

(此處由本局於收  
文時黏貼條碼)

200604367

# 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：94107427

※申請日期：94.3.11

※IPC 分類：C23C16/00, C07F7/02

## 一、發明名稱：(中文/英文)

用於沈積陶瓷及金屬膜之前驅物化合物以及其製備方法

PRECURSOR COMPOUNDS FOR DEPOSITION OF CERAMIC AND  
METAL FILMS AND PREPARATION METHODS THEREOF

## 二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

羅門哈斯公司

ROHM AND HAAS COMPANY

代表人：(中文/英文)(簽章) 華羅士 詹姆斯 G/ VOUIROS, JAMES G.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國·賓州 19106-2399·費勒德費亞市·獨立大道西區 100 號

100 Independence Mall West Philadelphia, Pennsylvania

19106-2399, U. S. A.

國籍：(中文/英文) 美國/U. S. A.

## 三、發明人：(共1人)

姓名：(中文/英文)

1. 容後補呈/SHIN, HYUN KOOK

國籍：(中文/英文) 1. 韓國/KOREA

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. 韓國 2004年3月12日 10-2004-0016960 （主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

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。

## 九、發明說明：

[發明所屬之技術領域]

本發明係關於用於沈積陶瓷及金屬膜之前驅物化合物。更具體而言，本發明係關於用於矽基材上沈積陶瓷及金屬膜之前驅物化合物，該金屬膜例如金屬氮化物、金屬氧化物、金屬矽化物、混合型金屬氮化物、氧化物及矽化物及純金屬，其製備方法以及使用這些化合物在基材上形成薄膜的方法。

[先前技術]

大體而言，金屬氮化物膜具有有趣的性質，包括優異的硬度、高熔點及對有機溶劑與酸類的耐性。具體而言，氮化鈦(「TiN」)、氮化鉭(「Ta<sub>2</sub>N」)及矽氮化鉭(「TaSiN」)被半導體工業用作擴散阻障層以防止用於(互連件)配線的鋁(「Al」)及銅(「Cu」)擴散至矽基材內。

此外，鈦(「Ti」)及鉭(「Ta」)金屬膜係用作為矽基材與電極、互連件材料以及擴散阻障層之間的黏附層(膠黏層)。當這些鈦與鉭金屬膜沈積於矽上時，可透過與矽層的反應形成矽化鈦(「TiSi」)及矽化鉭(「TaSi」)。依此方式，使它們可作為增強黏附性不良的矽基材與其他金屬(Al、Cu、TiN等等)之間的黏附力之薄膜。

再者，氧化鋁(「Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>」)、氧化鈦(「TiO<sub>2</sub>」)、五氧化二鉭(「Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>」)及五氧化二鉬(「Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>」)等金屬氧化物膜為具有比氧化矽(「SiO<sub>2</sub>」)更高的介電常數之陶瓷基材，該金屬氧化物膜用於半導體裝置的電容器方面的時間最

久。因此，試圖以這些金屬氧化物膜用於高積體、高容量的記憶半導體的電容器中。

上述的金屬氮化物、金屬氧化物、金屬矽化物及純金屬膜大體上都藉由所謂濺鍍的物理氣相沈積來沈積，濺鍍在半導體製程中使用電子束(「e-beam」)。這種物理氣相沈積方法會在經活化的金屬或陶瓷粒子跳脫所謂靶材之高純度的、固體化的陶瓷材料之時，在矽上形成薄膜。這些粒子在超高真空中藉由電子束提供至靶材而活化。

然而，在 256 MB 以上的奈米級半導體裝置，舉例來說 1 GB 及 4 GB 裝置之製造方面，電路線寬快速地降到  $0.25\ \mu\text{m}$ 、 $0.11\ \mu\text{m}$  及  $0.09\ \mu\text{m}$  的大小。利用現今用於 256MB DRAM(動態隨機存取記憶體)及更小裝置的濺鍍型物理氣相沈積，該物理氣相沈積有某些較不良的階梯覆蓋(step coverage)，在用於接觸孔及具高度小型化之深寬比(aspect ratio)的導通孔之填充方法等應用方面有限制。

相對於此，用於基材上沈積純金屬、金屬氮化物、金屬氧化物及金屬矽化物膜的原子層沈積(「ALD」)及化學氣相沈積(「CVD」)具有能夠克服傳統物理氣相沈積的缺點。因此，使這些使用 ALD 及 CVD 以供奈米級記憶半導體之製造用的膜沈積方法之應用持續成長。

扮演著如同物理氣相沈積的高純度靶材的相同角色，以所謂前驅物的高純度有機(或無機)金屬化合物用於化學氣相沈積及原子層沈積。選擇適當的化學化合物作為前驅物可說是使用化學氣相沈積法或原子層沈積法沈積具優異

物理性質之純金屬、金屬氮化物、金屬氧化物及金屬矽化物膜時最重要、基本的要求。

特別是在奈米級半導體製程中，以多層互連件結構用於晶片以達到最小化及高集積度。這種結構需要各式各樣的 ALD 及 CVD 技術，為配線、介電膜、擴散阻障層及電極所需要這些 ALD 及 CVD 技術。以不同前驅物應用於這些薄膜所用的化學氣相沈積及原子層沈積方法的結果，造成生產方法的複雜度提高。為了達成奈米級半導體製程，必須研發可用於化學氣相沈積及原子層沈積的優異多用途前驅物。

