齊恆；閻啟泰
- (56)參考文獻：
US 2006/062917A1 WO 2007/140813A1
- 審查人員：謝孟儒
- 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 25 頁

(54)名稱

使用 A L D 方法於基板上形成含鈦層的方法

METHOD FOR FORMING A TITANIUM-CONTAINING LAYER ON A SUBSTRATE USING AN ALD PROCESS

(57)摘要

一種於基板上形成含鈦層之方法，該方法包含至少以下步驟：

a)提供包含至少一種具有下式之前驅化合物的蒸氣：式 $Ti(Me_5 Cp)(OR)_3$ (I)，其中 R 係選自由甲基、乙基、異丙基組成之群；或式 $Ti(R^1 Cp)(OR^2)_3$ (II)，其中 R^1 係選自由 H、甲基、乙基、異丙基組成之群，且 R^2 獨立地選自由甲基、乙基、異丙基或第三丁基組成之群；

b)根據原子層沉積方法，使該包含至少一種式(I)或式(II)化合物之蒸氣與該基板反應以在該基板之至少一個表面上形成含鈦錯合物層。

A method for forming a titanium-containing layer on a substrate, the method comprising at least the steps of:

a) providing a vapor comprising at least one precursor compound of the formula $Ti(Me_5 Cp)(OR)_3$ (I), wherein R is selected in the group consisting in methyl, ethyl, isopropyl; or of the formula $Ti(R^1 Cp)(OR^2)_3$ (II), wherein R^1 is selected from the group consisting in H, methyl, ethyl, isopropyl and R^2 is independently selected from the group consisting in methyl, ethyl, isopropyl or tert-butyl;

b) reacting the vapor comprising the at least one compound of formula (I) or (II) with the substrate, according to an atomic layer deposition process, to form a layer of a tantalum-containing complex on at least one surface of said substrate.

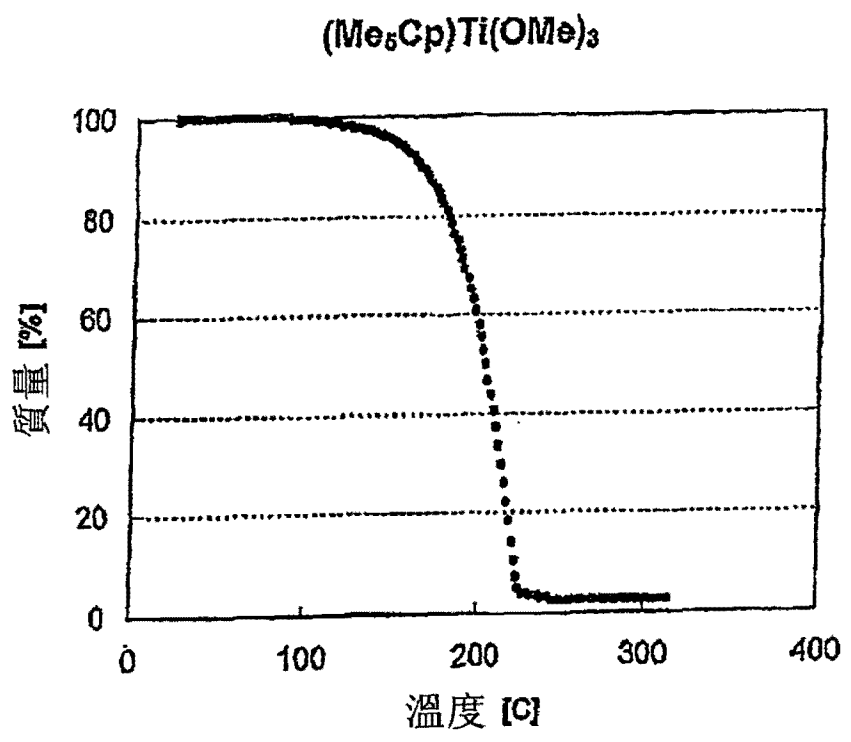


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98104267

※申請日：98.2.27

※IPC 分類：

C23C 16/18 (2006.01)

H01L 21/205 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

使用 ALD 方法於基板上形成含鈦層的方法

METHOD FOR FORMING A TITANIUM-CONTAINING
LAYER ON A SUBSTRATE USING AN ALD PROCESS

二、中文發明摘要：

一種於基板上形成含鈦層之方法，該方法包含至少以下步驟：

a) 提供包含至少一種具有下式之前驅化合物的蒸氣：
式 $Ti(Me_5Cp)(OR)_3$ (I)，其中 R 係選自由甲基、乙基、異丙基組成之群；或式 $Ti(R^1Cp)(OR^2)_3$ (II)，其中 R^1 係選自由 H、甲基、乙基、異丙基組成之群，且 R^2 獨立地選自由甲基、乙基、異丙基或第三丁基組成之群；

b) 根據原子層沉積方法，使該包含至少一種式 (I) 或式 (II) 化合物之蒸氣與該基板反應以在該基板之至少一個表面上形成含鈦錯合物層。

三、英文發明摘要：

A method for forming a titanium-containing layer on a substrate, the method comprising at least the steps of:

a) providing a vapor comprising at least one precursor compound of the formula $\text{Ti}(\text{Me}_5\text{Cp})(\text{OR})_3$ (I), wherein R is selected in the group consisting in methyl, ethyl, isopropyl; or of the formula $\text{Ti}(\text{R}^1\text{Cp})(\text{OR}^2)_3$ (II), wherein R^1 is selected from the group consisting in H, methyl, ethyl, isopropyl and R^2 is independently selected from the group consisting in methyl, ethyl, isopropyl or tert-butyl;

b) reacting the vapor comprising the at least one compound of formula (I) or (II) with the substrate, according to an atomic layer deposition process, to form a layer of a tantalum-containing complex on at least one surface of said substrate.

