



(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 I656232 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：104125769 (22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 07 日

(51)Int. Cl. : C23C16/40 (2006.01) H01L21/285 (2006.01)

(30)優先權：2014/08/14 美國 62/037,469

(71)申請人：法商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：蘭薩洛 馬特拉斯 克雷門 LANSALOT-MATRAS, CLEMENT (FR)；賴弗利格 朱利安 LIEFFRIG, JULIEN (FR)；杜薩拉特 克里斯均 DUSSARRAT, CHRISTIAN (FR)；寇拉斯 安東尼 COLAS, ANTOINE (FR)；金 鐘珉 KIM, JONG MIN (CA)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 103562434A

David M. Berg et al, "Tetrakis(dimethylamido) Complexes of Oxotungsten(VI) and (Phenylimido)tungsten(VI)", Inorganic Chemistry, Vol.26, No.18, 1987, page 2959 to 2962.

審查人員：黃怡菱

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：3 共 51 頁

(54)名稱

鉬組成物及其用於形成氧化鉬膜之用途

MOLYBDENUM COMPOSITIONS AND THEIR USE TO FORM MOLYBDENUM OXIDE FILMS

(57)摘要

本發明揭示鉬成膜組成物，其包含選自由以下組成之群的含有鉬之前驅物： $M(=O)_2(OR)_2$  式 I， $M(=O)(NR_2)_4$  式 II， $M(=O)_2(NR_2)_2$  式 III， $M(=NR)_2(OR)_2$  式 IV，及  $M(=O)(OR)_4$  式 V，其中 M 為 Mo 且各 R 獨立地為 H、C1 至 C6 烷基或  $SiR'_3$ ，其中 R' 為 H 或 C1 至 C6 烷基。本發明亦揭示合成所揭示之組成物及使用所揭示之組成物經由氣相沈積製程在基板上沈積含有鉬之膜的方法。

Disclosed are Molybdenum film forming compositions comprising Molybdenum-containing precursors selected from the group consisting of:  $M(=O)_2(OR)_2$  Formula I,  $M(=O)(NR_2)_4$  Formula II,  $M(=O)_2(NR_2)_2$  Formula III,  $M(=NR)_2(OR)_2$  Formula IV, and  $M(=O)(OR)_4$  Formula V, wherein M is Mo and each R is independently H, a C1 to C6 alkyl group, or  $SiR'_3$ , wherein R' is H or a C1 to C6 alkyl group. Also disclosed are methods of synthesizing and using the disclosed compositions to deposit Molybdenum-containing films on substrates via vapor deposition processes.

指定代表圖：

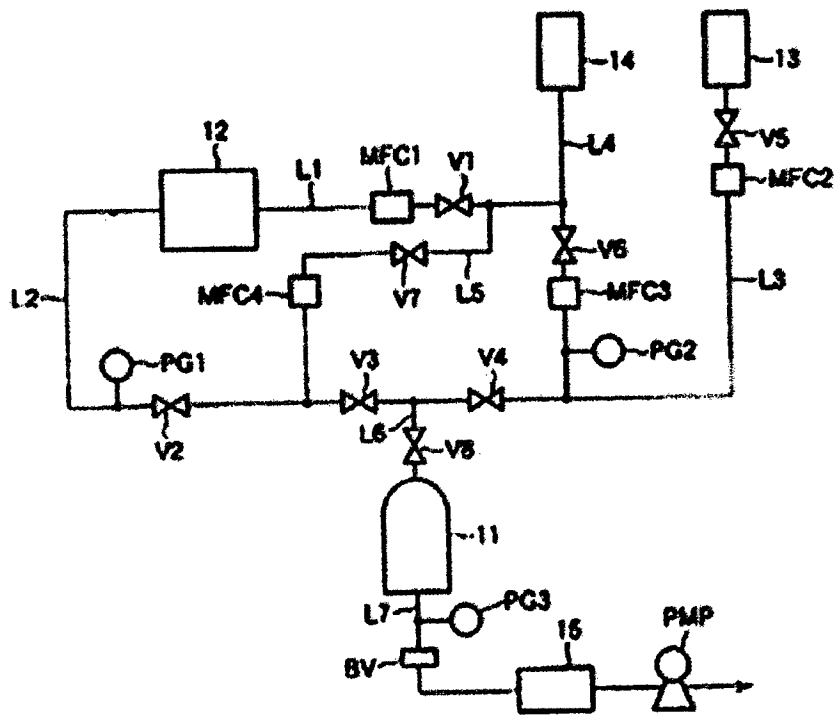


圖 1

符號簡單說明：

- 11 . . . 反應器
- 12 . . . 饋入源
- 13 . . . 饋入源
- 14 . . . 饋入源
- 15 . . . 冷阱
- BV . . . 蝶形閥
- L1 . . . 線
- L2 . . . 線
- L3 . . . 線
- L4 . . . 線
- L5 . . . 線
- L6 . . . 線
- L7 . . . 線
- MFC1 . . . 質量流量控制器
- MFC2 . . . 質量流量控制器
- MFC3 . . . 質量流量控制器
- MFC4 . . . 質量流量控制器
- PG1 . . . 壓力計
- PG2 . . . 壓力計
- PG3 . . . 壓力計
- PMP . . . 泵
- V1 . . . 截流閥
- V2 . . . 截流閥
- V3 . . . 截流閥
- V4 . . . 截流閥
- V5 . . . 截流閥
- V6 . . . 截流閥
- V7 . . . 截流閥
- V8 . . . 截流閥

【0009】 JP07-292079 揭示具有式  $M(Y)(OR^2)_x(R^3)_y(X)_zL_s$  之複分解催化劑前驅物，其中 M 為 Mo 或 W；Y 為=O 或=NR<sup>1</sup>；R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 為烷基、環烷基、環烯基、多環烷基、多環烯基、鹵烷基、鹵芳烷基、(不)經取代芳烷基、含有 Si 之芳基；X=鹵素；L=路易斯鹼(L=Lewis base)；s=0 或 1；x+y+z=4；且 y≥1。催化劑前驅物自  $M(Y)(OR^2)_4$  合成，諸如  $W(=O)(OCH_2tBu)_4$ 。

【0010】 Chisholm 等人揭示鉬氧代醇鹽之製備及特性化。Inorganic Chemistry (1984)23(8) 1021-37。

【0011】 Kinestral Technologies 公司之 WO2014/143410 揭示包含含有鋰、鎳及選自 Mo、W 及其組合之第 6 族金屬的陽極電色層之多層電色結構。摘要段落 0107 揭示用於第 6 族金屬之來源(起始)物質可為  $(RO)_4MO$ 。

【0012】 David Baxter 等人 Chemical Communications (1996), (10), 1129-1130 描述使用不同鎢(VI)氧代醇鹽及鎢(VI)氧代醇鹽 β 二酮酸鹽錯合物作為揮發性前驅物用於氧化鎢電色膜之低壓 CVD。然而，歸因於相對大量的合成步驟，分子可為固體，難以有效純化或製備成本高。

【0013】 Sustainable Technologies Australia 有限公司之 W099/23865 揭示自  $WOCl_4$ 、乙醇及氨合成鎢(VI)氧代四醇鹽  $[WO(OR)_4]$  以產生含有鎢之不溶化合物。W099/23865 揭示可添加過量氨以溶解沈澱的鎢化合物，但獲得之最終氧化鎢不適合作為用於電色應用之膜。

【0014】 M. Basato 等人 Chemical Vapor Deposition (2001), 7(5), 219-224 亦描述使用與 H<sub>2</sub>O 組合之  $W(=O)(OtBu)_4$  (藉由自動蒸發) 在 100-150°C 下形成  $WO_3$  物質。

【0015】 J.M. Bell 等人描述使用  $W(=O)(OnBu)_4$  製備用於電色裝置之

氧化鎢膜 (Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001,68,239)。

【0016】 Dmitry V. Peryshkov 及 Richard R. Schrock 描述自  $W(=O)Cl_4$  及  $Li(OtBu)$  製備  $W(=O)(OtBu)_4$ 。Organometallics 2012, 31, 7278-7286。

【0017】 Parkin 等人在 Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications 第 10 章中揭示玻璃上功能性塗層之 CVD。部分 10.4.3 揭示已研究數種鎢醇鹽、氧代醇鹽及芳基氧化物，諸如  $WO(OR)_4$ ，其中  $R=Me$ 、 $Et$ 、 $iPr$  及  $Bu$ 。Parkin 等人注意到此等前驅物提供單一來源前驅物，無需第二氧前驅物。Parkin 等人注意到此等前驅物具有低揮發性。

【0018】 US 7,560,581 B2 揭示使用雙烷基亞胺基雙二烷胺基鎢前驅物用於以具有或不具有電漿之 ALD 模式產生氮化鎢用於銅阻擋擴散應用。

【0019】 Miikkulainen 等人揭示使用  $Mo(NR)_2(NR')_2$  前驅物之 ALD 沈積。Chem Mater. (2007), 19, 263-269; Chem. Vap. Deposition (2008) 14, 71-77。  
Chiu 等人揭示使用  $Mo(NtBu)_2(NHtBu)_2$  之 MoN 之 CVD 沈積。J. Mat. Res. 9 (7), 1994,1622-1624。

【0020】 仍需要開發適用於在高溫下控制厚度及組成之氣相薄膜沈積的新穎、液態或低熔點 ( $<50^\circ C$ )、高度熱穩定之第 6 族前驅物分子。

### 符號及命名法

【0021】 在以下說明書及申請專利範圍通篇中使用某些縮寫、符號及術語，且其包括：

【0022】 如本文中所用，「第 6 族」係指週期表之第 6 行，含有 Cr、Mo 及 W。

【0023】 如本文中所用，不定冠詞「一 (a/an)」意謂一或多個。

【0024】 如本文中所用，術語「大致 (approximately)」或「約 (about)」意謂所述值之 $\pm 10\%$ 。

【0025】 如本文中所用，術語「獨立地 (independently)」當用於描述 R 基團之情形時應理解為指示個體 R 基團不僅相對於帶有相同或不同下標或上標之其他 R 基團獨立地選擇，亦相對於任何其他種類之相同 R 基團獨立地選擇。舉例而言，在式  $MR^1_x(NR^2R^3)_{(4-x)}$  (其中  $x$  為 2 或 3) 中，兩個或三個  $R^1$  基團可 (但無需) 彼此或與  $R^2$  或  $R^3$  相同。另外，應理解除非另外特定陳述，否則當用於不同式中時 R 基團之值彼此獨立。

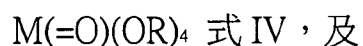
【0026】 如本文中所用，術語「烷基 (alkyl group)」係指專門含有碳及氫原子之飽和官能基。另外，術語「烷基」係指直鏈、分支鏈或環狀烷基。直鏈烷基之實例包括但不限於甲基、乙基、丙基、丁基等。分支鏈烷基之實例包括但不限於第三丁基。環烷基之實例包括但不限於環丙基、環戊基、環己基等。

【0027】 如本文中所使用，縮寫「Me」係指甲基；縮寫「Et」係指乙基；縮寫「Pr」係指丙基；縮寫「nPr」係指「正」或直鏈丙基；縮寫「iPr」係指異丙基；縮寫「Bu」係指丁基；縮寫「nBu」係指「正」或直鏈丁基；縮寫「tBu」係指第三丁基，亦稱為 1,1-二甲基乙基；縮寫「sBu」係指第二丁基，亦稱為 1-甲基丙基；縮寫「iBu」係指異丁基，亦稱為 2-甲基丙基；縮寫「戊基」係指戊基 (amyl) 或戊基 (pentyl group)；縮寫「第三戊基 (tAmyl)」係指第三戊基，亦稱為 1,1-二甲基丙基。

【0028】 本文中使用的來自元素週期表之元素的標準縮寫。應理解可藉由此等縮寫指代元素 (例如，Mn 指代錳，Si 指代矽，C 指代碳等)。

## 【發明內容】

【0029】 本發明揭示第 6 族成膜組成物，其包含選自由以下組成之群的含有第 6 族過渡金屬之前驅物：



其中 M 為 Mo 或 W 且各 R 獨立地為 H、C1 至 C6 烷基或 SiR'<sub>3</sub>，其中 R' 為 H 或 C1 至 C6 烷基。所揭示之前驅物可包括以下態樣中之一或多者：