半導體產業以金屬氮化物膜及混合型金屬氮化物/矽化物膜作為擴散阻障層以防止用於配線的鋁及銅擴散至矽基材內。在這些當中，氮化鈮及矽氮化鈮的性質使得它們最適於作為擴散阻障層。

之所以如此的原因在於原子層沈積及化學層沈積建造的氮化鈮膜具有錯亂的晶粒邊界結構，所以可有效地防止鋁或銅擴散至矽基材內，而且因為鈮不會與銅起反應，所以具有優異的安定性。此外，Ta-Si-N 膜等三元材料具有不定形結構，因此沒有晶粒邊界，可有效地抑制銅的擴散。

運用原子層沈積或化學氣相沈積的金屬氮化物(矽化物)(例如，TiN、ZrN、VN、TaN、NbN、TaSiN)膜之沈積使用前驅物，例如金屬氯化物( $MCl_n$ )、金屬氟化物( $MF_n$ )或金屬胺化物( $M(NR_2)_n$ )，在氮( $N_2$ )、氬(Ar)或氨( $NH_3$ )及矽烷( $SiH_4$ )氣體的環境之下進行熱解(pyrolysis)的方法。

關於此，自從 1925 年 A.E. Van Arkel 及 J.H. DeBoer 引入運用氯化鈦(「 $\text{TiCl}_4$ 」)以供氮化鈦沈積的技術開始，一直持續進行相關方法的研究。運用胺化鈦( $\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$ )，其中  $\text{R}=\text{Me}$ (或  $\text{CH}_3$ )、 $\text{Et}$ (或  $\text{C}_2\text{H}_5$ )或  $\text{Ti}(\text{NEtMe})_4$  的方法從 1990 年代就已經開始進行開發。

關於使用原子層沈積或化學氣相沈積建造 TaN 膜，現有的技術包括使用無機化合物，例如  $\text{TaF}_5$ 、 $\text{TaCl}_5$ 、 $\text{TaBr}_5$  及  $\text{TaI}_5$ ，的方法及使用有機金屬化合物，例如伍(二甲基胺基)鉭(「 $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ 」)、伍(二乙基胺基)鉭(「 $\text{Ta}(\text{NEt}_2)_5$ 」)、伍(乙基甲基胺基)鉭(「 $\text{Ta}(\text{NEtMe})_5$ 」)及第三丁基亞胺基叁(二乙基胺基)鉭(「 $\text{Me}_3\text{CN}=\text{Ta}(\text{NEt}_2)_3$ 」)，的方法。然而，以這些習知的化合物作為前驅物時，存在幾個問題。

利用  $\text{TaF}_5$ 、 $\text{TaCl}_5$ 、 $\text{TaBr}_5$  及  $\text{TaI}_5$  等固態無機化合物，難以得到充分的、指定的蒸氣壓，而這卻是對於沈積方法中的前驅物之基本要求。此外，若以  $\text{TaF}_5$  及  $\text{TaCl}_5$  等金屬鹵化物化合物作為前驅物，對半導體裝置的操作有極大危害性的 F 或 Cl 等不純物有時候會穿過沈積中的薄膜。再者，該等前驅物由於膜沈積需要高溫而變得不利。

為了克服此類缺點，越來越廣泛地使用屬於液體的鉭-醯胺類、可用於較低溫的膜沈積，而且在沈積條件之下具相當高的蒸氣壓之不含鹵元素的有機金屬化合物作為前驅物。

鉭-胺化合物當中，伍(二甲基胺基)鉭可作為粒子來源，因為其於常溫下為固體，在製程期間能使前驅物凝結

於氣體運送管內及沈積反應室器壁上。然而，因為要利用固態化合物提供再現性氣體壓力有困難，所以其用途有限。相對於此，伍(二乙基胺基)鉭，在常溫下為液態化合物，在沈積製程條件之下具有蒸氣壓允許的用途。然而，因為當伍(二乙基胺基)鉭在獲得可敷使用的純度之純化製程期間受熱時，將近 50% 的化合物將變成亞胺基-鉭化合物 ( $\text{EtN}=\text{Ta}(\text{NEt}_2)_3$ ) 而以 50:50 的混合物存在，所以伍(二乙基胺基)鉭將使沈積製程的可靠度變差。此外，正在沈積中的 TaN 膜中會產生相當大量的碳污染。

為了改良上述的鉭胺化合物，已經開發出伍(乙基甲基胺基)鉭 ( $\text{Ta}(\text{NEtMe})_5$ ) 及第三丁基亞胺基叁(二乙基胺基)鉭。伍(乙基甲基胺基)鉭為具較高蒸氣壓的安定液態化合物，但與其他鉭-胺化合物相比，正在沈積中的 TaN 膜中由於其乙基甲基胺基配位基特性，使其具有產生少量碳污染之非常重要的優點。然而，咸認為為了獲得高蒸氣壓而加熱時，部分的化合物會變成亞胺基化合物，如同  $\text{Ta}(\text{NEt}_2)_5$  的情況一般。此外，由於所沈積的薄膜一般都是介電性  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  而非導體 TaN 的事實也會造成不利。