四、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

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用 ALD (原子層沉積) 方法於基板上形成含鈦層的方法。

【先前技術】

在後世代 (future generation) 半導體裝置之尺寸方面的新需要引起具有高介電常數之新材料的發展。在 CMOS 裝置中需要高 k 介電材料替代 SiO_2 , SiO_2 達到其 1 nm 典型厚度之物理極限。類似地, 在 DRAM 應用之金屬-絕緣體-金屬架構中需要高 k 介電質。已考慮多種金屬組合物來實現材料需求 (k、洩漏電流、結晶溫度、電荷截留) 與綜合需求 (例如, 界面上之熱穩定性或乾蝕刻之可行性)。鈦基氧化物屬於最有前景之候選者, 例如含 Ti 混合氧化物薄膜、 TiO_2 、 SrTiO_3 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 、 TiLnO_x (Ln 係選自鑰系元素及稀土元素) 及更通常 TiMO_x (M 為選自第 II 族、第 IIIa 族及第 IIIb 族或過渡金屬之元素)。

此外, 亦可考慮鈰、鋯及鈦金屬組合物用於電極及/或 Cu 擴散障壁應用, 諸如用於 MIM 電極之 TiN 、 HfN 、 ZrN 、 HfSi 、 ZrSi 、 HfSiN 、 ZrSiN 。

氣相沉積為以合理通量及可接受之純度沉積薄膜之主要工業方法。彼等技術可為 MOCVD (金屬-有機化學氣相沉積) 或 ALD (原子層沉積)。彼等方法需要金屬-有機或金屬-鹵化物前驅物。多種鈰、鋯及鈦金屬-有機化合物已視為使得能夠進行該沉積之前驅物。

諸如 HfCl_4 、 ZrCl_4 之鹵化物常用作 Hf 或 Zr 前驅物且已經廣泛描述。Triyoso 等人 [Journal of Applied Physics 97 (2005) 124107]、Kawahara 等人 [Japanese Journal of Applied Physics 43 (2004) 4129]、Caymax 等人 [Material Research Society symp proc, 第 765 卷, (2003) 47] 就藉由 ALD 來沉積 HfO_2 對 HfCl_4 進行評估。主要缺點為在沉積過程中產生諸如 HCl 或 Cl_2 之一些副產物。該等化合物可造成表面/界面粗糙度，此會對最終特性不利。視 O 來源而定，其他可能之副產物可能為危險的。此外，在高 k 氧化物的情況下，Cl 或 F 雜質對最終電學特性極為不利。

舉例而言，Kukli 等人 [Chem. Mater. 15 (2003) 1722] 及 Potter 等人 [Chem. Vap. Dep. 11 (2005) 159] 已評估烷醇鹽，諸如 $\text{Hf}(\text{OtBu})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{OtBu})_2(\text{mmp})_2$ 及 $\text{Hf}(\text{mmp})_4$ ($\text{mmp} = 1\text{-甲氧基-2-甲基-2-丙醇根 (propanolate)}$)。然而，如由 Potter 等人所提示，如烷醇鹽配體之 β -氫消除之因素可能阻礙 ALD 自限制。 $\text{Hf}(\text{OtBu})_4$ 與 $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$ 之間之直接比較 (Senzaki 等人 [J. Vac. Sc. Techn. A 22 (2004) 1175]) 展示對於後者前驅物，氧化薄膜中雜質 (C、H) 之含量低得多。

已廣泛研究烷基醯胺前驅物 ($\text{Hf}(\text{EMA})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{DMA})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{DEA})_4$)。Senzaki 等人 [J. Vac. Sc. Techn. A 22 (2004) 1175]、Kawahara 等人 [JJAP 43 (2004) 4129] 及其他研究人員研究了藉由 ALD 自 TEMAH 沉積 HfO_2 。該等烷基醯胺適合於 ALD 與 MOCVD 方法且呈現值得關注之分布特性，因

為其在室溫下為液體 (TDEAH 及 TEMAH) 且具有足夠揮發性。此外，對於有限熱收支方法，其在低溫下允許自限制性 ALD。第 IV 族烷基醯胺前驅物之缺陷為其有限的熱穩定性，且尤其鋯化合物，且因此其可能在分布期間略微分解，會在沉積期間產生粒子，可能在深溝槽沉積製程中造成不均一組成，且其不允許大的自限制性 ALD 溫度窗口 (window)，因此減少了製程窗口。詳言之， $Zr(NEtMe)_4$ 可能在分布管線中分解且在高於 $170^\circ C$ 之常見分布溫度下產生粒子。 $Hf(NEtMe)_4$ 對熱較穩定，但在高於 $300^\circ C$ 下由於熱分解而並不提供自限制性原子層沉積。