- M 為 Mo；
- M 為 W；
- 前驅物具有式  $M(=O)(NR_2)_4$ ；
- 各 R 獨立地選自 H、Me、Et、nPr、iPr、tBu、sBu、iBu、nBu、第三戊基、SiMe<sub>3</sub>、SiMe<sub>2</sub>H 或 SiH<sub>2</sub>Me；
- 各 R 獨立地選自 H、Me、Et、iPr 或 tBu；
- 前驅物為  $Mo(=O)(NMe_2)_4$ ；
- 前驅物為  $Mo(=O)(NMeEt)_4$ ；
- 前驅物為  $Mo(=O)(NEt_2)_4$ ；
- 前驅物為  $Mo(=O)(NiPr_2)_4$ ；
- 前驅物為  $Mo(=O)(NnPr_2)_4$ ；
- 前驅物為  $Mo(=O)(NiBu_2)_4$ ；

- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NnBu}_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NtBu}_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NsBu}_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NtAm}_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NMe}_2)_2(\text{NtBu}_2)_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NiPr}_2)_2(\text{NtBu}_2)_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(N(SiMe}_3)_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(N(SiHMe}_2)_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(N(SiMeH}_2)_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NHMe}_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NHEt}_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NHiPr}_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NHnPr}_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NHiBu}_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NHnBu}_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NHtBu}_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NHsBu}_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NHtAm}_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NHMe}_2)_2(\text{NtBu}_2)_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NiPr}_2)_2(\text{NHtBu}_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NHSiMe}_3)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)(NH(SiHMe}_2)_4$  ；

- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{O})(\text{NH}(\text{SiMeH}_2))_4$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{O})(\text{NHiPr})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{O})(\text{NiPr}_2)_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{NMe}_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{NMeEt})_4$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{NEt}_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{NiPr}_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{NnPr}_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{NiBu}_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{NnBu}_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{NtBu}_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{NsBu}_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{NtAm}_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{NMe}_2)_2(\text{NtBu}_2)_2$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{NiPr}_2)_2(\text{NtBu}_2)_2$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{N}(\text{SiMeH}_2)_2)_4$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{NHMe})_4$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{NHet})_4$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{NHiPr})_4$  ；
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{NHnPr})_4$  ；

- 前驅物為  $W(=O)(NHiBu)_4$  ;
- 前驅物為  $W(=O)(NHnBu)_4$  ;
- 前驅物為  $W(=O)(NHtBu)_4$  ;
- 前驅物為  $W(=O)(NHsBu)_4$  ;
- 前驅物為  $W(=O)(NHtAm)_4$  ;
- 前驅物為  $W(=O)(NHMe)_2(NtBu)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)(NiPr)_2(NHtBu)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)(NHSiMe_3)_4$  ;
- 前驅物為  $W(=O)(NH(SiHMe_2))_4$  ;
- 前驅物為  $W(=O)(NH(SiMeH_2))_4$  ;
- 前驅物為  $W(=O)(NHiPr)_2(N(SiMe_3)_2)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)(NiPr)_2(N(SiMe_3)_2)_2$  ;
- 前驅物具有式  $M(=O)_2(NR_2)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(NMe)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(NMeEt)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(NEt)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(NiPr)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(NnPr)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(NiBu)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(NnBu)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(NtBu)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(NsBu)_2$  ;

- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NtAm}_2)_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NMe}_2)(\text{NtBu}_2)$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NiPr}_2)(\text{NtBu}_2)$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{N}(\text{SiMeH}_2)_2)_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NHMe})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NHEt})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NHiPr})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NHnPr})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NHiBu})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NHnBu})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NHtBu})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NHsBu})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NHtAm})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NHMe})(\text{NtBu}_2)$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NiPr}_2)(\text{NHtBu})$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NHSiMe}_3)_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NH}(\text{SiHMe}_2))_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NH}(\text{SiMeH}_2))_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NHiPr})(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo(=O)}_2(\text{NiPr}_2)(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  ;

- 前驅物為  $W(=O)_2(NMe_2)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NMeEt)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NEt_2)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NiPr_2)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NnPr_2)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NiBu_2)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NnBu_2)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NtBu_2)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NsBu_2)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NtAm_2)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NMe_2)(NtBu_2)$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NiPr_2)(NtBu_2)$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(N(SiMe_3)_2)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(N(SiHMe_2)_2)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(N(SiMeH_2)_2)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NHMe)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NHEt)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NHiPr)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NHnPr)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NHiBu)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NHnBu)_2$  ；
- 前驅物為  $W(=O)_2(NHtBu)_2$  ；

- 前驅物為  $W(=O)_2(NHsBu)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(NHtAm)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(NHMe)(NtBu)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(NiPr_2)(NHtBu)$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(NHSiMe_3)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(NH(SiHMe_2))_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(NH(SiMeH_2))_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(NHiPr)(N(SiMe_3)_2)$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(NiPr_2)(N(SiMe_3)_2)$  ;
- 前驅物具有式  $M(=NR)_2(OR)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=NMe)_2(OMe)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=NEt)_2(OEt)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=NiPr)_2(OiPr)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=NnPr)_2(OnPr)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=NiBu)_2(OiBu)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=NsBu)_2(OsBu)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=NtBu)_2(OtBu)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=NnBu)_2(OnBu)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=NtAm)_2(OtAm)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=NSiMe_3)_2(OSiMe_3)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=NSiHMe_2)_2(OSiHMe_2)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=NSiH_2Me)_2(OSiH_2Me)_2$  ;

- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NMe})_2(\text{OtBu})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NEt})_2(\text{OiPr})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NiPr})_2(\text{OMe})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NiPr})_2(\text{OEt})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NiPr})_2(\text{OtBu})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NiPr})_2(\text{OsBu})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NiPr})_2(\text{OiBu})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NiPr})_2(\text{OnBu})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NiPr})_2(\text{O 第三戊基})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NiPr})_2(\text{OSiMe}_3)_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OMe})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OEt})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OiPr})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OsBu})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OiBu})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OnBu})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{O 第三戊基})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NtAm})_2(\text{OMe})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NtAm})_2(\text{OEt})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NtAm})_2(\text{OiPr})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NtAm})_2(\text{OtBu})_2$  ；
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NtAm})_2(\text{OsBu})_2$  ；

- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NtAm})_2(\text{OiBu})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NtAm})_2(\text{OnBu})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NSiMe}_3)_2(\text{OMe})(\text{OEt})$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NSiHMe}_2)_2(\text{OMe})(\text{OEt})$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NSiH}_2\text{Me})_2(\text{OMe})(\text{OEt})$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NSiMe}_3)(=\text{NtBu})(\text{OMe})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NSiMe}_3)(=\text{NtBu})(\text{OEt})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NSiMe}_3)(=\text{NiPr})(\text{OMe})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{NSiMe}_3)(=\text{NiPr})(\text{OEt})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{NMe})_2(\text{OMe})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{NEt})_2(\text{OEt})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{NiPr})_2(\text{OiPr})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{NnPr})_2(\text{OnPr})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{NiBu})_2(\text{OiBu})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{NsBu})_2(\text{OsBu})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{NtBu})_2(\text{OtBu})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{NnBu})_2(\text{OnBu})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{NtAm})_2(\text{OtAm})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{NSiMe}_3)_2(\text{OSiMe}_3)_2$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{NSiHMe}_2)_2(\text{OSiHMe}_2)_2$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{NSiH}_2\text{Me})_2(\text{OSiH}_2\text{Me})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{NMe})_2(\text{OtBu})_2$  ;

- 前驅物為  $W(=NEt)_2(OiPr)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=NiPr)_2(OMe)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=NiPr)_2(OEt)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=NtBu)_2(OMe)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=NtBu)_2(OEt)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=NtAm)_2(OMe)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=NtAm)_2(OEt)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=NSiMe_3)_2(OMe)(OEt)$  ;
- 前驅物為  $W(=NSiHMe_2)_2(OMe)(OEt)$  ;
- 前驅物為  $W(=NSiH_2Me)_2(OMe)(OEt)$  ;
- 前驅物為  $W(=NSiMe_3)(=NtBu)(OMe)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=NSiMe_3)(=NtBu)(OEt)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=NSiMe_3)(=NiPr)(OMe)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=NSiMe_3)(=NiPr)(OEt)_2$  ;
- 前驅物具有式  $M(=O)(OR)_4$  ;
- 各 R 獨立地選自 H、Me、Et、nPr、iPr、tBu、sBu、iBu、nBu、第三  
戊基、SiMe<sub>3</sub>、SiMe<sub>2</sub>H 或 SiH<sub>2</sub>Me ;
- 各 R 獨立地為 iPr 或 tBu ;
- 前驅物為  $Mo(=O)(OMe)_4$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)(OEt)_4$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)(OiPr)_4$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)(OnPr)_4$  ;

- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{O})(\text{OiBu})_4$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{O})(\text{OnBu})_4$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{O})(\text{OtBu})_4$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{O})(\text{OsBu})_4$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{O})(\text{OtAm})_4$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{O})(\text{OMe})_2(\text{OtBu})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{O})(\text{OiPr})_2(\text{OtBu})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{O})(\text{OSiMe}_3)_4$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{O})(\text{OSiHMe}_2)_4$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{O})(\text{OSiMeH}_2)_4$  ;
- 前驅物為  $\text{Mo}(=\text{O})(\text{OiPr})_2(\text{OSiMe}_3)_2$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{OMe})_4$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{OnPr})_4$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{OiBu})_4$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{OnBu})_4$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{OsBu})_4$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{OtAm})_4$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{OMe})_2(\text{OtBu})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{OiPr})_2(\text{OtBu})_2$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{OSiMe}_3)_4$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{OSiHMe}_2)_4$  ;
- 前驅物為  $\text{W}(=\text{O})(\text{OSiMeH}_2)_4$  ;

- 前驅物為  $W(=O)(OiPr)_2(OSiMe_3)_2$  ;
- 前驅物具有式  $M(=O)_2(OR)_2$  ;
- 各 R 獨立地選自 H、Me、Et、nPr、iPr、tBu、sBu、iBu、nBu、第三  
戊基、SiMe<sub>3</sub>、SiMe<sub>2</sub>H 或 SiH<sub>2</sub>Me ;
- 各 R 獨立地為 iPr 或 tBu ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(OMe)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(OEt)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(OiPr)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(OnPr)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(OiBu)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(OnBu)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(OtBu)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(OsBu)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(OtAm)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(OMe)(OtBu)$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(OiPr)(OtBu)$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(OSiMe_3)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(OSiHMe_2)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(OSiMeH_2)_2$  ;
- 前驅物為  $Mo(=O)_2(OiPr)(OSiMe_3)$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(OMe)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(OEt)_2$  ;

- 前驅物為  $W(=O)_2(OnPr)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(OiPr)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(OiBu)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(OnBu)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(OsBu)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(OtBu)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(OtAm)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(OMe)(OtBu)$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(OiPr)(OtBu)$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(OSiMe_3)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(OSiHMe_2)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(OSiMeH_2)_2$  ;
- 前驅物為  $W(=O)_2(OiPr)(OSiMe_3)$  ;
- 組成物包含大致 95% w/w 與大致 100% w/w 之間的前驅物 ;
- 組成物包含大致 98% w/w 與大致 100% w/w 之間的前驅物 ;
- 組成物包含大致 99% w/w 與大致 100% w/w 之間的前驅物 ;
- 組成物包含在大致 0.1% w/w 與大致 50% w/w 之間的前驅物 ;
- 組成物包含大致 0 原子%與 5 原子%之間的  $M(OR)_6$  ;
- 組成物包含大致 0 原子%與 5 原子%之間的  $M(=NR)_2Cl(OR)$  ;
- 組成物包含大致 0 ppmw 與 200 ppm 之間的 Cl ;
- 進一步包含溶劑。
- 溶劑選自由 C1-C16 烴、THF、DMO、乙醚、吡啶及其組合組成之群 ;

- 溶劑為 C1-C16 烴；
- 溶劑為四氫呋喃 (THF)；
- 溶劑為乙二酸二甲酯 (DMO)；
- 溶劑為乙醚；
- 溶劑為吡啶；
- 溶劑為乙醇；及
- 溶劑為異丙醇。