第三丁基亞胺基叁(二乙基胺基)鉭 ( $\text{Me}_3\text{CN}=\text{Ta}(\text{NEt}_2)_3$ ) 即使為了提高蒸氣壓而加熱到攝氏 100 度以上也還是安定的液態化合物。與介電性  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  相比，由於 Ta 與 N 之間的強亞胺基雙鍵之存在而使傳導性 TaN 相的產生變得有利。然而，由於加熱到高於攝氏 100 度的溫度時涉及相持久性的問題使第三丁基亞胺基叁(二

乙基胺基)鉭變得不利，而且  $\text{Me}_3\text{CN}=\text{Ta}(\text{NEt}_2)_3$  前驅物也涉及比使用  $\text{Ta}(\text{NEtMe})_5$  前驅物時，沈積的 TaN 膜中有更多碳污染產生。

[發明內容]

因此，考量以上提供的資料，在選擇適於使用原子層沈積或化學氣相沈積達到成功膜沈積的前驅物方面有相當大的重要性。基於這些事實，本發明者對奈米級半導體製程中可小心地應用於化學氣相沈積及原子層沈積之前驅物的開發進行研究之後完成本發明。

本發明提供用於沈積陶瓷及金屬膜之前驅物化合物，該前驅物化合物可顯著改善上述用於膜沈積的前驅物化合物之問題，而且可有效地應用於金屬氮化物、金屬氧化物、金屬矽化物、混合型金屬氮化物、氧化物與矽化物及純金屬的陶瓷及金屬膜之沈積。本發明提供化學式 1 所示之用於沈積陶瓷及金屬膜的前驅物化合物：



式中 M 為週期表中第 3A、4A、5A、3B、4B、5B、6B、7B 或 8B 族的金屬；n 為 3 至 6 的整數，而且 R、R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup>，可能相同或不同，係選自烷基、全氟烷基、烷基胺基烷基、烷氧基烷基、矽烷基烷基、烷氧基矽烷基烷基、環烷基、苯甲基、烯丙基、烷基矽烷基、烷氧基矽烷基、烷氧基烷基矽烷基及胺基烷基矽烷基所構成的組群，此基團各自具 1 至 8 個氫或碳原子，但若 n=5 且 R 係選自烷基、矽烷基、環烷基及苯甲基時，R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 至少一者不為甲基或

乙基。

另外，本發明提供用於製備供上述陶瓷及金屬膜之沈積用的前驅物化合物之方法。

[實施方式]

以下用於說明書中的縮寫將具有以下意義：MB=百萬位元組；GB=十億位元組；cm=公分；mm=毫米； $\mu\text{m}$ =微米； $\text{\AA}$ =埃；mL=毫升；g=克； $^{\circ}\text{C}$ =攝氏度；Py=吡啶；Me=甲基；Et=乙基；i-Pr=異丙基；t-Bu=第三丁基；及sec-Bu=第二丁基。

本發明提供用於沈積陶瓷及金屬膜之前驅物化合物，該前驅物化合物可顯著改善上述用於膜沈積的前驅物化合物之問題，而且可有效地應用於金屬氮化物、金屬氧化物、金屬矽化物、混合型金屬氮化物、氧化物與矽化物及純金屬的陶瓷及金屬膜之沈積。用於沈積本發明的陶瓷及金屬膜之前驅物化合物為化學式 1 所示者：



式中 M 為週期表中第 3A、4A、5A、3B、4B、5B、6B、7B 或 8B 族的金屬；n 為 3 至 6 的整數，而且 R、 $\text{R}^1$  及  $\text{R}^2$ ，可能相同或不同，係選自由烷基、全氟烷基、烷基胺基烷基、烷氧基烷基、矽烷基烷基、烷氧基矽烷基烷基、環烷基、苯甲基、烯丙基、烷基矽烷基、烷氧基矽烷基、烷氧基烷基矽烷基及胺基烷基矽烷基所構成的組群，此基團各自具 1 至 8 個氫或碳原子，若  $n=5$  且 R 係選自烷基、矽烷基、環烷基及苯甲基時， $\text{R}^1$  及  $\text{R}^2$  至少一者不為甲基

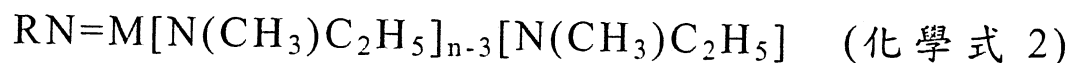
或乙基。

在化學式 1 的化合物中，R 適合含 1 至 4 個碳原子的烷基矽烷基或烷氧基烷基矽烷基，或含 1 至 6 個碳原子的烷基，而且具體而言 R 較佳為選自由  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 、 $t\text{-Bu}_3\text{Si}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $i\text{-Pr}$ 、 $t\text{-Bu}$ 、 $\text{sec-Bu}$  及  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  所構成的群組，更佳地選自  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 、 $t\text{-Bu}$  及  $i\text{-Pr}$ 。