在 WO2007/055088 中，Thenappan 等人揭示胍基鈦及胍基鋯錯合物及其用於氣相沉積之應用。 $Hf(NEt_2)_2((NiPr-CNEt_2)_2)$ 作為實例給出。然而，胍基鈦及胍基鋯通常為具有極有限揮發性之固體。如 WO2007/055088 熱重量分析中所例示，不可能在無熱分解及後續粒子產生之風險的情況下在氣相中獲得 $Hf(NEt_2)_2((NiPr-CNEt_2)_2)$ 。

Lehn 等人 [CVD 12 (2006) 280] 介紹了新的肆(三甲基胍基)鋯及肆(三甲基胍基)鈦 $Zr(NMeNMe_2)_4$ 及其用於低溫 CVD 之用途。該等例示性化合物具有可接受之揮發性 (據報導在 0.06 托、 $90^\circ C$ 下昇華)，但呈現在室溫下為固體之缺點。

Carta 等人 (Electrochem Soc Proceedings, 260, 2005-09, 2005) 介紹了一種新的 Zr 及 Hf 化合物家族作為鈦烷基醯胺及鋯烷基醯胺：雙(環戊二烯基)雙二甲基鈦、雙環戊二烯

基雙二甲基鋁之替代物。其允許具有至多 400°C 之 ALD 窗口之有效 ALD，且允許在最佳條件下使用 H₂O 作為共反應物達成小於 0.2% C 之薄膜。然而，HfCp₂Me₂ 及 ZrCp₂Me₂ 在室溫下均為固體。HfCp₂Me₂ 之熔點為 57.5°C。此阻礙 IC 製造者以使用非定位容器填充且造成便利與處理問題的工業方式使用該等前驅物。近年來，Heys 等人已在 WO2006/131751 A1 中提出液體二環戊二烯基衍生物。然而，其仍呈現有限揮發性之缺點，且亦呈現可能限制所達成之生長速率的較大位阻。

Heys 等人在 WO2006/131751A1 中已介紹了雙(環戊二烯基)雙(烷醇)鈰及雙(環戊二烯基)雙(烷醇)鋁家族。然而，HfCp₂(OMe)₂ 及 HfCp₂(OMe)₂ 具有為固體之主要缺陷。其所呈現之缺點在於熱不穩定性。熱重量分析展示在 310°C 下氣化結束時存在 20% 之殘餘物。對於以工業方式使用，第二缺陷為其之固體狀態。

使得能夠在高縱橫比結構中以合理通量沉積高度均一且保形 (conformal) 之薄膜的主要工業選擇為諸如 MOCVD (金屬-有機化學氣相沉積) 或 ALD (原子層沉積) 之技術。

然而，由 MOCVD 沉積之薄膜需要高熱收支且通常遵循由 Volmer-Weber 模型所描述之 3D 生長機制。薄膜藉由叢集成核法生長，且該等技術亦導致不足的階梯覆蓋率 (step coverage)。

典型 ALD 方法 (例如如 RITALA M., Atomic Layer Deposition, Handbook of thin films materials 中所述) 包括

藉由脈衝引導於基板上，藉由惰性氣體淨化分離之氣體反應物。在 MOCVD 中，氣體反應物同時注入且藉由熱自分解反應，而在 ALD 中，配位體之損耗藉由與基板上之表面基團反應而被熱誘導。在某一溫度範圍內，表面反應具有自限制性，此允許沉積高度均一且保形之薄膜。前驅物必須具有揮發性且足夠穩定以易於轉移至反應室而不會分解。此外，其必須與表面之化學基團具有足夠的反應性以確保合理之生長速率。

然而，常見第 IV 族或第 V 族 (Ti、V、Nb、Ta) 基金屬-有機前驅物並不適合於在無電漿技術輔助熱 ALD 方法的情況下沉積。

根據本發明，令人驚訝地，似乎在將原子層沉積技術應用於可能首先提出用於化學氣相沉積之分子時使得可獲得極佳 TiO_2 薄膜且解決以上所列舉之困難。

此外，藉由 MOCVD 在 600°C 下使用該等金屬-有機前驅物可能不適合於沉積高度均一、保形之薄膜。該沉積將在高縱橫比結構中產生過量碳污染及不良階梯覆蓋率。

然而，根據現有技術，就所關注之生長速率而言，MOCVD 方法為最佳解決方案，故從未執行其他方法。

【發明內容】

根據第一具體實例，本發明係關於一種於基板上形成含鈦層之方法，該方法包含至少以下步驟：

a) 提供包含至少一種具有下式之前驅化合物的蒸氣：
式 $\text{Ti}(\text{Me}_5\text{Cp})(\text{OR})_3$ (I)，其中 R 係選自由甲基、乙基、異