【0030】 本發明亦揭示用於在基板上沈積含有第 6 族過渡金屬之膜之方法。將以上所揭示之第 6 族成膜組成物引入安置有基板之反應器中。至少部分含有第 6 族過渡金屬之前驅物沈積至基板上以形成含有第 6 族過渡金屬之膜。所揭示之方法可進一步包含以下態樣中之一或多者：

- 向反應器中引入少一種反應物；
- 反應物經電漿處理；
- 反應物經遠端電漿處理；
- 反應物不經電漿處理；
- 反應物選自由以下組成之群： $H_2$ 、 $H_2CO$ 、 $N_2H_4$ 、 $NH_3$ 、 $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $Si_3H_8$ 、 $SiH_2Me_2$ 、 $SiH_2Et_2$ 、 $N(SiH_3)_3$ 、其氫自由基及其混合物；
- 反應物為  $H_2$ ；
- 反應物為  $NH_3$ ；
- 反應物選自由以下組成之群： $O_2$ 、 $O_3$ 、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ ，其氧自由基及其混合物；
- 反應物為  $H_2O$ ；

- 反應物為經電漿處理之  $O_2$ ；
- 反應物為  $O_3$ ；
- 第 6 族成膜組成物及反應物同時引入反應器中；
- 反應器經組態用於化學氣相沈積；
- 反應器經組態用於電漿增強化學氣相沈積；
- 第 6 族成膜組成物及反應物依序引入腔室中；
- 反應器經組態用於原子層沈積；
- 反應器經組態用於電漿增強原子層沈積；
- 反應器經組態用於空間原子層沈積；
- 含有第 6 族過渡金屬之膜為純第 6 族過渡金屬薄膜；
- 含有第 6 族過渡金屬之膜為第 6 族過渡金屬矽化物 ( $M_kSi_l$ ，其中 M 為第 6 族過渡金屬且 k 及 l 中之每一者為包括 1 至 6 範圍在內之整數)；
- 含有第 6 族過渡金屬之膜為第 6 族過渡金屬氧化物 ( $M_nO_m$ ，其中 M 為第 6 族過渡金屬且 n 及 m 中之每一者為包括 1 至 6 範圍在內之整數)；
- 含有第 6 族過渡金屬之膜  $MoO_2$ 、 $MoO_3$ 、 $W_2O_3$ 、 $WO_2$ 、 $WO_3$  或  $W_2O_5$ ；
- 含有第 6 族過渡金屬之膜為第 6 族過渡金屬氮化物 ( $M_oN_p$ ，其中 M 為第 6 族過渡金屬且 o 及 p 中之每一者為包括 1 至 6 範圍在內之整數)；及
- 含有第 6 族過渡金屬之膜為  $Mo_2N$ 、 $MoN$ 、 $MoN_2$ 、 $W_2N$ 、 $WN$  或  $WN_2$ 。

### 【圖式簡單說明】

【0031】 為進一步理解本發明之性質及目標，應結合隨附圖式參考以下【實施方式】，其中相同元件給出相同或類似參考編號且其中：

圖 1 為示意性說明例示性 ALD 設備之框圖；

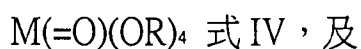
圖 2 為熱解重量分析 (TGA) 曲線，其顯示  $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OtBu})_2$ 、 $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OiPr})_2$ 、 $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OEt})_2$ 、 $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OiPr})(\text{NMe}_2)$  及  $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{NMe}_2)_2$  隨溫度增加之重量損失百分比；及

圖 3 為 TGA 曲線，其顯示進行  $100^\circ\text{C}$  穩定性測試之前及之後  $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OtBu})_2$  隨溫度增加之重量損失百分比。

應瞭解，在如所附申請專利範圍中所表述之本發明原理及範疇內，熟習此項技術者可對本文中已描述且說明以便解釋本發明之性質的細節、材料、步驟及部件配置作出許多其他改變。因此，本發明並不意欲限於以上所提供之實施例及/或隨附圖式中的特定具體實例。

### 【實施方式】

【0032】 本發明揭示第 6 族成膜組成物，其包含選自由以下組成之群的含有第 6 族過渡金屬之前驅物：



其中 M 為 Mo 或 W 且各 R 獨立地為 H、C1 至 C6 烷基或  $\text{SiR}'_3$ ，其中 R' 為 H 或 C1 至 C6 烷基。

【0033】 含有第 6 族過渡金屬之前驅物可具有式 I， $\text{M}(=\text{O})(\text{NR}_2)_4$ ，其中 M 為 Mo 或 W 且各 R 獨立地為 H、C1 至 C6 烷基或  $\text{SiR}'_3$ ，其中 R' 為 H 或 C1 至 C6 烷基。較佳地，各 R 獨立地為 H、Me、Et、iPr 或 tBu。

【0034】 式 I 之例示性鉬前驅物包括  $\text{Mo(=O)(NMe}_2)_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NMeEt)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NEt}_2)_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NiPr}_2)_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NnPr}_2)_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NiBu}_2)_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NnBu}_2)_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NtBu}_2)_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NsBu}_2)_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NtAm}_2)_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NMe}_2)_2(\text{NtBu}_2)_2$ 、 $\text{Mo(=O)(NiPr}_2)_2(\text{NtBu}_2)_2$ 、 $\text{Mo(=O)(N(SiMe}_3)_2)_4$ 、 $\text{Mo(=O)(N(SiHMe}_2)_2)_4$ 、 $\text{Mo(=O)(N(SiMeH}_2)_2)_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NHMe)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NHEt)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NHiPr)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NHnPr)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NHiBu)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NHnBu)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NHtBu)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NHsBu)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NHtAm)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NHMe)}_2(\text{NtBu}_2)_2$ 、 $\text{Mo(=O)(NiPr}_2)_2(\text{NHtBu}_2)_2$ 、 $\text{Mo(=O)(NHSiMe}_3)_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NH(SiHMe}_2))_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NH(SiMeH}_2))_4$ 、 $\text{Mo(=O)(NHiPr)}_2(\text{N(SiMe}_3)_2)_2$  及  $\text{Mo(=O)(NiPr}_2)_2(\text{N(SiMe}_3)_2)_2$ 。

【0035】 式 I 之例示性鎢前驅物包括  $\text{W(=O)(NMe}_2)_4$ 、 $\text{W(=O)(NMeEt)}_4$ 、 $\text{W(=O)(NEt}_2)_4$ 、 $\text{W(=O)(NiPr}_2)_4$ 、 $\text{W(=O)(NnPr}_2)_4$ 、 $\text{W(=O)(NiBu}_2)_4$ 、 $\text{W(=O)(NnBu}_2)_4$ 、 $\text{W(=O)(NtBu}_2)_4$ 、 $\text{W(=O)(NsBu}_2)_4$ 、 $\text{W(=O)(NtAm}_2)_4$ 、 $\text{W(=O)(NMe}_2)_2(\text{NtBu}_2)_2$ 、 $\text{W(=O)(NiPr}_2)_2(\text{NtBu}_2)_2$ 、 $\text{W(=O)(N(SiMe}_3)_2)_4$ 、 $\text{W(=O)(N(SiHMe}_2)_2)_4$ 、 $\text{W(=O)(N(SiMeH}_2)_2)_4$ 、 $\text{W(=O)(NHMe)}_4$ 、 $\text{W(=O)(NHEt)}_4$ 、 $\text{W(=O)(NHiPr)}_4$ 、 $\text{W(=O)(NHnPr)}_4$ 、 $\text{W(=O)(NHiBu)}_4$ 、 $\text{W(=O)(NHnBu)}_4$ 、 $\text{W(=O)(NHtBu)}_4$ 、 $\text{W(=O)(NHsBu)}_4$ 、 $\text{W(=O)(NHtAm)}_4$ 、 $\text{W(=O)(NHMe)}_2(\text{NtBu}_2)_2$ 、 $\text{W(=O)(NiPr}_2)_2(\text{NHtBu}_2)_2$ 、 $\text{W(=O)(NHSiMe}_3)_4$ 、 $\text{W(=O)(NH(SiHMe}_2))_4$ 、 $\text{W(=O)(NH(SiMeH}_2))_4$ 、 $\text{W(=O)(NHiPr)}_2(\text{N(SiMe}_3)_2)_2$  及  $\text{W(=O)(NiPr}_2)_2(\text{N(SiMe}_3)_2)_2$ 。

【0036】 可如 *Inorganic Chemistry* 第 26 卷, 第 18 期, 1987 中所述合成式 I 之前驅物。更特定而言,  $\text{M(=O)Cl}_4$  可與 1 當量 MeOH 反應, 隨後與 4 當量相對應胺之 Li 鹽或 Na 鹽 ( $\text{LiNR}_2$  或  $\text{NaNR}_2$ ) 反應以產生  $\text{M(=O)(NR}_2)_4$ 。

【0037】 含有第 6 族過渡金屬之前驅物可具有式 II， $M(=O)_2(NR_2)_2$ ，其中 M 為 Mo 或 W 且各 R 獨立地為 H、C1 至 C6 烷基或  $SiR'_3$ ，其中 R' 為 H 或 C1 至 C6 烷基。較佳地，各 R 獨立地為 H、Me、Et、iPr 或 tBu。

【0038】 式 II 之例示性鉬前驅物包括  $Mo(=O)_2(NMe_2)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NMeEt)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NEt_2)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NiPr_2)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NnPr_2)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NiBu_2)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NnBu_2)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NtBu_2)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NsBu_2)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NtAm_2)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NMe_2)(NtBu_2)$ 、 $Mo(=O)_2(NiPr_2)(NtBu_2)$ 、 $Mo(=O)_2(N(SiMe_3)_2)_2$ 、 $Mo(=O)_2(N(SiHMe_2)_2)_2$ 、 $Mo(=O)_2(N(SiMeH_2)_2)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NHMe)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NHEt)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NHiPr)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NHnPr)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NHiBu)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NHnBu)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NHtBu)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NHsBu)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NHtAm)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NHMe)(NtBu_2)$ 、 $Mo(=O)_2(NiPr_2)(NHtBu)$ 、 $Mo(=O)_2(NHSiMe_3)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NH(SiHMe_2)_2)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NH(SiMeH_2)_2)_2$ 、 $Mo(=O)_2(NHiPr)(N(SiMe_3)_2)$  及  $Mo(=O)_2(NiPr_2)(N(SiMe_3)_2)$ 。

【0039】 式 II 之例示性鎢前驅物包括  $W(=O)_2(NMe_2)_2$ 、 $W(=O)_2(NMeEt)_2$ 、 $W(=O)_2(NEt_2)_2$ 、 $W(=O)_2(NiPr_2)_2$ 、 $W(=O)_2(NnPr_2)_2$ 、 $W(=O)_2(NiBu_2)_2$ 、 $W(=O)_2(NnBu_2)_2$ 、 $W(=O)_2(NtBu_2)_2$ 、 $W(=O)_2(NsBu_2)_2$ 、 $W(=O)_2(NtAm_2)_2$ 、 $W(=O)_2(NMe_2)(NtBu_2)$ 、 $W(=O)_2(NiPr_2)(NtBu_2)$ 、 $W(=O)_2(N(SiMe_3)_2)_2$ 、 $W(=O)_2(N(SiHMe_2)_2)_2$ 、 $W(=O)_2(N(SiMeH_2)_2)_2$ 、 $W(=O)_2(NHMe)_2$ 、 $W(=O)_2(NHEt)_2$ 、 $W(=O)_2(NHiPr)_2$ 、 $W(=O)_2(NHnPr)_2$ 、 $W(=O)_2(NHiBu)_2$ 、 $W(=O)_2(NHnBu)_2$ 、 $W(=O)_2(NHtBu)_2$ 、 $W(=O)_2(NHsBu)_2$ 、 $W(=O)_2(NHtAm)_2$ 、 $W(=O)_2(NHMe)(NtBu_2)$ 、 $W(=O)_2(NiPr_2)(NHtBu)$ 、 $W(=O)_2(NHSiMe_3)_2$ 、 $W(=O)_2(NH(SiHMe_2)_2)_2$ 、 $W(=O)_2(NH(SiMeH_2)_2)_2$ 、