此外，化學式 1 的化合物中， $\text{R}^1$  及  $\text{R}^2$ ，可相同或不同，較佳為選自含 1 至 4 個氫或碳原子的烷基或烷基矽烷基所構成的組群，而且  $\text{R}^1$  及  $\text{R}^2$  較佳為各自不同且選自  $\text{CH}_3$  及  $\text{C}_2\text{H}_5$ 。若  $n=5$  且 R 係選自選自烷基、矽烷基烷基、環烷基及苯甲基時，那麼  $\text{R}^1$  及  $\text{R}^2$  至少一者不為甲基或乙基，而且較佳地  $\text{R}^1$  及  $\text{R}^2$  至少一者為含 3 至 8 個，較佳地 3 至 4 個碳原子的烷基。

M 較佳地選自第 5B、4B 及 4A 族的金屬。「n」的值為 M 的氧化數。舉例來說，其中 M 為代表氧化數+5 的 5B 族金屬，n 等於 5；其中 M 為代表氧化數+4 的第 4B 或 4A 族金屬，n 等於 4；以及其中 M 為代表氧化數+3 的第 3A 族金屬，n 等於 3。

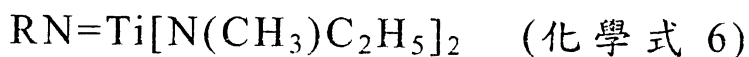
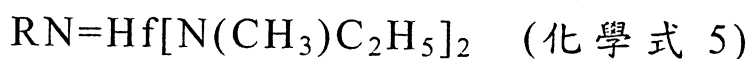
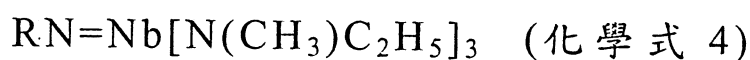
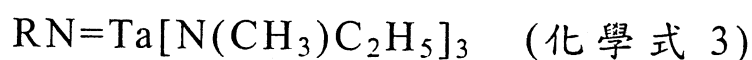
化學式 1 所示的較佳化合物為化學式 2 所示的化合物：



式中 R 係選自由  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 、 $t\text{-Bu}_3\text{Si}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $i\text{-Pr}$ 、 $t\text{-Bu}$ 、 $\text{sec-Bu}$  及  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  所構成的群組，M 為週期表中第 3A、4A、

5A、3B、4B、5B、6B、7B 或 8B 族的金屬；n 為對應於 M 的氧化數之 3 至 6 的整數，而且  $R^1$  及  $R^2$  為各自不同且選自  $CH_3$  及  $C_2H_5$ ，但若  $n=5$ ，R 就不為  $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $CH_3CH_2CH_2$ 、i-Pr、t-Bu、sec-Bu 及  $CH_3CH_2CH_2CH_2$ 。在一具體例中，M 係選自第 3A、4A、3B、4B、6B、7B 或 8B 族的金屬。

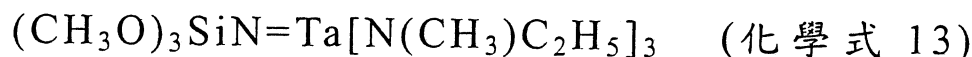
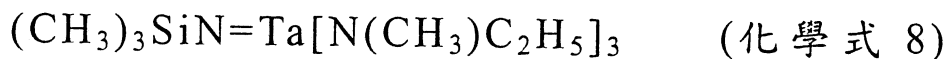
化學式 1 的化合物中，M 較佳為選自第 5B、4B 及 4A 族的金屬，更佳地選自由鈮(tantalum)、鈮(niobium)、鈷(hafnium)、鋯(zirconium)、鈦(titanium)、矽(silicon)及鍺(germanium)所構成的組群。在另一個具體例中，M 係選自銻、鎳及鋁。又更佳的是化學式 3 所示的化合物，其中 M 為鈮(Ta)且 n 等於 5；化學式 4 所示的化合物，其中 M 為鈮(Nb)且 n 等於 5；化學式 5 所示的化合物，其中 M 為鈷(Hf)且 n 等於 4；化學式 6 所示的化合物，其中 M 為鈦(Ti)且 n 等於 4。



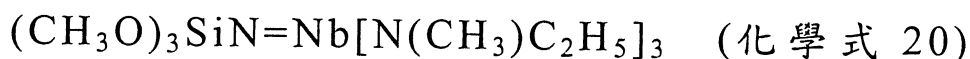
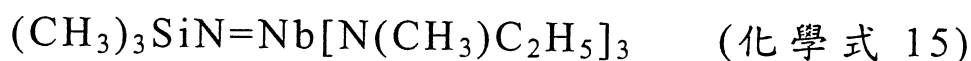
化學式 3 及 4 各者當中，R 係選自由  $(CH_3)_3Si$ 、t-Bu<sub>3</sub>Si、 $(CH_3O)_3Si$  及  $(CH_3)H_2Si$  所構成的群組。化學式 5 及 6 各者當中，R 係選自由  $(CH_3)_3Si$ 、t-Bu<sub>3</sub>Si、 $(CH_3O)_3Si$ 、 $(CH_3)H_2Si$ 、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $CH_3CH_2CH_2$ 、i-Pr、t-Bu、sec-Bu 及  $CH_3CH_2CH_2CH_2$  所構成的群組，而且更佳地選自