丙基組成之群；或式 $Ti(R^1Cp)(OR^2)_3$ (II)，其中 R^1 係選自由 H、甲基、乙基、異丙基組成之群，且 R^2 獨立地選自由甲基、乙基、異丙基或第三丁基組成之群；

b) 根據原子層沉積方法，使該包含至少一種式 (I) 或式 (II) 化合物之蒸氣與該基板反應以在該基板之至少一個表面上形成含鈦錯合物層。

此外，本發明之其他具體實例為：

-另外包含以下步驟之本發明之方法：

c) 使該在步驟 b) 中獲得之成型錯合物與選自另一金屬源、還原反應物及/或氮化反應物及/或氧化反應物之試劑反應。

-步驟 a) 中所提供之該蒸氣另外包含一或多種金屬 (M')-有機前驅物以產生含鈦及 M' 之薄膜的方法。 M' 獨立地選自第 II 族、第 III-A 族、第 III-B 族中之任何其他元素、硫 (S)、過渡金屬、鑰系元素或稀土金屬。

-另外包含提供至少一種反應氣體的方法，其中該至少一種反應氣體係選自由以下氣體組成之群：氫氣、硫化氫、硒化氫、碲化氫、一氧化碳、氨、有機胺、矽烷、二矽烷、高級矽烷、矽烷基胺、二硼烷、胼、甲基胼、氯矽烷及氯聚矽烷、金屬烷基化合物、膦、膷、三烷基硼、氧氣、臭氧、水、過氧化氫、氧化亞氮、一氧化氮、二氧化氮、醇、包含該等物質之片段的電漿及其組合，較佳為臭氧或水。

-式 (I) 或式 (II) 之鈦前驅物係選自由以下各物組成之群的方法：

Ti(MeCp)(OEt)₃、Ti(MeCp)(OiPr)₃、Ti(MeCp)(OtBu)₃、
 Ti(EtCp)(OEt)₃、Ti(EtCp)(OiPr)₃、Ti(EtCp)(OtBu)₃、
 Ti(Cp)(OEt)₃、Ti(Cp)(OiPr)₃、Ti(Cp)(OtBu)₃、
 Ti(Me₅Cp)(OMe)₃、Ti(MeCp)(OMe)₃、Ti(MeCp)(OEt)₃、
 Ti(MeCp)(OiPr)₃、Ti(MeCp)(OtBu)₃、Ti(EtCp)(OMe)₃、
 Ti(EtCp)(OEt)₃、Ti(EtCp)(OiPr)₃、Ti(EtCp)(OtBu)₃、
 Ti(Cp)(OMe)₃、Ti(Cp)(OEt)₃、Ti(Cp)(OiPr)₃、Ti(Cp)(OtBu)₃、
 Ti(iPrCp)(OMe)₃、Ti(iPrCp)(OEt)₃、Ti(iPrCp)(OiPr)₃、
 Ti(iPrCp)(OtBu)₃，較佳為 Ti(Me₅Cp)(OMe)₃。

-基板之溫度為 25°C 至 600°C，較佳 380°C 至 425°C，且
 容納基板之原子層沉積室具有 0.133 Pa 至 133 kPa，較佳低
 於 27 kPa 之壓力的方法。

-另外包含以選自由氫氣、氮氣、氬氣、氫氣及其混合
 物組成之群之惰性氣體自該基板淨化包含至少一種式 (I)
 化合物之過量蒸氣之步驟之方法。

-製造半導體結構之方法，其包含在本發明中所定義之
 方法之步驟，其中基板為半導體基板。

使用由以下通式 Ti(Me₅Cp)(OR)₃ 描述之金屬-有機前
 驅物作為材料源來沉積含鈦薄膜之新技術。

鈦源氣化係藉由將載氣引入含有該金屬源之經加熱容
 器中實現。較佳地，將容器在使得可在足夠蒸氣壓下獲得
 該金屬源的溫度下加熱。載氣可選自 Ar、He、H₂、N₂ 或其
 混合物。可將該鈦源在容器中與溶劑混合或與另一金屬源
 混合或與其混合物混合。舉例而言，可將容器在 25°C-300°C

之範圍內、較佳低於 150°C 之溫度下加熱。熟習此項技術者認為容器之溫度可經調節以控制經氣化前驅物之量。為控制容器中之蒸發程度，可改變容器中之壓力。藉由降低容器中之壓力，可增加鈦源之氣化程度。容器中之壓力可（例如）在 0.133 Pa 至 133 kPa 之範圍內變化，較佳低於 27 kPa。

亦可將該鈦源以液態形式饋入氣化器中，在該氣化器中將其氣化。可將該金屬源與溶劑混合。可將該鈦源與另一金屬源混合。可將金屬源之該混合物與溶劑或溶劑之混合物混合。可將該鈦源與穩定劑混合。該溶劑可選自由以下各物組成之群：烷烴，諸如己烷、庚烷、辛烷；芳族溶劑，諸如苯、甲苯、1,3,5-三甲苯、二甲苯；含矽溶劑，諸如六甲基二矽氧烷、六甲基二矽氮烷、四甲基矽烷；含硫溶劑，諸如二甲亞碲；含氧溶劑，諸如四氫呋喃、二噁烷。

隨後將該經氣化之鈦源引入反應室中，在該反應室中使其與基板之表面接觸。可將基板加熱至足夠溫度以獲得具有生長速率且具有所需物理狀態及組成的所需薄膜。典型溫度在 150°C 至 600°C 範圍內。溫度較佳低於或等於 450°C。該方法可由電漿技術輔助。使用電漿技術使得可電離前驅物蒸氣及/或所用反應物以形成基團，且由此改良該經氣化金屬源之反應性及/或該方法中所用之其他氣體物質之反應性。