$W(=O)_2(NHPr)(N(SiMe_3)_2)$  及  $W(=O)_2(NiPr_2)(N(SiMe_3)_2)$ 。

【0040】 可藉由使  $M(=O)Cl_2$  與 1 當量甲醇反應，隨後與 2 當量相對應胺之 Li 鹽或 Na 鹽 ( $LiNR_2$  或  $NaNR_2$ ) 反應以產生  $M(=O)_2(NR_2)_2$  來合成式 II 之前驅物。

【0041】 含有第 6 族過渡金屬之前驅物可具有式 III,  $M(=NR)_2(OR)_2$ ，其中 M 為 Mo 或 W 且各 R 獨立地為 H、C1 至 C6 烷基或  $SiR'_3$ ，其中 R' 為 H 或 C1 至 C6 烷基。較佳地，各 R 獨立地為 H、Me、Et、iPr、tBu 或第三戊基。

【0042】 式 III 之例示性鉬前驅物包括  $Mo(=NMe)_2(OMe)_2$ 、 $Mo(=NEt)_2(OEt)_2$ 、 $Mo(=NiPr)_2(OiPr)_2$ 、 $Mo(=NnPr)_2(OnPr)_2$ 、 $Mo(=NiBu)_2(OiBu)_2$ 、 $Mo(=NsBu)_2(OsBu)_2$ 、 $Mo(=NtBu)_2(OtBu)_2$ 、 $Mo(=NnBu)_2(OnBu)_2$ 、 $Mo(=NtAm)_2(OtAm)_2$ 、 $Mo(=NSiMe_3)_2(OSiMe_3)_2$ 、 $Mo(=NSiHMe_2)_2(OSiHMe_2)_2$ 、 $Mo(=NSiH_2Me)_2(OSiH_2Me)_2$ 、 $Mo(=NMe)_2(OtBu)_2$ 、 $Mo(=NEt)_2(OiPr)_2$ 、 $Mo(=NiPr)_2(OMe)_2$ 、 $Mo(=NiPr)_2(OEt)_2$ 、 $Mo(=NiPr)_2(OsBu)_2$ 、 $Mo(=NiPr)_2(OnBu)_2$ 、 $Mo(=NiPr)_2(OiBu)_2$ 、 $Mo(=NiPr)_2(OtBu)_2$ 、 $Mo(=NiPr)_2(O \text{ 第三戊基})_2$ 、 $Mo(=NtBu)_2(OMe)_2$ 、 $Mo(=NtBu)_2(OEt)_2$ 、 $Mo(=NtBu)_2(OiPr)_2$ 、 $Mo(=NtBu)_2(OnBu)_2$ 、 $Mo(=NtBu)_2(OiBu)_2$ 、 $Mo(=NtBu)_2(OsBu)_2$ 、 $Mo(=NtBu)_2(O \text{ 第三戊基})_2$ 、 $Mo(=NtAm)_2(OMe)_2$ 、 $Mo(=NtAm)_2(OEt)_2$ 、 $Mo(=NtAm)_2(OiPr)_2$ 、 $Mo(=NtAm)_2(OnBu)_2$ 、 $Mo(=NtAm)_2(OtBu)_2$ 、 $Mo(=NtAm)_2(OiBu)_2$ 、 $Mo(=NtAm)_2(OsBu)_2$ 、 $Mo(=NSiMe_3)_2(OMe)(OEt)$ 、 $Mo(=NSiHMe_2)_2(OMe)(OEt)$ 、 $Mo(=NSiH_2Me)_2(OMe)(OEt)$ 、 $Mo(=NSiMe_3)(=NtBu)(OMe)_2$ 、 $Mo(=NSiMe_3)(=NtBu)(OEt)_2$ 、 $Mo(=NSiMe_3)(=NiPr)(OMe)_2$  及

$\text{Mo}(=\text{NSiMe}_3)(=\text{NiPr})(\text{OEt})_2$ 。

【0043】 式 III 之例示性鎢前驅物包括  $\text{W}(=\text{NMe})_2(\text{OMe})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NEt})_2(\text{OEt})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NiPr})_2(\text{OiPr})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NnPr})_2(\text{OnPr})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NiBu})_2(\text{OiBu})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NsBu})_2(\text{OsBu})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NtBu})_2(\text{OtBu})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NnBu})_2(\text{OnBu})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NtAm})_2(\text{OtAm})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NSiMe}_3)_2(\text{OSiMe}_3)_2$ 、 $\text{W}(=\text{NSiHMe}_2)_2(\text{OSiHMe}_2)_2$ 、 $\text{W}(=\text{NSiH}_2\text{Me})_2(\text{OSiH}_2\text{Me})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NMe})_2(\text{OtBu})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NEt})_2(\text{OiPr})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NiPr})_2(\text{OMe})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NiPr})_2(\text{OEt})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NiPr})_2(\text{OtBu})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NiPr})_2(\text{OnBu})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NiPr})_2(\text{OiBu})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NiPr})_2(\text{OsBu})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NiPr})_2(\text{O 第三戊基})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NtBu})_2(\text{OMe})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NtBu})_2(\text{OEt})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NtBu})_2(\text{OiPr})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NtBu})_2(\text{OnBu})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NtBu})_2(\text{OiBu})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NtBu})_2(\text{OsBu})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NtBu})_2(\text{O 第三戊基})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NtAm})_2(\text{OMe})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NtAm})_2(\text{OEt})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NtAm})_2(\text{OiPr})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NtAm})_2(\text{OnBu})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NtAm})_2(\text{OtBu})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NtAm})_2(\text{OiBu})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NtAm})_2(\text{OsBu})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NSiMe}_3)_2(\text{OMe})(\text{OEt})$ 、 $\text{W}(=\text{NSiHMe}_2)_2(\text{OMe})(\text{OEt})$ 、 $\text{W}(=\text{NSiH}_2\text{Me})_2(\text{OMe})(\text{OEt})$ 、 $\text{W}(=\text{NSiMe}_3)(=\text{NtBu})(\text{OMe})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NSiMe}_3)(=\text{NtBu})(\text{OEt})_2$ 、 $\text{W}(=\text{NSiMe}_3)(=\text{NiPr})(\text{OMe})_2$  及  $\text{W}(=\text{NSiMe}_3)(=\text{NiPr})(\text{OEt})_2$ 。

【0044】 可根據 Dalton Transactions (2003) (23) 4457-4465 中所揭示之方法合成式 III 之前驅物。更特定而言， $\text{M}(=\text{NR})_2\text{X}_2$  之乙二醇二乙醚加合物可與  $\text{LiOR}'$  或  $\text{NaOR}'$  反應以產生  $\text{Mo}(=\text{NR})_2(\text{OR}')_2$ ，其中 X 為鹵化物且 R 及 R' 兩者獨立地為如上文所定義之 R，但經區分以指示其中 R 及 R' 中之每一者位於最終產物上。

【0045】 含有第 6 族過渡金屬之前驅物可具有式 IV， $\text{M}(=\text{O})(\text{OR})_4$ ，其中 M 為 Mo 或 W 且各 R 獨立地為 H、C1 至 C6 烷基或  $\text{SiR}'_3$ ，其中 R' 為 H

或 C1 至 C6 烷基。較佳地，各 R 獨立地為 iPr、tBu、sBu 或第三戊基。

【0046】 式 IV 之例示性鉬前驅物包括  $\text{Mo(=O)(OMe)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(OEt)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(OiPr)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(OnPr)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(OiBu)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(OnBu)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(OtBu)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(OsBu)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(OtAm)}_4$ 、 $\text{Mo(=O)(OMe)}_2(\text{OtBu})_2$ 、 $\text{Mo(=O)(OiPr)}_2(\text{OtBu})_2$ 、 $\text{Mo(=O)(OSiMe}_3)_4$ 、 $\text{Mo(=O)(OSiHMe}_2)_4$ 、 $\text{Mo(=O)(OSiMeH}_2)_4$  及  $\text{Mo(=O)(OiPr)}_2(\text{OSiMe}_3)_2$ 。

【0047】 式 IV 之例示性鎢前驅物包括  $\text{W(=O)(OMe)}_4$ 、 $\text{W(=O)(OnPr)}_4$ 、 $\text{W(=O)(OiBu)}_4$ 、 $\text{W(=O)(OnBu)}_4$ 、 $\text{W(=O)(OsBu)}_4$ 、 $\text{W(=O)(OtAm)}_4$ 、 $\text{W(=O)(OMe)}_2(\text{OtBu})_2$ 、 $\text{W(=O)(OiPr)}_2(\text{OtBu})_2$ 、 $\text{W(=O)(OSiMe}_3)_4$ 、 $\text{W(=O)(OSiHMe}_2)_4$ 、 $\text{W(=O)(OSiMeH}_2)_4$  及  $\text{W(=O)(OiPr)}_2(\text{OSiMe}_3)_2$ 。

【0048】 可根據 Journal of the American Chemical Society (1981) 103(5) 1305-6 中所揭示之方法合成式 IV 之前驅物。更特定而言， $\text{M}_2(\text{OR})_6$  可與 2 當量  $\text{O}_2$  反應以產生  $\text{Mo(=O)(OR)}_4$ 。或者，可根據 Organometallics 1982, 1, 148-155 中所揭示之方法合成式 IV 之前驅物。更特定而言， $\text{M(=O)Cl}_4$  可與 4 當量相對應醇之 Li 鹽或 Na 鹽（LiOR 或 NaOR，其中 R 如上文所定義）反應以產生  $\text{M(=O)(OR)}_4$ 。

【0049】 含有第 6 族過渡金屬之前驅物可具有式 V， $\text{M(=O)}_2(\text{OR})_2$ ，其中 M 為 Mo 或 W 且各 R 獨立地為 H、C1 至 C6 烷基或  $\text{SiR}'_3$ ，其中 R' 為 H 或 C1 至 C6 烷基。較佳地，各 R 獨立地為 tBu、sBu、iBu 或第三戊基。

【0050】 式 V 之例示性鉬前驅物包括  $\text{Mo(=O)}_2(\text{OMe})_2$ 、 $\text{Mo(=O)}_2(\text{OEt})_2$ 、 $\text{Mo(=O)}_2(\text{OiPr})_2$ 、 $\text{Mo(=O)}_2(\text{OnPr})_2$ 、 $\text{Mo(=O)}_2(\text{OiBu})_2$ 、 $\text{Mo(=O)}_2(\text{OnBu})_2$ 、 $\text{Mo(=O)}_2(\text{OtBu})_2$ 、 $\text{Mo(=O)}_2(\text{OsBu})_2$ 、 $\text{Mo(=O)}_2(\text{OtAm})_2$ 、 $\text{Mo(=O)}_2(\text{OMe})(\text{OtBu})$ 、

$\text{Mo(=O)}_2(\text{OiPr})(\text{OtBu})$  、  $\text{Mo(=O)}_2(\text{OSiMe}_3)_2$  、  $\text{Mo(=O)}_2(\text{OSiHMe}_2)_2$  、  
 $\text{Mo(=O)}_2(\text{OSiMeH}_2)_2$  及  $\text{Mo(=O)}_2(\text{OtBu})(\text{OSiMe}_3)$  。

【0051】 式 V 之例示性鎢前驅物包括  $\text{W(=O)}_2(\text{OMe})_2$  、  $\text{W(=O)}_2(\text{OEt})_2$  、  
 $\text{W(=O)}_2(\text{OiPr})_2$  、  $\text{W(=O)}_2(\text{OnPr})_2$  、  $\text{W(=O)}_2(\text{OiBu})_2$  、  $\text{W(=O)}_2(\text{OnBu})_2$  、  $\text{W(=O)}_2(\text{OtBu})_2$  、  
 $\text{W(=O)}_2(\text{OsBu})_2$  、  $\text{W(=O)}_2(\text{OtAm})_2$  、  $\text{W(=O)}_2(\text{OMe})(\text{OtBu})$  、  $\text{W(=O)}_2(\text{OiPr})(\text{OtBu})$  、  
 $\text{W(=O)}_2(\text{OSiMe}_3)_2$  、  $\text{W(=O)}_2(\text{OSiHMe}_2)_2$  、  $\text{W(=O)}_2(\text{OSiMeH}_2)_2$  及  
 $\text{W(=O)}_2(\text{OtBu})(\text{OSiMe}_3)$  。