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 、t-Bu 及 i-Pr。

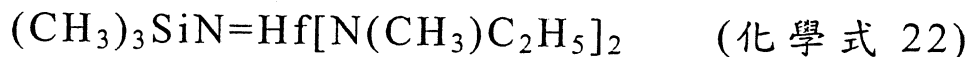
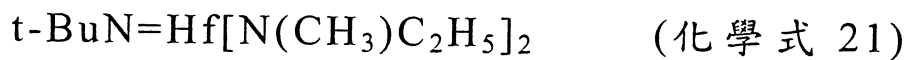
化學式 3 所示的適當化合物為化學式 8 所示的化合物，其中 R 為  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ；及化學式 13，其中 R 為  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}$ 。



化學式 4 所示的較佳化合物為化學式 15 所示的化合物，其中 R 為  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ；及化學式 20，其中 R 為  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}$ 。



化學式 5 所示的較佳化合物為化學式 21 所示的化合物，其中 R 為 t-Bu，及化學式 22，其中 R 為  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 。

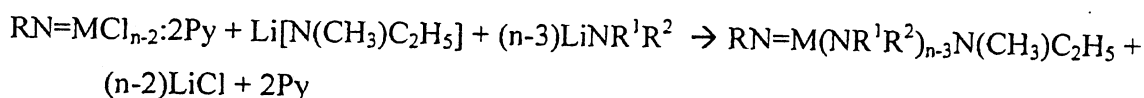
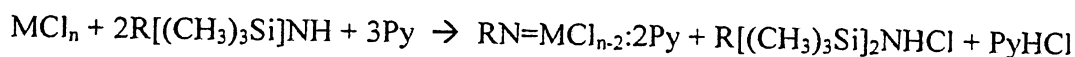
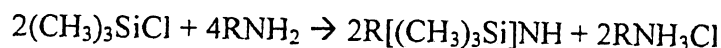


化學式 1 所示的前驅物化合物可藉著使烷基胺與氣三甲基矽烷在非極性溶劑中起反應，接著將金屬氯化物鹽等金屬鹵化物鹽類及如吡啶之路易士鹼加到由此製得的烷基三甲基矽烷基胺以製得亞胺基金屬鹵化物的路易士鹼錯合物，將如此製得之亞胺基金屬鹵化物之路易士鹼錯合物與烷基胺化鋰溶液反應，然後再迴流、攪拌、過濾及分離出此產物而製備。可用甲苯、苯或己烷做為非極性溶劑，可用金屬氯化物做為金屬鹵化物鹽，以及可用吡啶或膦(phosphine)做為路易士鹼。

較佳地，如反應式 1 所見，將屬於金屬鹵化物鹽的金屬氯化物及屬於路易士鹼的吡啶(「Py」)陸續地加至由此

製得的烷基三甲基矽烷胺而產生亞胺基金屬氯化物的吡啶錯合物，將由此製得的亞胺基金屬氯化物的吡啶錯合物之己烷或戊烷懸浮液滴入混合乙基甲基胺化鋰及視情況需要而與乙基甲基胺化鋰相同或不同的烷基胺化鋰之己烷或戊烷懸浮液，然後迴流、攪拌、過濾並分離而產生化學式 1 所示的化合物。

### 反應式 1



在反應式 1 中，M、n、R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 定義如化學式 1。

除上述方法以外，化學式 1 的前驅物化合物還可藉由反應式 2 定義的方法製備。在反應式 2 中，M、n、R、R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 定義如化學式 1。

### 反應式 2



然而，藉由反應式 2 的方法製備化學式 1 所示的化合物時產量低且分離不易。因此，較理想為藉由反應式 1 的方法製備化學式 1 所示的化合物。

根據本發明的化學式 1 所示的前驅物化合物可充當膜沈積用的前驅物化合物有效地應用，而且化學式 7 至 22 所示的化合物可依此方式又更有效地應用。

這些化合物當中，由化學式 7 定義的第三丁基亞胺基

叁(乙基甲基胺基)鉭及化學式 8 定義的三甲基矽烷基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉭非常適於作為用於沈積氮化鉭(TaN)、氧化鉭( $Ta_2O_5$ )及矽氮化鉭(TaSiN)膜之前驅物。此外，由化學式 14 定義的第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉬及化學式 15 定義的第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉬非常適於作為用於沈積氮化鉬(NbN)及氧化鉬( $Nb_2O_5$ )膜之前驅物。

具體而言，以上化學式 7 及化學式 8 所定義的化合物適於作為抑制配線材料擴散到半導體裝置的矽基材中之擴散阻障層。這些化合物若作為用於沈積氮化鉭(TaN)及矽氮化鉭(TaSiN)之前驅物可具有以下效應。

第一，與伍(二乙基胺基)鉭或伍(乙基甲基胺基)鉭相比，化學式 7 及化學式 8 所示的化合物為具有高蒸氣壓的安定液態化合物，該化合物即使在蒸氣壓足敷金屬及陶瓷膜的化學氣相沈積及原子層沈積所需之溫度下也不會變成混合物。預期該化合物應用於半導體製程時可改良再現性。

第二，與其他金屬烷基胺化合物相比，化學式 7 及化學式 8 所示的化合物由於其乙基甲基胺配位基之性質，所以也具有「在化學氣相沈積期間減少碳穿過陶瓷膜造成之污染」之非常重要的優點。