本發明之方法為一種由或不由電漿技術輔助用於在基板之表面上沉積含鈦薄膜之方法，其包含至少以下步驟：將基板之表面暴露於由以下通式 (I) 或 (II) 描述之鈦前

驅物及選自還原反應物、氧化反應物及/或氯化反應物之試劑以在表面上產生含鈦薄膜。試劑之實例可選自以下清單： H_2 、 N_2H_2 、甲基胼、 NH_3 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、TSA、 Si_2Cl_6 或任何氯矽烷或氯聚矽烷、三甲基鋁、 $ZnEt_2$ 或任何金屬烷基化合物、 BH_3 、 B_2H_6 、 PH_3 、 AsH_3 、三甲基硼、三乙基硼、CO、單胺、二胺、其混合物或包含該等物質之片段的電漿。氧化劑之實例可選自以下清單： O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、NO、 NO_2 、 N_2O 、 CH_3OH 或任何醇、其混合物或包含該等物質之片段的電漿。或者，氧化物可為含有金屬-氧鍵之金屬有機化合物。

本發明之沉積方法由於允許使用較低溫度及產生較高品質之薄膜而對已知方法進行改良。

此外，熱穩定性得以改良：ALD 方法將具有較高溫度。

另一優點為使用本發明之方法生長速率達到優良水準： 0.6 埃·循環⁻¹ ($Angstrom \cdot cycle^{-1}$)。

在一具體實例中，本發明之方法在於替代地將通式 (I) 或 (II) 所述之鈦-有機前驅物與試劑一起引入反應室中。在取決於前驅物熱穩定性及物理特性之溫度範圍內，該鈦-有機前驅物以自限制性方式與所選（但不限於）基板之表面上所存在的化學鍵反應。較佳地，將未沉積之鈦-有機前驅物分子自反應室移除。所引入之試劑亦以自限制性方式反應。

在基板表面上存在之所有錯合物均與試劑反應之後，藉由淨化氣體自反應室移除物質。淨化氣體可（例如）選

自 N_2 、Ar、He、 H_2 、其混合物。淨化氣體可另外含有不改變表面之化學反應性之其他氣體物質。或者，可藉由真空實現淨化。該方法可視需要重複多次以達到所需薄膜厚度。試劑選自還原反應物、氯化反應物、氧化反應物或其混合物。試劑之實例可選自以下清單： H_2 、 N_2H_2 、甲基胂、 NH_3 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、TSA、 Si_2Cl_6 或任何氯矽烷或氯聚矽烷、三甲基鋁、 $ZnEt_2$ 或任何金屬烷基化合物、 BH_3 、 B_2H_6 、 PH_3 、 AsH_3 、三甲基硼、三乙基硼、CO、單胺、二胺、其混合物或包含該等物質之片段的電漿。氧化反應物之實例可選自以下清單： O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、NO、 NO_2 、 N_2O 、 CH_3OH 或任何醇、其混合物或包含該等物質之片段的電漿，較佳為包含 H_2 、 NH_3 或 O_2 之電漿。或者，氧化物質可為含有金屬-氧鍵之金屬有機化合物。

在一具體實例中，本發明之方法在於替代地首先將通式 (I) 或 (II) 所述之鈦-有機前驅物引入反應室中且其次將試劑或另一金屬源引入反應室中。該另一金屬源獨立地選自第 II 族、第 III-A 族、第 III-B 族中之任何其他元素、硫 (S)、過渡金屬、鑼系元素或稀土金屬。在取決於前驅物熱穩定性及物理特性之溫度範圍內，該金屬-有機前驅物以自限制性方式與基板之表面上所存在的化學鍵反應。較佳地，將未沉積之金屬-有機前驅物分子自反應室移除。所引入之試劑亦以自限制性方式反應。

在本發明之另一具體實例中，將該金屬源以液態形式饋入氣化器中，在該氣化器中將其氣化。可將該金屬源與

另一金屬源混合。可將金屬源之該混合物與溶劑或溶劑之混合物混合。可將該金屬源與穩定劑混合。該溶劑可選自（例如）由辛烷、己烷、戊烷、四甲基矽烷組成之群。

將該經氣化之金屬源引入反應室中，在該反應室中使其與基板接觸。基板可選自由含 Si、SiO₂、SiN、SiON、W 之薄膜及含其他金屬之薄膜組成之群。可將基板加熱至足夠溫度以獲得具有足夠生長速率且具有所需物理狀態及組成的所需薄膜。典型溫度在 150°C 至 600°C 範圍內。溫度較佳低於或等於 450°C。反應室中之壓力經控制以獲得具有足夠生長速率之所需含金屬薄膜。典型壓力在 1 毫托（ 133×10^{-3} ）水準至 100 托（ 133×10^2 Pa）或 100 托以上之範圍內。

在本發明之一具體實例中，將該金屬源在引入反應室之前與反應物質混合。

在本發明之目標金屬基薄膜含有氧（諸如金屬氧化物或金屬氧基氮化物）的一具體實例中，該反應物質包括選自（但不限於）氧氣（O₂）、氧基（例如 O 或 OH）（例如由遠程電漿產生）、臭氧（O₃）、NO、N₂O、NO₂、水份（H₂O）及 H₂O₂ 之氧源。