【0052】 可根據 *Inorganic Chemistry* (1984), 23(8), 1021-37 中所揭示之方法合成式 V 之前驅物。更特定而言， $\text{M}_2(\text{OR})_6$  可與分子  $\text{O}_2$  反應以產生  $\text{M(=O)}_2(\text{OR})_2$ 。或者，亦可根據 *Organometallics* 1982,1,148-155 中所揭示之方法合成式 II 之前驅物。更特定而言， $\text{M(=O)}_2\text{Cl}_2$  可與 2 當量相對應醇之鋰鹽或鈉鹽 ( $\text{LiOR}$  或  $\text{NaOR}$ ) 反應以產生  $\text{Mo(=O)}_2(\text{OR})_2$ 。在另一替代方案中，亦可根據 *Inorg. Chem.* 1989, 28, 1279-1283 中所揭示之方法合成式 V 之前驅物。更特定而言， $\text{M(=O)}_3$  可與相對應之四烷氧基矽烷 ( $\text{Si(OR)}_4$ ) 反應以產生  $\text{Mo(=O)}_2(\text{OR})_2$ 。

【0053】 所揭示之第 6 族成膜組成物之純度較佳高於 99.9% w/w。所揭示之第 6 族過渡成膜組成物可含有以下雜質中之任一者： $\text{Mo(=NR)Cl(OR)}$  (其中 R 如上文所定義)、烷基胺、二烷基胺、烷基亞胺、醇鹽、THF、乙醚、甲苯、氯化金屬化合物、烷氧基鋰或烷氧基鈉，或胺基鋰或胺基鈉。此等雜質之總量較佳地低於 0.1% w/w。可藉由昇華、蒸餾及/或使氣體或液體通過適合吸附劑 (諸如 4A 分子篩) 產生經純化之產物。

【0054】 所揭示之第 6 族成膜組成物亦可包括 ppbw (十億分之一重

量) 含量之金屬雜質。此等金屬雜質包括但不限於鋁 (Al)、砷 (As)、鋇 (Ba)、鉍 (Be)、鉍 (Bi)、鎘 (Cd)、鈣 (Ca)、鉻 (Cr)、鈷 (Co)、銅 (Cu)、鎵 (Ga)、鍮 (Ge)、鈦 (Hf)、鋯 (Zr)、銦 (In)、鐵 (Fe)、鉛 (Pb)、鋰 (Li)、鎂 (Mg)、錳 (Mn)、鎢 (W)、鎳 (Ni)、鉀 (K)、鈉 (Na)、銣 (Sr)、釷 (Th)、錫 (Sn)、鈦 (Ti)、鈾 (U)、釩 (V) 及鋅 (Zn)。

**【0055】** 亦揭示用於使用氣相沈積製程在基板上形成含有第 6 族過渡金屬之層之方法。方法可適用於製造半導體、光伏打、LCD-TFT 或平板型裝置。所揭示之第 6 族成膜組成物可用於使用熟習此項技術者所已知之任一氣相沈積法 (諸如原子層沈積或化學氣相沈積) 來沈積含有第 6 族過渡金屬之膜。例示性 CVD 方法包括熱 CVD、電漿增強 CVD (PECVD)、脈衝 CVD (PCVD)、低壓 CVD (LPCVD)、真空壓力 CVD (SACVD) 或大氣壓力 CVD (APCVD)、熱線 CVD (HWCVD, 亦稱為催化 CVD, 其中熱線充當沈積製程之能量源), 自由基併入 CVD 及其組合。例示性 ALD 方法包括熱 ALD、電漿增強 ALD (PEALD)、空間分離 ALD、熱線 ALD (HWALD)、自由基併入 ALD 及其組合。亦可使用超臨界流體沈積。為了提供適合之步驟覆蓋及膜厚度控制, 沈積方法較佳為 ALD、PE-ALD 或空間 ALD。

**【0056】** 圖 1 為示意性說明可用於形成含有第 6 族過渡金屬之層之氣相沈積設備之實施例的框圖。圖 1 中所說明的設備包括反應器 11、所揭示之第 6 族成膜組成物饋入源 12、反應物 (典型地, 諸如氧氣或臭氧之氧化劑) 饋入源 13, 及可用作載氣及/或稀釋氣體之惰性氣體饋入源 14。基板裝載及卸載機制 (圖中未示) 允許在反應器 11 中插入及移除沈積基板。提供加熱裝置 (圖中未示) 以達成所揭示之組成物之反應所需要的反應溫度。

之，將氣化組成物引入腔室中後，腔室內之條件使得至少部分氣化前驅物沈積至基板上以形成含有第 6 族過渡金屬之膜。舉例來說，反應器中之壓力可保持在約 1 Pa 與約 10<sup>5</sup> Pa 之間，更佳在約 25 Pa 與約 10<sup>3</sup> Pa 之間，視需要根據沈積參數。同樣，反應器中之溫度可保持在約 100°C 與約 500°C 之間，較佳在約 150°C 與約 400°C 之間。一般熟習此項技術者將認識到，「至少部分氣化前驅物經沈積」意謂某一或整個前驅物與基板反應或黏著至基板上。

**【0066】** 可藉由控制基板固持器之溫度或控制反應器壁之溫度來控制反應器溫度。用於加熱基板之裝置為此項技術中已知。加熱反應器壁至充足溫度以獲得在足夠生長速率下且具有所要物理狀態及組成之所要膜。反應器壁可加熱至的非限制性例示性溫度範圍包括大致 100°C 至大致 500°C。當採用電漿沈積製程時，沈積溫度可在大致 150°C 至大致 400°C 範圍內。或者，當執行熱製程時，沈積溫度可在約 200°C 至約 500°C 範圍內。

**【0067】** 可以純形式或以與適合之溶劑（諸如乙苯、二甲苯、均三甲苯、癸烷、十二烷）的摻合物形式來提供所揭示之第 6 族成膜組成物。所揭示之組成物可以不同濃度存在於溶劑中。

**【0068】** 純或摻合的第 6 族成膜組成物藉由習知構件（諸如管道及/或流量計）以蒸氣形式引入反應器中。可藉由經由習知汽化步驟（諸如直接汽化、蒸餾、或藉由鼓泡或藉由使用昇華器（諸如 Xu 等人之 PCT 公開案 WO2009/087609 中所揭示之昇華器））汽化純的或摻合的化合物溶液來產生呈蒸氣形式之化合物。純的或摻合的組成物可以液態饋至汽化器中，在其中其經汽化然後引入反應器中。或者，可藉由將載氣傳送至含有組成物之容器中或藉由使載氣鼓泡至組成物中來汽化純的或摻合的組成物。載氣可

包括但不限於 Ar、He、N<sub>2</sub> 及其混合物。用載氣鼓泡亦可移除存在於純的或摻合的組成物中之任何溶解氧。接著，載氣及組成物以蒸氣形式引入反應器中。

**【0069】** 若需要，所揭示之組成物之容器可加熱至准許組成物呈其液相且具有充足蒸氣壓之溫度。容器可維持在（例如）大致 0°C 至大致 150°C 範圍內之溫度下。熟習此項技術者認識到可以已知方式調節容器之溫度以控制組成物之汽化量。

**【0070】** 除所揭示之組成物之外，反應物亦可引入反應器中。反應物可為氧化氣體，諸如 O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、含氧自由基（諸如 O·或 OH·，NO、NO<sub>2</sub>）、羧酸、甲酸、乙酸、丙酸及其混合物中之一者。較佳地，氧化氣體選自由以下組成之群：O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、其含氧自由基（諸如 O·或 OH·）及其混合物。

**【0071】** 或者，反應物可為還原氣體，諸如 H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>CO、NH<sub>3</sub>、SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)SiH<sub>3</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)SiH<sub>3</sub>、苯基矽烷、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、N(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、N(CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>、N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)H<sub>2</sub>、N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H、N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H、N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH、(CH<sub>3</sub>)HNNH<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>、苯肼、含 N 分子、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、9-硼雙環[3,3,1]壬烷、二氫苯并呋喃、吡啶、三甲鋁、二甲鋅、二乙鋅、其自由基物質及其混合物中之一者。較佳地，還原劑為 H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、SiH<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>、SiH<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>、N(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、其氫自由基或其混合物。

**【0072】** 反應物可經電漿處理，以便使反應物分解成其自由基形式。當用電漿處理時 N<sub>2</sub> 亦可用作還原氣體。舉例而言，可產生功率在約 50 W 至約 500 W、較佳約 100 W 至約 400 W 範圍內之電漿。電漿可產生或存在於

反應器本身內。或者，電漿可通常在一位置處例如在遠端定位電漿系統中自反應器中移除。熟習此項技術者將識別適合於該電漿處理之方法及設備。

【0073】 舉例而言，可將反應物引入在反應室中產生電漿之直接電漿反應器中，從而在反應室中產生經電漿處理之反應物。例示性直接電漿反應器包括由 Trion 技術生產之 Titan™ PECVD 系統。在電漿加工之前可引入反應物且保持在反應室中。或者，電漿加工可與反應物之引入同時發生。原位電漿典型地為 13.56 MHz RF 感應耦合電漿，其在簇射頭與基板固持器之間產生。視是否發生正離子碰撞而定，基板或簇射頭可為供電電極。在原位電漿產生器中典型的施加功率為大致 30 W 至大致 1000 W。在所揭示之方法中，較佳使用大致 30 W 至大致 600 W 之功率。功率更佳在大致 100 W 至大致 500 W 範圍內。使用原位電漿之反應物解離典型地小於對於相同功率輸入使用遠端電漿源達成之解離，且因此在反應物解離方面不與遠端電漿系統一樣有效，可有益於在易受電漿損害之基板上沈積含有第 6 族過渡金屬之膜。

【0074】 或者，經電漿處理之反應物可在反應室外部產生。在進入反應室之前，可使用 MKS Instruments'ASTRONi®反應氣體產生器處理反應物。在 2.45 GHz, 7 kW 電漿功率及大致 0.5 托至大致 10 托範圍內之壓力下運行，反應物 O<sub>2</sub> 可分解成兩個 O·自由基。較佳地，可藉由約 1 kW 至約 10 kW、更佳約 2.5 kW 至約 7.5 kW 範圍內之功率產生遠程電漿。

【0075】 腔室內之氣相沈積條件允許所揭示之組成物及反應物反應且在基板上形成含有第 6 族過渡金屬之膜。在一些具體實例中，申請者咸信經電漿處理之反應物可對反應物提供與所揭示之前驅物反應所需的能

量。

【0076】 視何種類型之膜需要待沈積而定，可向反應器中引入額外前驅物。可使用前驅物向含有第 6 族過渡金屬之膜提供額外元素。額外元素可包括鑰系元素（鏡、鉬、鎢、釷、鐳、鈾、釷、釷、鈾、鈾、鈾、鈾）、鋳、鋳、矽、鈦、錳、鈦、鈾、鉛、鎂、鋁或此等混合物。當採用額外前驅物化合物時，沈積於基板上之所得膜含有與至少一種額外元素合併之第 6 族過渡金屬。

【0077】 第 6 族成薄膜組成物及反應物可同時（化學氣相沈積）、依序（原子層沈積）或其不同組合引入反應器中。反應器可在引入組成物與引入反應物之間用惰性氣體淨化。或者，反應物與組成物可混合在一起以形成反應物/組成物混合物，且接著以混合物形式引入反應器。另一實施例為藉由脈衝（脈衝化學氣相沈積）連續引入反應物且引入第 6 族成膜組成物。

【0078】 氣化組成物及反應物可依序或同時脈衝（例如脈衝 CVD）至反應器中。各脈衝可持續約 0.01 秒至約 10 秒或者約 0.3 秒至約 3 秒或者約 0.5 秒至約 2 秒範圍內之時段。在另一具體實例中，反應物亦可脈衝至反應器中。在該等具體實例中，各氣體之脈衝可持續約 0.01 秒至約 10 秒或者約 0.3 秒至約 3 秒或者約 0.5 秒至約 2 秒範圍內之時段。在另一替代方案中，氣化組成物及反應物可自簇射頭同時噴塗，簇射頭下面旋轉固持數個晶圓之基座（空間 ALD）。