第三，與介電質  $Ta_3N_5$  相比，化學式 7 及化學式 8 所示的化合物當作為用於沈積氮化鉭膜之化學氣相沈積及原子層沈積製程的前驅物時，由於鉭(Ta)與氮之間存在強亞胺基雙鍵( $-N=Ta$ )，因此具有可產生傳導性 TaN 之優點。

如以上說明的，利用化學式 1 所示的化合物，就本發明者先前註冊的韓國公開專利第 156980 號發表之用於沈積金屬氮化物膜的化合物，伍(乙基甲基胺基)鉍等化合物的弱點之熱安定性、蒸氣壓及膜特性來看已經達到有效改良的目的。若以這些化合物應用於製造半導體裝置的方法，將使得再現性膜沈積變得可能，這對於製造而言非常的重要。

本發明亦提供在基材上沈積金屬膜的方法，該方法包括以下的步驟：提供包括化學式 1 所示的化合物之前驅物氣體，以及使該基材與該前驅物氣體接觸。

此外，根據本發明化學式 1 所示的前驅物化合物在常溫或在沈積處理條件之下存在於液相中。這不僅顯示易於控制前驅物化合物的運送速率，該前驅物化合物正好與使用採起泡器的化學氣相沈積方法之膜沈積製程的再現性有關，而且也使得直接液體注射器及液體傳送系統的運用變得可能，該直接液體注射器及液體運送系統在使用化學氣相沈積的膜沈積製程中屬於其他傳送前驅物化合物的方法。

因此，若以化學式 1 所示的前驅物化合物應用於直接液體注射器及液體傳送系統等液態化合物傳送裝置時，本發明將附帶地提供可有效運用於膜沈積的前驅物化合物溶液。

應用於陶瓷膜沈積用的上述液態化合物傳送裝置之前驅物化合物溶液中使用之化學式 1 所示的化學化合物可單

獨地或混合二種或多種其他化合物而使用。使用非極性溶劑，具體而言，可使用己烷、甲基環己烷及乙基環己烷等溶劑。

依此方式製備的前驅物化合物溶液可非常有效地用於採用直接液體注射器或液體傳送系統的膜沈積。前驅物化合物可藉著將化學式 1 所示的化合物溶於純的、無水溶劑中而製備。整個反應過程都必須在屬於鈍性氣體的氮氣或氬氣環境下進行，因為必須防止與空氣接觸而變性。

若以上述前驅物化合物溶液應用於通常用於陶瓷或金屬膜沈積之化學氣相沈積或原子層沈積，將變得可在基材表面上再現地形成薄膜。

本發明將經由以下的實施例在後文中更詳細地加以說明。這些實施例僅表示對於本發明的輔助瞭解，而不會以任何方式限制本發明。

### 實施例 1

#### 第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉍之合成

用乾冰與丙酮浴(-78°C)使 500 毫升的甲苯加入 65 克(0.6 莫耳)氯-三甲基矽烷的溶液冷卻，然後在氮氣環境下緩慢地添加 129 毫升(1.23 莫耳)的第三丁基胺。在此同時，發生放熱反應伴隨白色氣體之產生，而且白色氯化第三丁基胺鹽之沈澱以產生第三丁基三甲基矽烷基胺的副產物之形式發生。等第三丁基胺加完之後，在常溫下攪拌混合物一小時才結束反應。

添加 500 毫升的甲苯到 100 克(0.28 莫耳)的五氯化鉍，然後攪拌一小時。甲苯懸浮液將會變成黃色。用鐵氟龍管將此移入如上述製備的第三丁基三甲基矽烷基胺溶液。攪拌此淡黃色懸浮液一小時，然後添加過量的 85 毫升(1.05 莫耳)吡啶，使得黃色溶液變澄清。攪拌此溶液過夜才結束該反應。自含該化合物的混合物中分離出三氯化第三丁基亞胺基鉍，在氮氣環境下過濾此混合物而產生膠狀的白色固體及第一次黃色濾液。由此濾材獲得的副產物使用足量的甲苯清洗兩次並且過濾而得到第二次濾液，然後將第二次濾液與第一次濾液合在一起。在常溫(20°C)下使用真空自濾液除去所有揮發性材料並且獲得 120 克黃色固體。

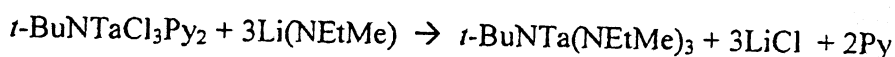
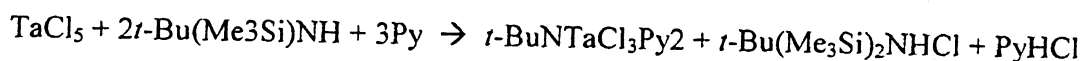
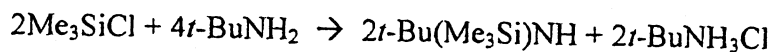
將己烷加入 120 克的黃色三氯化第三丁基亞胺基鉍，然後攪拌產生懸浮液。用鐵氟龍管將此緩慢地加入乙基甲基胺化鋰己烷懸浮液，然後攪拌。(此時產生的反應熱微不足道，因此，沒有危害，不需冷卻反應容器，因為該熱能亦對反應的有效發展有貢獻。)若使溶液迴流並在 80°C 下攪拌六小時才結束反應，溶液的顏色將逐漸地變成深褐色並完成反應。