在本發明之目標金屬基薄膜含有氮（諸如金屬氮化物或金屬碳氮化物）的一具體實例中，該反應物質包括選自（但不限於）氮氣（N₂）、氮、肼及烷基衍生物、含 N 基團（例如 N、NH、NH₂）、NO、N₂O、NO₂、胺之氮源。

在本發明之目標金屬基薄膜含有碳（諸如金屬碳化物

或金屬碳氮化物) 的一具體實例中，該反應物質包括選自 (但不限於) 甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯、丙烯、第三丁烯、異丁烯、 CCl_4 之碳源。

在本發明之目標金屬基薄膜含有矽 (諸如金屬矽化物、矽氮化物、矽酸鹽、矽碳氮化物) 的一具體實例中，該反應物質包括選自 (但不限於) 以下各物之矽源： SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、TriDMAS、BDMAS、BDEAS、TDEAS、TDMAS、TEMAS、 $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ 、 $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ 、三矽烷基胺、二矽氧烷、三矽烷基胺、二矽烷、三矽烷、烷氧基矽烷 $\text{SiH}_x(\text{OR}^3)_{4-x}$ 、矽烷醇 $\text{Si}(\text{OH})_x(\text{OR}^3)_{4-x}$ ；較佳 $\text{Si}(\text{OH})(\text{OR}^3)_3$ ；更佳 $\text{Si}(\text{OH})(\text{OtBu})_3$ 、胺基矽烷 $\text{SiH}_x(\text{NR}^3\text{R}^4)_{4-x}$ (其中 x 包含在 0 與 4 之間； R^3 及 R^4 獨立地為 H 或 C_1 - C_6 碳鏈，無論為直鏈、支鏈或環狀)；較佳 TriDMAS $\text{SiH}(\text{NMe}_2)_3$ 、BTBAS $\text{SiH}_2(\text{NHtBu})_2$ 、BDEAS $\text{SiH}_2(\text{NEt}_2)_2$ 及其混合物。目標薄膜或者可含有鍍。上述含 Si 源可替換為含 Ge 源。

將該第一金屬源、可能之該第二金屬源及反應物質依次引入反應室中 (原子層沉積)。反應器壓力經選擇介於 1 毫托 (133×10^{-3}) 至 100 托 (133×10^2 Pa) 之範圍內。反應器壓力較佳包含在 1 與 10 托 (1330 Pa) 之間。將淨化氣體在金屬源脈衝與反應物質脈衝之間引入。淨化氣體可選自由 N_2 、Ar、He 組成之群。金屬源、淨化氣體及反應物質脈衝持續時間包含在 0.1 s 與 100 s 之間。脈衝持續時間較佳包含在 0.5 s 與 10 s 之間。

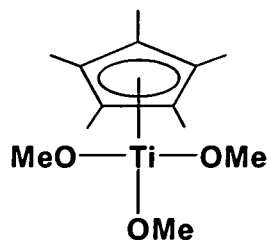
在本發明之一具體實例中，第二金屬源為銻系元素及

稀土金屬 (Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd...) 源，且選自 (但不限於) 由以下各物組成之群：稀土二酮鹽 $\text{Ln}(-\text{O}-\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2)-\text{C}(\text{R}^3)-\text{O}-)(-\text{O}-\text{C}(\text{R}^4)-\text{C}(\text{R}^5)-\text{C}(\text{R}^6)-\text{O}-)(-\text{O}-\text{C}(\text{R}^7)-\text{C}(\text{R}^8)-\text{C}(\text{R}^9)-\text{O}-)$ (其中各 R^i 獨立地為 H 或 C_1-C_6 碳鏈，無論為直鏈、支鏈或環狀)、環戊二烯基化合物 $\text{Ln}(\text{R}^1\text{Cp})(\text{R}^2\text{Cp})(\text{R}^3\text{Cp})$ (其中各 R^i 獨立地為 H 或 C_1-C_6 碳鏈，無論為直鏈、支鏈或環狀)、 $\text{Ln}(\text{NR}^1\text{R}^2)(\text{NR}^3\text{R}^4)(\text{NR}^5\text{R}^6)$ 及其混合物。或者，另一金屬源可為鋁源且選自 (但不限於) 由以下各物組成之群：三甲基鋁、氫化二甲基鋁、烷氧基鋁烷 $\text{AlR}^i_x(\text{OR}')_{3-x}$ (其中 x 包含在 0 與 2 之間； R^1 及 R^2 獨立地為 H 或 C_1-C_6 碳鏈，無論為直鏈、支鏈或環狀)；較佳 $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{OR}'$ ，最佳 $\text{AlMe}_2(\text{OiPr})$ 、醯胺基鋁烷 $\text{AlR}^i_x(\text{NR}'\text{R}'')_{3-x}$ (其中 x 包含在 0 與 2 之間； R^1 及 R^2 獨立地為 H 或 C_1-C_6 碳鏈，無論為直鏈、支鏈或環狀) 及其混合物。或者另一金屬源可為鎢或鉬源。另一金屬源可為諸如 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_4$ 之鈦源或其他含烷醇鹽金屬源、 $\text{M}(\text{NR}^1\text{R}^2)_4$ 或含有該等物質之加合物。或者第二金屬源可為選自 (但不限於) 以下各物之二價金屬源 (較佳 Sr、Ba、Mg、Ca 及 Zn)：金屬 β -二酮鹽、環戊二烯基化合物或含有該等物質之加合物。