【0079】 視特定製程參數而定，可在不同長度之時間里發生沈積。大體而言，只要需要或必要即可允許繼續沈積以產生具有必要特性之膜。視特定沈積製程而定，典型膜厚度可在數埃至數百微米之範圍內變化。亦可

根據需要多次執行沈積製程以獲得所需膜。

【0080】 在一種非限制性例示性 CVD 類型製程中，所揭示之第 6 族成膜組成物之氣相及反應物同時引入反應器中。兩種物質反應形成所得的含有第 6 族過渡金屬之薄膜。當此例示性 CVD 製程中之反應物經電漿處理時，例示性 CVD 製程變為例示性 PECVD 製程。在引入腔室中之前或之後，反應物可經電漿處理。

【0081】 在一個非限制性例示性 ALD 類型製程中，所揭示之第 6 族成膜組成物之氣相引入反應器中，在其中其與適合之基板接觸。過量組成物接著可藉由淨化及/或抽空反應器自反應器移除。將所需氣體（例如  $H_2$ ）引入反應器中，在其中其以自限制方式與所吸附之組成物反應。任何過量之還原氣體藉由淨化及/或抽空反應器自反應器移除。若所需膜為第 6 族過渡金屬膜，則此兩步製程可提供所需膜厚度或可重複直至已獲得具有必需厚度之膜。

【0082】 或者，若所需膜含有第 6 族過渡金屬及第二元素，則可在以上兩步驟製程之後，將額外前驅物之蒸氣引入反應器中。額外前驅物將基於所沈積之第 6 族過渡金屬膜之性質來選擇。在引入反應器中之後，額外前驅物與基板接觸。任何過量前驅物藉由淨化及/或抽空反應器自反應器移除。可再次將所需氣體引入反應器中以使其與吸附前驅物反應。過量氣體藉由淨化及/或抽空反應器自反應器移除。若已達成所要膜厚度，則製程可終止。然而，若需要更厚膜，則可重複整個四步驟製程。藉由交替提供第 6 族成膜組成物、額外前驅物及反應物，可沈積具有所需組成及厚度之膜。

【0083】 當此例示性 ALD 製程中之反應物經電漿處理時，例示性

ALD 製程變為例示性 PEALD 製程。在引入腔室中之前或之後，反應物可經電漿處理。

【0084】 在第二非限制性例示性 ALD 類型製程中，將一種所揭示之第 6 族成膜組成物例如二第三丁基亞胺基二第三丁醇鉬 $[\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OtBu})_2]$ 之氣相引入反應器中，在其中其與 TiN 基板接觸。過量組成物接著可藉由淨化及/或抽空反應器自反應器移除。將所需氣體（例如  $\text{O}_3$ ）引入反應器中，在其中其以自限制方式與所吸附之前驅物反應以形成氧化鉬膜。任何過量氧化氣體藉由淨化及/或抽空反應器自反應器移除。可重複此等兩個步驟直至氧化鉬膜獲得典型地大約 10 埃之所需厚度。 $\text{ZrO}_2$  接著可沈積於  $\text{MoO}_x$  膜上，其中  $x$  包括 2-3 在內。舉例而言， $\text{ZrCp}(\text{NMe}_2)_3$  可充當 Zr 前驅物。使用  $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OtBu})_2$  及臭氧之上述第二非限制性例示性 ALD 製程接著可在  $\text{ZrO}_2$  層上重複，隨後在  $\text{MoO}_x$  層上沈積 TiN。所得 TiN/ $\text{MoO}_x$ / $\text{ZrO}_2$ / $\text{MoO}_x$ /TiN 堆疊可用於 DRAM 電容器。

【0085】 由上述製程產生之含有第 6 族過渡金屬之膜可包括純第 6 族過渡金屬（ $\text{M} = \text{Mn}$  或  $\text{W}$ ）、第 6 族過渡金屬矽化物（ $\text{M}_k\text{Si}_l$ ）、第 6 族過渡金屬氧化物（ $\text{M}_m\text{O}_n$ ）、第 6 族過渡金屬氮化物（ $\text{M}_o\text{N}_p$ ）膜、第 6 族過渡金屬碳化物（ $\text{M}_q\text{C}_r$ ）膜或第 6 族過渡金屬碳氮化物（ $\text{MC}_l\text{N}_p$ ），其中  $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$ 、 $q$  及  $r$  為包括 1 至 6 之範圍在內的整數。一般熟習此項技術者將認識到，藉由慎重選擇適合之所揭示之第 6 族成膜組成物、視情況選用之前驅物及反應物，可獲得所需膜組成物。

【0086】 當獲得所要膜厚度時，膜可經受進一步加工，諸如熱退火、爐退火、快速熱退火、UV 或電子束固化及/或電漿氣體暴露。熟習此項技術

者瞭解執行此等額外加工步驟所採用之系統及方法。舉例而言，含有第 6 族過渡金屬之膜可在惰性氣氛、含 H 氣氛、含 N 氣氛、含 O 氣氛或其組合下暴露在大致 200°C 至大致 1000°C 範圍內之溫度下，維持大致 0.1 秒至大致 7200 秒範圍內之時間。最佳地，在含 H 氣氛或含 O 氣氛下，溫度為 400°C，維持 3600 秒。所得膜可含有更少雜質且因此可具有產生改良之漏電流之經改良的密度。可在執行沈積製程之相同反應室中執行退火步驟。或者，可自反應室中移除基板，且在獨立裝置中執行退火/急驟退火製程。以上後處理方法中任一者（但尤其熱退火）已發現可有效地降低含有第 6 族過渡金屬之膜之碳及氮污染。此轉而往往會改良膜之電阻率。

**【0087】** 退火後，藉由所揭示方法中任一者沈積之含有鎢之膜在室溫下可具有大致 5.5  $\mu$  ohm.cm 至大致 70  $\mu$  ohm.cm，較佳大致 5.5  $\mu$  ohm.cm 至大致 20  $\mu$  ohm.cm 且更佳大致 5.5  $\mu$  ohm.cm 至大致 12  $\mu$  ohm.cm 之體電阻率。退火後，藉由所揭示方法中任一者沈積之含鉬膜在室溫下可具有大致 50  $\mu$  ohm.cm 至大致 1,000  $\mu$  ohm.cm 之體電阻率。室溫視季節而定為大致 20°C 至大致 28°C。體電阻率亦稱為體積電阻率。一般熟習此項技術者將認識到，體電阻率在室溫下對典型地大致 50 nm 厚之 W 或 Mo 膜量測。歸因於電子傳遞機制中之變化，體電阻率典型地增加以用於更薄之膜。體電阻率亦在更高溫度下增加。

**【0088】** 在另一替代方案中，所揭示之第 6 族成膜組成物可用作摻雜劑或植入劑。部分所揭示之組成物可沈積於待摻雜之膜頂部，諸如氧化銻 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) 膜、二氧化鈮 ( $\text{VO}_2$ ) 膜、氧化鈦膜、氧化銅膜或二氧化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) 膜。鉬或鎢接著在退火步驟期間擴散於膜中以形成鉬摻雜之膜  $(\text{Mo})\text{In}_2\text{O}_3$ 、

(Mo)VO<sub>2</sub>、(Mo)TiO、(Mo)CuO 或(Mo)SnO<sub>2</sub>}或鎢摻雜之膜{(W)In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>} (W)VO<sub>2</sub>、(W)TiO、(W)CuO 或(W)SnO<sub>2</sub>}。參見例如 Lavoie 等人之 US2008/0241575，其摻雜方法以全文引用之方式併入本文中。或者，使用變量能源射頻四極植入機之高能離子植入可用於將所揭示組成物之鋁或鎢摻入膜中。參見例如 Kensuke 等人, JVSTA 16(2) 1998 三月/四月，其植入方法以全文引用之方式併入本文中。在另一替代方案中，使用所揭示組成物可執行電漿摻雜、脈衝電漿摻雜或電漿浸沒離子植入。參見例如 Felch 等人, Plasma doping for the fabrication of ultra-shallow junctions Surface Coatings Technology, 156(1-3) 2002, 第 229 至 236 頁，其摻雜方法以全文引用的方式併入本文中。

### 實施例

**【0089】** 提供以下非限制性實施例以進一步說明本發明之具體實施例。然而，該等實施例並不意欲將所有包括在內且並不意欲限制本文所述之發明範疇。

#### 合成實施例 1：Mo(=NtBu)<sub>2</sub>(OiPr)<sub>2</sub>

**【0090】** MoCl<sub>2</sub>(=NtBu)<sub>2</sub> 藉由在 0°C 下在機械攪拌下將 1 莫耳當量 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 與 700 mL 二甲醚混合來合成。將 4 莫耳當量 NEt<sub>3</sub> 逐滴添加至混合物中，維持 10 分鐘。用 100 mL 二甲醚沖洗加料漏斗，其被添加至混合物中。將 9 莫耳當量 SiMe<sub>3</sub>Cl 逐滴添加至混合物中，維持 1 小時。用 100 mL 二甲醚沖洗加料漏斗，其被添加至混合物中。將 2 莫耳當量 tBuNH<sub>2</sub> 逐滴添加至混合物中，維持 30 分鐘。在室溫（大致 23°C）下過了一夜後，將所得黃色懸浮液加熱至 70°C，維持 10 小時。使懸浮液冷卻至室溫且過濾。在真空下移除溶劑且所得金粉末用戊烷洗滌。

【0091】 在-78°C下在機械攪拌下將 1 莫耳當量  $\text{MoCl}_2(=\text{NtBu})_2$  與四氫呋喃 (THF) 混合。將 THF 中之 2 莫耳當量  $\text{Li}(\text{OiPr})$  逐滴添加至混合物中。在室溫下過了一夜後，在真空下移除溶劑。所得產物用戊烷沖洗且過濾。在真空蒸餾下移除溶劑且藉由真空蒸餾純化粗產物。產生之  $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OiPr})_2$  為金液體。在圖 2 中提供開杯熱解重量分析 (TGA) 曲線。在 1 托下蒸氣壓為 91°C。

#### 合成實施例 2： $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OtBu})_2$

【0092】 在-78°C下在機械攪拌下將 1 莫耳當量  $\text{MoCl}_2(=\text{NtBu})_2$  與四氫呋喃 (THF) 混合。將 THF 中之 2.8 莫耳當量  $\text{Li}(\text{OtBu})$  逐滴添加至混合物中。在室溫下過了一夜後，在真空下移除溶劑。所得產物用 500 mL 戊烷沖洗且過濾。在真空蒸餾下移除溶劑且藉由真空蒸餾純化粗產物。所產生之  $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OiPr})_2$  為黃色油狀物。在圖 2 中提供開杯 TGA 曲線。在 1 托下蒸氣壓為 93°C。

$^1\text{H-NMR}$   $\delta_{\text{H}}$ : 9.00 ppm (s, 9H, N-C-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 9.28 ppm (s, 9H, O-C-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>)。

【0093】 藉由將樣品放入乾式 100 °C 加熱器 7 週測試  $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OtBu})_2$  之穩定性。產物變得極微暗，但如圖 3 中所示，經由 TGA 殘餘物不增加。

#### 合成實施例 3： $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OEt})_2$

【0094】 在 -78 °C 下在機械攪拌下將 1 莫耳當量  $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{NMe}_2)_2$  與四氫呋喃 (THF) 混合。將 2 莫耳當量 EtOH 逐滴添加至混合物中。在室溫下過了一夜後，在真空下移除溶劑且所得橙色油狀物藉由真空蒸餾純化。所產生之純化  $\text{Mo}(=\text{NtBu})_2(\text{OEt})_2$  為棕色蠟。

在圖 2 中提供開杯 TGA 曲線。在 1 托下蒸氣壓為 129°C。

#### 合成實施例 4：Mo(=O)<sub>2</sub>(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

【0095】 在 -78°C 下在機械攪拌下將 1 莫耳當量 MoCl<sub>2</sub>(=O)<sub>2</sub> 與乙醚混合。將乙醚中之 2 莫耳當量 Na(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 逐滴添加至混合物中。在室溫下過了一夜後，過濾所得產物且藉由真空蒸餾純化。所產生之 Mo(=O)<sub>2</sub>(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 為黃色液體。在圖 2 中提供開杯 TGA 曲線。