一旦反應完成，就分離第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉍自根據本發明含第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉍之混合物，使混合物穩定下來，然後小心地分離深褐色懸浮物與沈澱物，在氮氣環境下過濾得到褐色濾液。再次將足量的己烷加入移除懸浮物之後殘留下來的沈澱物。攪

拌此溶液，並使懸浮物質沈澱。像之前一般分離懸浮物、過濾，再與第一次濾液合在一起。在常溫(20°C)下使用真空自濾液除去所有揮發性材料並且獲得深褐色液體。在100°C下使用真空( $10^{-2}$  托耳或約  $1.3\text{Nm}^{-2}$ )蒸餾經乾燥的深褐色濾液而於液態氮冷卻的容器中得到透明的、淡黃色蒸餾液。使用相同的方法在80°C下純化經此第一次純化的溶液而得到80克近乎無色的、淡黃的、高純度第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉭液體。

用於製造第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉭的化學反應示於反應式3。經純化成高純度的第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉭藉由氫核磁共振(NMR)加以驗證。最後得到的分析結果及觀察到的物理性質示於以下表1中。

反應式3



以上的反應式中，Py表示吡啶。

## 實施例2

### 第二丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉭之合成

使用如實施例1說明之相同方法，將124毫升(1.23莫耳)的第二丁基胺緩慢地加入65克(0.6莫耳)氯三甲基矽烷。在此同時，放熱反應發生，而且白色氯化第二丁基銨鹽之沈澱以產生第二丁基三甲基矽烷基胺的副產物形式出

現。等第二丁基胺加完之後，在常溫下攪拌混合物一小時才結束反應。

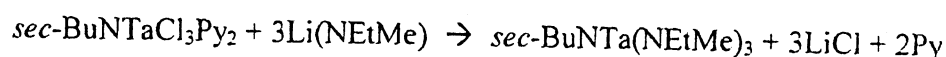
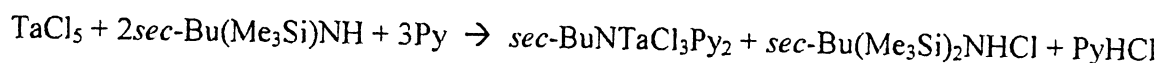
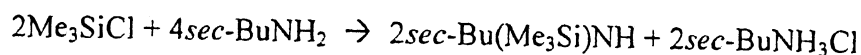
用鐵氟龍管將使用實施例 1 中說明的相同方法製備之含 100 克(0.28 莫耳)五氯化鉭的黃色甲苯懸浮液緩慢地移入如上述製備的第二丁基三甲基矽烷基胺溶液。攪拌此溶液一小時，然後添加過量的 85 毫升(1.05 莫耳)吡啶，攪拌此溶液過夜才結束該反應。在常溫(20°C)下使用真空自使用如實施例 1 中說明的相同過濾方法製得的黃色濾液除去所有揮發性材料並且獲得 120 克黃色固體。

以己烷加入 120 克的依此方式製備的黃色三氯化第二丁基亞胺基鉭，然後攪拌產生懸浮液。用鐵氟龍管將此緩慢地加入乙基甲基胺化鋰懸浮液，並且藉由實施例 1 中說明的相同方法引發反應。

一旦該反應使用與實施例 1 中說明的相同方法完成，就分離所合成化合物而得到 80 克近乎無色的、淡黃的、第二丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉭液體。

用於製造第二丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉭的化學反應示於以下反應式 4。藉由核磁共振表示依此方式製得的化合物的特徵。最後得到的分析數據及觀察到的物理性質示於以下表 1 中。

#### 反應式 4



## 實施例 3

## 異丙基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉍之合成

使用如實施例 1 說明之相同方法，將 105 毫升(1.23 莫耳)的異丙基胺緩慢地加入 65 克(0.6 莫耳)氯三甲基矽烷。在此同時，放熱反應發生，而且白色氯化異丙基銨鹽沈澱以產生異丙基三甲基矽烷基胺的副產物形式出現。等異丙基胺加完之後，在常溫下攪拌混合物一小時才結束反應。

用鐵氟龍管將使用實施例 1 中說明的相同方法製備之含 100 克(0.28 莫耳)五氯化鉍的黃色甲苯懸浮液緩慢地移入如上述製備的異丙基三甲基矽烷基胺溶液。攪拌此溶液一小時，然後添加過量的 85 毫升(1.05 莫耳)吡啶，攪拌此溶液過夜才結束該反應。在常溫(20°C)下使用真空自使用如具體例 1 中說明的相同過濾方法製得的黃色濾液除去所有揮發性材料並且獲得 68 克黃色固體。

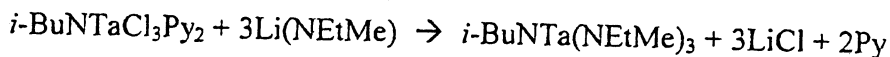
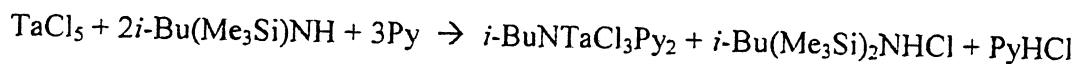
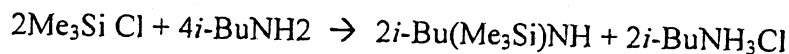
以己烷加入 68 克的依此方式製備的黃色三氯化異丙基亞胺基鉍，然後攪拌產生懸浮液。用鐵氟龍管將此緩慢地加入乙基甲基胺化鋰懸浮液，並且藉由實施例 1 中說明的相同方法引發反應。