【實施方式】

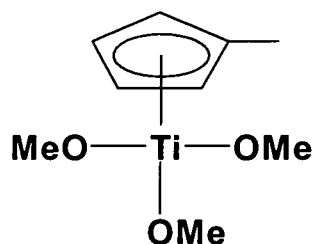
實施例

五甲基環戊二烯基三甲氧基鈦 $\text{Ti}(\text{Me}_5\text{Cp})(\text{OMe})_3$ 之合成：



進行合成。獲得黃色液體。藉由 NMR 分析經純化之化合物。一部分藉由 TGA 分析。在 205°C 下 50% 之物質蒸發且在 230°C 下分子全部蒸發，其中具有可忽略量之殘餘物（參看圖 1）。其展示，直至完全蒸發溫度分子具有極佳穩定性，且與 $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ 相比該分子具有高得多的揮發性。

甲基環戊二烯基三甲氧基鈦 $\text{Ti}(\text{MeCp})(\text{OMe})_3$ 之合成：



進行合成。獲得淡黃色液體。藉由 NMR 分析經純化之化合物。一部分藉由 TGA 分析。在 196°C 下 50% 之物質蒸發且在 218°C 下分子全部蒸發，其中具有可忽略量之殘餘物（參看圖 2）。其展示，直至完全蒸發溫度分子具有極佳穩定性，且與 $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ 相比該分子具有高得多的揮發性。

使用該鈦前驅物在高於 400°C 之溫度下進行 TiO_2 沉積，展示與 $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ 相比 $\text{Ti}(\text{MeCp})(\text{OMe})_3$ 具有較高穩定性。

使用該鈦前驅物及 $\text{Sr}(\text{iPr}_3\text{Cp})_2$ 、 THF_x 在高於 400°C 下進行 SrTiO_3 沉積，產生化學計量薄膜。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示合成之甲基環戊二烯基三甲氧基鈦 $\text{Ti}(\text{MeCp})(\text{OMe})_3$ 經 TGA 的分析，其中 50% 的物質於 205°C 下蒸發且在 230°C 下分子全部蒸發，其中具有可忽略量之殘餘物。

圖 2 顯示合成之甲基環戊二烯基三甲氧基鈦 $\text{Ti}(\text{MeCp})(\text{OMe})_3$ 經 TGA 的分析，其中 50% 的物質於 196°C 下蒸發且在 218°C 下分子全部蒸發，其中具有可忽略量之殘餘物。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種於基板上形成含鈦層之方法，該方法包含至少以下步驟：

a) 提供包含至少一種具有以下各式之前驅化合物的蒸氣：式 $Ti(Me_5Cp)(OR)_3$ (I)，其中 R 係選自由甲基、乙基、異丙基組成之群；或式 $Ti(R^1Cp)(OR^2)_3$ (II)，其中 R^1 係選自由 H、甲基、乙基、異丙基組成之群，且 R^2 獨立地選自由甲基、乙基、異丙基或第三丁基組成之群；

b) 根據原子層沉積方法，使包含該至少一種式 (I) 或式 (II) 化合物之蒸氣與該基板反應以在該基板之至少一個表面上形成含鈦錯合物層，

其中該基板之溫度為 $380^\circ C$ 至 $425^\circ C$ ，且其中容納該基板之原子層沉積室具有 $0.133 Pa$ 至 $133 kPa$ 之壓力。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其另外包含以下步驟：

c) 使在步驟 b) 中獲得之該成型錯合物與選自另一金屬源、還原反應物及/或氮化反應物及/或氧化反應物之試劑反應。

3. 如申請專利範圍第 1 項至第 2 項中任一項之方法，其中各 R 彼此不同。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 2 項中任一項之方法，其中步驟 a) 中所提供之該蒸氣另外包含一或多種金屬 (M') 有機前驅物以產生含有鈦及 M' 之薄膜。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 2 項中任一項之方法，其

另外包含提供至少一種反應氣體，其中該至少一種反應氣體係選自由以下氣體組成之群：氫氣、硫化氫、硒化氫、碲化氫、一氧化碳、氨、有機胺、矽烷、二矽烷、高級矽烷、矽烷基胺、二硼烷、胼、甲基胼、氯矽烷及氯聚矽烷、金屬烷基化合物、膦、磷、三烷基硼、氧氣、臭氧、水、過氧化氫、氧化亞氮、一氧化氮、二氧化氮、醇、包含該等物質之片段的電漿及其組合。