#### 比較合成實施例：Mo(=NtBu)<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

【0096】 在 -78 °C 下在機械攪拌下將 1 莫耳當量 MoCl<sub>2</sub>(=NtBu)<sub>2</sub> 與四氫呋喃 (THF) 混合。將 THF 中之 2 莫耳當量 Li(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 逐滴添加至混合物中。在室溫下過了一夜後，在真空下移除溶劑。所得產物用 300 mL 戊烷沖洗且過濾。在真空蒸餾下移除溶劑且藉由真空蒸餾純化粗產物。所產生之 Mo(=NtBu)<sub>2</sub>(OiPr)<sub>2</sub> 為橙色液體。在圖 2 中提供開杯 TGA 曲線。在 1 托下蒸氣壓為 77°C。

#### 實施例 1

【0097】 使用展示於圖 1 中之典型 ALD 系統來執行氧化鉬膜之 ALD 沈積。將反應器之壓力及溫度分別保持在 0.356 托及 250°C 下。將 Mo(=NtBu)<sub>2</sub>(OtBu)<sub>2</sub> 來源儲存於保持在 75°C 下罐中。使用 85 sccm 氬載氣將前驅物傳遞至反應器 1、5 或 7 秒，隨後 30 秒氬氣淨化。500 sccm O<sub>3</sub> 反應物接著傳遞至反應器 1 秒，隨後 30 秒氬氣淨化。在大致 0.4Å/循環之速率下沈積所得 MoO<sub>2</sub> 膜。在藉由 X 射線光電子光譜 (XPS) 測定時所得 MoO<sub>2</sub> 膜含有大致 24% Mo、73% O、2% N 及小於 1% C。所得膜之 X 射線繞射展示由於前驅物為 Mo<sup>(+6)</sup> 而出人意料之 Mo<sup>(+4)</sup>O<sub>2</sub>。在強 O<sub>3</sub> 氧化劑存在下 Mo<sup>(+6)</sup> 不應還原

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 1 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

11：反應器

12：饋入源

13：饋入源

14：饋入源

15：冷阱

BV：蝶形閥

L1：線

L2：線

L3：線

L4：線

L5：線

L6：線

L7：線

MFC1：質量流量控制器

MFC2：質量流量控制器

MFC3：質量流量控制器

MFC4：質量流量控制器

PG1：壓力計

PG2：壓力計

PG3：壓力計

PMP：泵

V1：截流閥

V2：截流閥

V3：截流閥

V4：截流閥

V5：截流閥

V6：截流閥

V7：截流閥

V8：截流閥

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

# 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)

鉬組成物及其用於形成氧化鉬膜之用途

MOLYBDENUM COMPOSITIONS AND THEIR USE TO FORM  
MOLYBDENUM OXIDE FILMS

## 【相關申請案之交叉參考】

【0001】 本申請案主張於 2014 年 8 月 14 日申請之美國臨時申請案第 62/037,469 號之權益，出於所有目的以全文引用的方式併入本文中。

## 【技術領域】

【0002】 本發明揭示第 6 族成膜組成物，其包含含有第 6 族過渡金屬之前驅物。本發明亦揭示合成所揭示之前驅物及使用所揭示之前驅物經由氣相沈積製程在基板上沈積含有第 6 族過渡金屬之膜的方法。

## 【先前技術】

【0003】 鎢獲得對製造奈米裝置有效之許多不同應用。純鎢之沈積可用於填充接觸電晶體源極及汲極之孔洞(「接觸孔」)，且亦用於填充金屬連續層之間的通孔。此方法稱為「鎢栓塞」製程。歸因於使用  $WF_6$  所沈積之膜之良好特性可開發鎢之利用率。然而，有必要提供諸如 Ti/TiN 之黏著/阻擋層，以藉由氟防止下伏 Si 被侵蝕，且確保鎢黏著至二氧化矽。

【0004】 可在多晶矽閘極頂部上使用鎢矽化物以增加閘極線之傳導率且因此增加電晶體速度。此方法在 DRAM 製造中普及，其中閘極亦為電路之字線。可使用  $WF_6$  及  $SiH_4$ ，但由於二氯矽烷( $SiCl_2H_2$ ) 允許較高沈積溫度且因此在沈積膜中產生較低氟濃度，更通常採用二氯矽烷作為矽源。

108年02月13日修正替換頁

【0005】 在微電子電路中氮化鎢 ( $WN_x$ ) 視為針對銅擴散之良好阻擋層。 $WN_x$  亦可用於用於薄膜電容器及場效電晶體之電極。

【0006】 可使用氧化鋁作為 DRAM 電容器之薄層。參見例如 Elpida 之 US2012/309162 或 US2014/187015。氧化鋁層可沈積於 TiN 層上，之後沈積  $ZrO_2$  層。氧化鋁層接著可有助於增加  $ZrO_2$  層之沈積速率。氧化鋁層可沈積於  $ZrO_2$  層上且 TiN 層沈積於氧化鋁層上，產生 TiN/ $MoO_x$ / $ZrO_2$ / $MoO_x$ /TiN 堆疊。堆疊中之氧化鋁層可減小漏電流。

【0007】 電色裝置為當施加電壓時改變其光學特性（主要其透射比）之光電化學系統。因此，光電化學系統可用於許多應用，諸如但不限於智慧型窗、汽車天窗、遮光物、遮陽板或後視反射鏡、用於汽車之平板顯示器、架構、顯示器及光電應用如天窗、面板顯示器、水族館、濾光器及光導管之屏幕及其他光電裝置。過渡金屬氧化物已用作無機電色材料。在彼等過渡金屬氧化物之中，三氧化鎢 ( $WO_3$ , n 型半導體)，為最廣泛研究的材料中之一者，此係由於其在可見及紅外線區域中之電色特性、高著色效率及相對低的價格。當  $WO_3$  在陰極極化下還原時， $WO_3$  之顏色自透明或黃色變成深藍。

【0008】 當施加電壓時，有機發光二極體 (OLED) 裝置在特定的波長範圍下涉及光發射。亦已報導使用過渡金屬氧化物作為 OLED 中陽極及陰極處之電極界面改質層用於降低操作電壓，操作電壓為改良裝置可靠的主要參數之一。在彼等過渡金屬氧化物之中，氧化鎢或氧化鋁作為陽極緩衝層提供諸如可見區中極高透明度及匹配有機分子之能量位準的優點。

(Applied Physics Letters, 2007, 91, 113506)。

104年12月03日修正替換頁

【0057】 第 6 族成膜組成物饋入源 12 可使用鼓泡方法將組成物引入反應器 11 中，且藉由線 L1 連接至惰性氣體饋入源 14。線 L1 具備截流閥 V1 及此閥門下游之流動速率控制器，例如質量流控制器 MFC1。組成物自其饋入源 12 經由線 L2 引入反應器 11 中。於上游側提供以下各者：壓力計 PG1、截流閥 V2 及截流閥 V3。

【0058】 反應物饋入源 13 包含使反應物保持氣態、液態或固態形式之容器。反應物之蒸氣自其饋入源 13 經由線 L3 引入反應器 11 中。在線 L3 中提供截流閥 V4 及 V5 及質量流控制器，例如質量流控制器 MFC2。此線 L3 連接至線 L2。

【0059】 惰性氣體饋入源 14 包含使惰性氣體保持氣態形式之容器。惰性氣體可自其饋入源經由線 L4 引入反應器 11 中。線 L4 在上游側具備以下各者：截流閥 V6、質量流控制器 MFC3 及壓力計 PG2。線 L4 與截流閥 V4 上游之線 L3 接合。

【0060】 線 L5 自線 L1 上截流閥 V1 上游分叉；此線 L5 在截流閥 V2 與截流閥 V3 之間接合線 L2。線 L5 具備視為來自上游側之截流閥 V7 及質量流控制器 MFC4。

【0061】 線 L6 在截流閥 V3 與 V4 之間分叉進入反應室 11 中。此線 L6 具備截流閥 V8。

【0062】 在反應器 11 底部提供達至泵 PMP 之線 L7。此線 L7 在上游側上含有以下各者：壓力計 PG3、用於控制背壓之蝶形閥 BV 及冷阱 15。此冷阱 15 包含管道（圖中未示），其在其圓周上具備冷卻器（圖中未示），且旨在收集鎢前驅物及相關副產物。

104年12月03日修正替換頁

【0063】 反應器可為裝置內的任何殼體或腔室，其中沈積法在適合於引起化合物反應且形成層之條件下發生，諸如但不限於平行板型反應器、冷壁型反應器、熱壁型反應器、單晶圓反應器、多晶圓反應器或其他類型之沈積系統。

【0064】 反應器含有將沈積膜之一或多個基板。基板一般定義為在其上進行製程之材料。基板可為用於半導體、光伏、平板或 LCD-TFT 裝置製造之任何適合之基板。適合基板之實例包括晶圓，例如矽、二氧化矽、玻璃或 GaAs 晶圓。晶圓可具有自先前製造步驟在其上沈積之一或多層不同材料。舉例而言，晶圓可包括矽層（結晶、非晶形、多孔等）、氧化矽層、氮化矽層、氮氧化矽層、碳摻雜之氧化矽（SiCOH）層或其組合。此外，晶圓可包括銅層或貴金屬層（例如鉑、鈮、銻或金）。晶圓可包括阻擋層，諸如錳、氧化錳等。亦可使用諸如聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)聚(苯乙烯磺酸)[PEDOT:PSS]之塑膠層。層可為平面或經圖案化的。所揭示之製程可直接將含有第 6 族之層沈積在晶圓上或直接沈積在晶圓頂部上之一個或一個以上（當經圖案化層形成基板時）層上。此外，一般熟習此項技術者將認識到，本文中所使用之術語「膜（film）」或「層（layer）」係指放於表面上或在表面上擴散且該表面可為溝槽或線之一定厚度之某一物質。遍及本說明書及申請專利範圍，晶圓及上面之任何締合層稱為基板。舉例而言，氧化鉬膜可沈積至 TiN 層上。在後續加工中，氧化鉬層可沈積於鉬層上，第二鉬層可沈積於氧化鉬層上，且 TiN 層可沈積於第二鉬層上，形成 TiN/MoO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>/MoO<sub>x</sub>/TiN 堆疊（x 在包括 2-3 範圍內），用於 DRAM 電容器。

【0065】 反應器內溫度及壓力保持在適用於氣相沈積之條件下。換言

104 年 12 月 03 日 修正 替換頁
------------------------

為  $\text{Mo}^{(+4)}$ 。申請者咸信亦可以寄生 CVD 模式沈積某一金屬  $\text{Mo}(0)$ ，其與  $\text{Mo}^{(+6)}\text{O}_3$  反應且將  $\text{Mo}^{(+6)}\text{O}_3$  還原為  $\text{Mo}^{(+4)}\text{O}_2$ 。  $\text{MoO}_2$  膜可降低膜之功函數，且可能歸因於金紅石相可在 DRAM 堆疊中產生較低漏電流。

**【符號說明】****【0098】**

11：反應器

12：饋入源

13：饋入源

14：饋入源

15：冷阱

BV：蝶形閥

L1：線

L2：線

L3：線

L4：線

L5：線

L6：線

L7：線

MFC1：質量流量控制器

MFC2：質量流量控制器

MFC3：質量流量控制器

MFC4：質量流量控制器

104年12月03日修正替換頁

PG1：壓力計

PG2：壓力計

PG3：壓力計

PMP：泵

V1：截流閥

V2：截流閥

V3：截流閥

V4：截流閥

V5：截流閥

V6：截流閥

V7：截流閥

V8：截流閥

I656232

## 發明摘要

※ 申請案號：104125769

※ 申請日：104年8月7日

※IPC 分類：C23C 16/40 (2006.01)  
H01L 21/285 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

鉬組成物及其用於形成氧化鉬膜之用途

MOLYBDENUM COMPOSITIONS AND THEIR USE TO FORM  
MOLYBDENUM OXIDE FILMS

## 【中文】

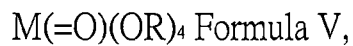
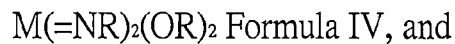
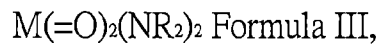
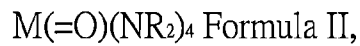
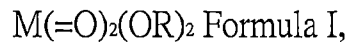
本發明揭示鉬成膜組成物，其包含選自由以下組成之群的含有鉬之前驅物：

 $M(=O)_2(OR)_2$  式 I， $M(=O)(NR_2)_4$  式 II， $M(=O)_2(NR_2)_2$  式 III， $M(=NR)_2(OR)_2$  式 IV，及 $M(=O)(OR)_4$  式 V，

其中 M 為 Mo 且各 R 獨立地為 H、C1 至 C6 烷基或 SiR'<sub>3</sub>，其中 R' 為 H 或 C1 至 C6 烷基。本發明亦揭示合成所揭示之組成物及使用所揭示之組成物經由氣相沈積製程在基板上沈積含有鉬之膜的方法。

**【英文】**

Disclosed are Molybdenum film forming compositions comprising Molybdenum-containing precursors selected from the group consisting of:



wherein M is Mo and each R is independently H, a C1 to C6 alkyl group, or SiR'<sub>3</sub>, wherein R' is H or a C1 to C6 alkyl group. Also disclosed are methods of synthesizing and using the disclosed compositions to deposit Molybdenum-containing films on substrates via vapor deposition processes.

## 申請專利範圍

1. 一種第 6 族成膜組成物，其包含選自由以下組成之群的含有第 6 族過渡金屬之前驅物：  
 $M(=O)(NR_2)_4$  式 I，  
 $M(=O)_2(NR_2)_2$  式 II，及  
 $M(=NR)_2(OR)_2$  式 III，  
其中 M 為 Mo 且各 R 獨立地為 H、C1 至 C6 烷基或  $SiR'_3$ ，其中 R' 為 H 或 C1 至 C6 烷基。
2. 如申請專利範圍第 1 項之第 6 族成膜組成物，其中該前驅物具有式  $M(=O)(NR_2)_4$ 。
3. 如申請專利範圍第 1 項之第 6 族成膜組成物，其中該前驅物具有式  $M(=O)_2(NR_2)_2$ 。
4. 如申請專利範圍第 1 項之第 6 族成膜組成物，其中該前驅物具有式  $M(=NR)_2(OR)_2$ 。
5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之第 6 族成膜組成物，其中各 R 係獨立地選自由以下組成之群：H、Me、Et、nPr、iPr、nBu、iBu、sBu、tBu、第三戊基及  $SiMe_3$ 。
6. 如申請專利範圍第 5 項之第 6 族成膜組成物，其中該前驅物為  $Mo(=NtBu)_2(OtBu)_2$ 。
7. 一種在基板上沈積含有第 6 族過渡金屬之膜之方法，其包含以下步驟：  
向具有基板安置其中之反應器中引入如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之該第 6 族成膜組成物之蒸氣，及將至少部分該含有第 6 族

過渡金屬之前驅物沈積至該基板上。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其進一步包括向該反應器中引入至少一種反應物。
9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該反應物係選自由以下組成之群：  
 $H_2$ 、 $H_2CO$ 、 $N_2H_4$ 、 $NH_3$ 、 $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $Si_3H_8$ 、 $SiH_2Me_2$ 、 $SiH_2Et_2$ 、 $N(SiH_3)_3$ 、  
及  $H_2$ 、 $H_2CO$ 、 $N_2H_4$ 、 $NH_3$ 、 $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $Si_3H_8$ 、 $SiH_2Me_2$ 、 $SiH_2Et_2$  或  $N(SiH_3)_3$   
之氫自由基、及其混合物。
10. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該反應物係選自由以下組成之群：  
 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 、 $NO$ 、 $N_2O$ 、 $NO_2$ 、及  $O_2$ 、 $O_3$ 、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 、 $NO$ 、 $N_2O$   
或  $NO_2$  之氧自由基、及其混合物。
11. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中將該第 6 族成膜組成物及該反應物同時引入該反應器中，且該反應器經配置用於化學氣相沈積。
12. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中將該第 6 族成膜組成物及該反應物依序引入腔室中，且該反應器經配置用於原子層沈積。

圖式

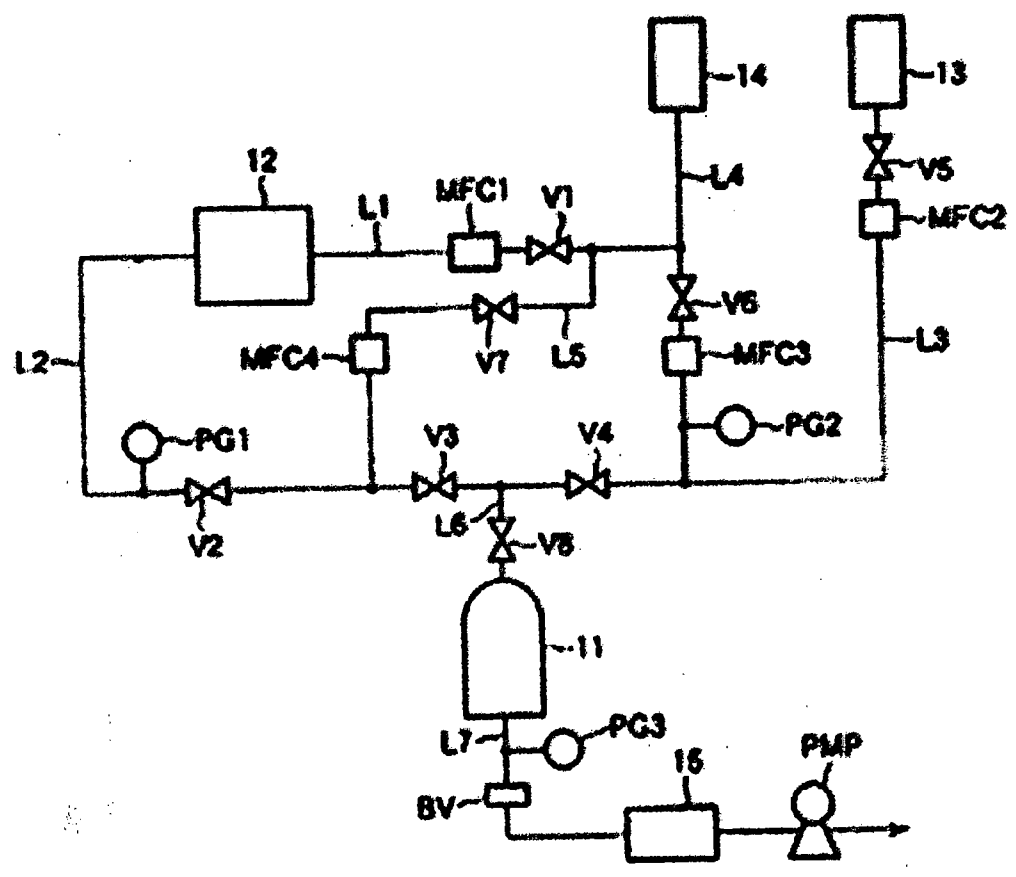


圖 1

108年02月13日修正替換頁

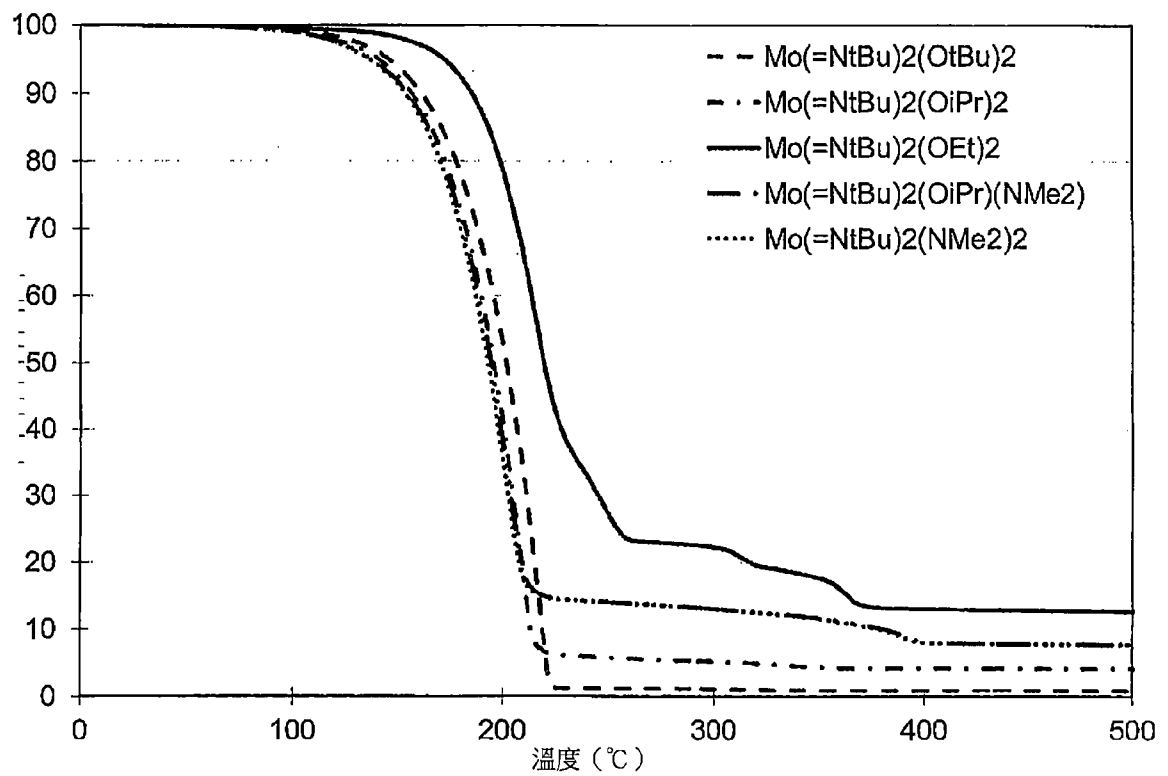


圖2

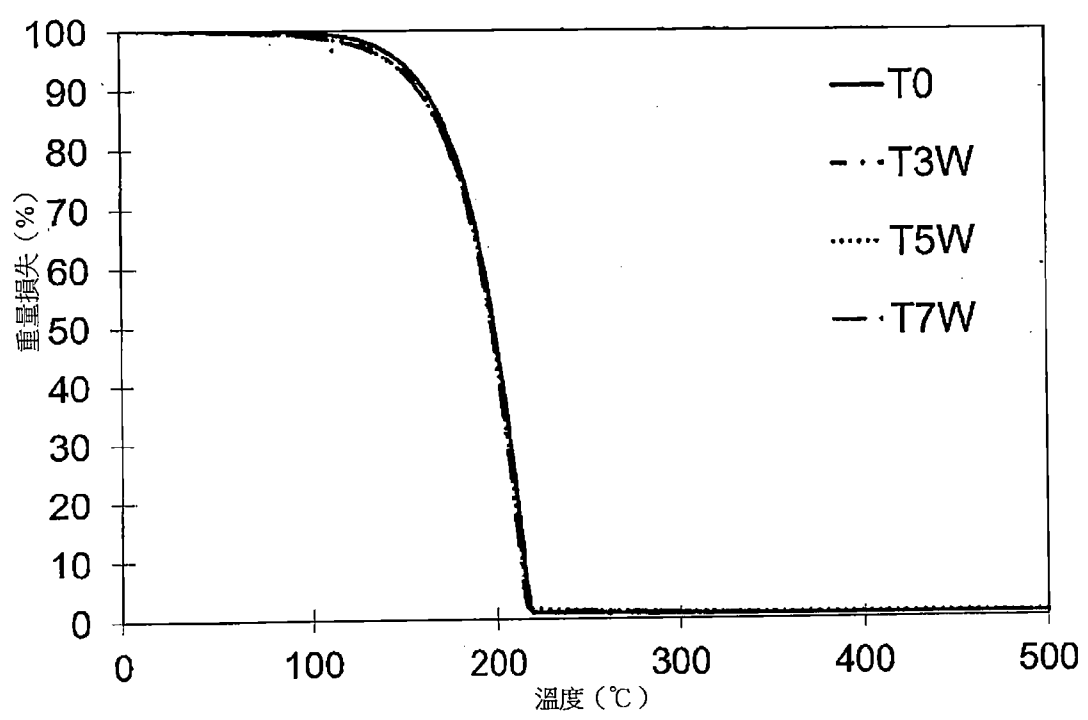


圖3