6.如申請專利範圍第5項之方法，其中該至少一種反應氣體係臭氧或水。

7.如申請專利範圍第1項至第2項中任一項之方法，其中該鈦前驅物係選自由以下各物組成之群：

$Ti(MeCp)(OEt)_3$ 、 $Ti(MeCp)(OiPr)_3$ 、 $Ti(MeCp)(OtBu)_3$ 、
 $Ti(EtCp)(OEt)_3$ 、 $Ti(EtCp)(OiPr)_3$ 、 $Ti(EtCp)(OtBu)_3$ 、
 $Ti(Cp)(OEt)_3$ 、 $Ti(Cp)(OiPr)_3$ 、 $Ti(Cp)(OtBu)_3$ 、
 $Ti(Me_5Cp)(OMe)_3$ 、 $Ti(MeCp)(OMe)_3$ 、 $Ti(MeCp)(OEt)_3$ 、
 $Ti(MeCp)(OiPr)_3$ 、 $Ti(MeCp)(OtBu)_3$ 、 $Ti(EtCp)(OMe)_3$ 、
 $Ti(EtCp)(OEt)_3$ 、 $Ti(EtCp)(OiPr)_3$ 、 $Ti(EtCp)(OtBu)_3$ 、
 $Ti(Cp)(OMe)_3$ 、 $Ti(Cp)(OEt)_3$ 、 $Ti(Cp)(OiPr)_3$ 、 $Ti(Cp)(OtBu)_3$ 、
 $Ti(iPrCp)(OMe)_3$ 、 $Ti(iPrCp)(OEt)_3$ 、 $Ti(iPrCp)(OiPr)_3$ 、
 $Ti(iPrCp)(OtBu)_3$ 。

8.如申請專利範圍第1項至第2項中任一項之方法，其中容納該基板之原子層沉積室具有0.133 Pa至27 kPa之壓力。

9.如申請專利範圍第1項至第2項中任一項之方法，其

另外包含以下步驟：以選自由氫氣、氮氣、氬氣、氫氣及其混合物組成之惰性氣體自該基板淨化包含該至少一種式(I)化合物之過量蒸氣。

10.一種製造半導體結構之方法，其包含如申請專利範圍第1項至第9項中任一項之方法之步驟，其中該基板為半導體基板。

八、圖式：

(如次頁)

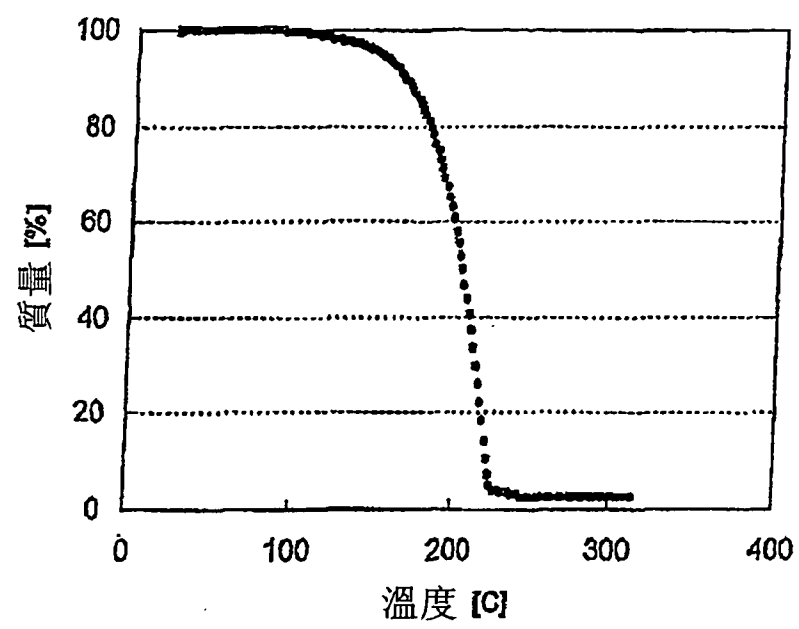


圖1

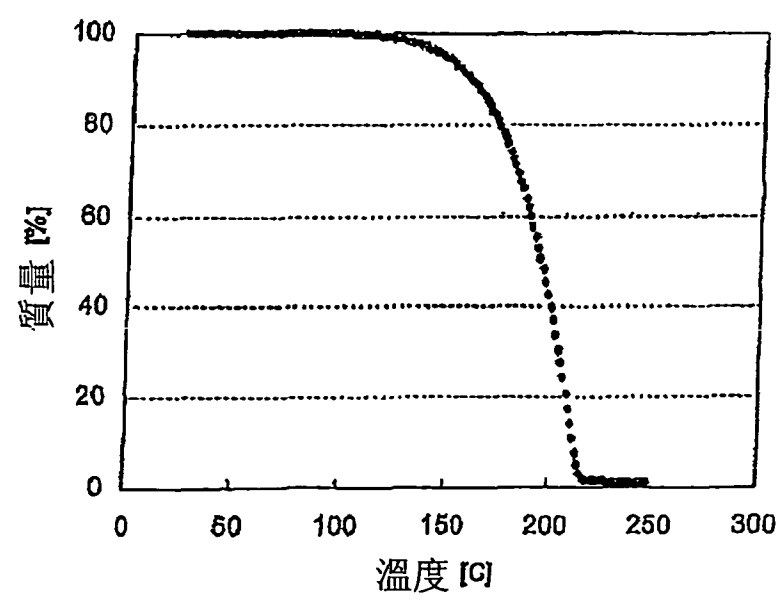


圖2