一旦該反應使用與實施例 1 中說明的相同方法完成，就分離所合成化合物而得到 45 克近乎無色的、淡黃的、異丙基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉍液體。

用於製造異丙基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉍的化學反應示於以下反應式 5。藉由核磁共振表示依此方式製得的

化合物的特徵。最後得到的分析數據及觀察到的物理性質示於以下表 1 中。

#### 反應式 5



#### 實施例 4

##### 三甲基矽烷基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉭之合成

使用如實施例 1 說明之相同方法，將 127 毫升的 1,1,1,3,3,3- 六 甲 基 二 矽 氮 烷 (1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane) 緩慢地加入使用實施例 1 中說明的相同方法製備之含 100 克(0.28 莫耳)五氯化鉭的黃色甲苯懸浮液。攪拌此溶液一小時，然後添加過量的 85 毫升(1.05 莫耳)吡啶，攪拌此溶液過夜才結束該反應。在常溫(20°C)下使用真空自使用如實施例 1 中說明的相同過濾方法製得的黃色濾液除去所有揮發性材料並且獲得 75 克黃色固體。

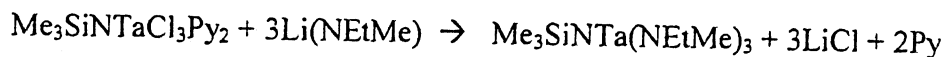
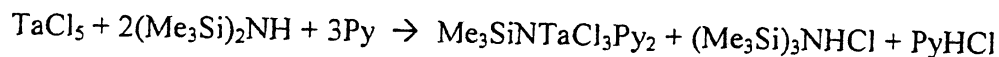
以己烷加入 75 克的依此方式製備的黃色三氯化三甲基矽烷基亞胺基鉭，然後攪拌產生懸浮液。用鐵氟龍管將此緩慢地加入乙基甲基胺化鋰懸浮液，並且藉由實施例 1 中說明的相同方法引發反應。

一旦該反應使用與實施例 1 中說明的相同方法完成，就分離所合成化合物而得到 50 克近乎無色的、淡黃的、三甲基矽烷基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉭液體。

用於製造三甲基矽烷基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉭的

化學反應示於以下反應式 6。藉由核磁共振表示依此方式製得的化合物的特徵。最後得到的分析數據及觀察到的物理性質示於以下表 1 中。

### 反應式 6



### 實施例 5

#### 第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鈮之合成

用乾冰與丙酮浴(-78°C)使 300 毫升的甲苯加入 65 克(0.6 莫耳)氯三甲基矽烷的溶液冷卻，然後在氮氣環境下緩慢地添加 129 毫升(1.23 莫耳)的第三丁基胺。在此同時，發生放熱反應伴隨白色氣體之產生，而且白色氯化第三丁基銨鹽之沈澱以產生第三丁基三甲基矽烷基胺的副產物形式發生。等第三丁基胺加完之後，在常溫下攪拌混合物一小時才結束反應。

添加 200 毫升的甲苯到 76 克(0.28 莫耳)的五氯化鈮，然後攪拌一小時。甲苯懸浮液將會變成黃色。用鐵氟龍管將此移入如上述製備的第三丁基三甲基矽烷基胺溶液。攪拌此淡黃色懸浮液一小時，然後添加過量的 85 毫升(1.05 莫耳)吡啶。攪拌此溶液過夜才結束該反應。自含該化合物的混合物中分離出三氯化第三丁基亞胺基鈮，在氮氣環境下過濾此混合物而產生膠狀的白色固體及第一次濾液。由此濾材獲得的副產物使用足量的甲苯清洗兩次並且過濾而得到第二次濾液，然後將第二次濾液與第一次濾液合在一

起。在常溫(20°C)下使用真空自濾液除去所有揮發性材料並且獲得 98 克黃色固體。

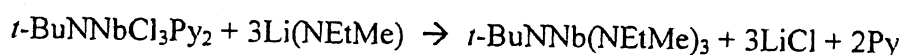
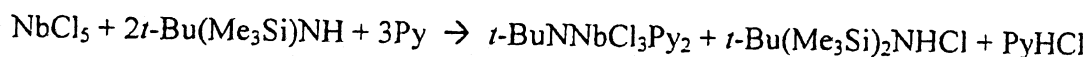
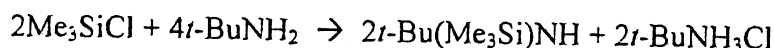
以己烷加入 98 克的三氯化第三丁基亞胺基鈰，然後攪拌產生懸浮液。用鐵氟龍管將此緩慢地加入乙基甲基胺化鈰己烷懸浮液，然後攪拌。(此時產生的反應熱微不足道，因此，沒有危害，不需冷卻反應容器，因為該熱能亦對反應的有效發展有貢獻。)若使溶液迴流並在 80°C 下攪拌六小時才結束反應，溶液的顏色將逐漸地變成深黃色並完成反應。

一旦反應完成，就分離第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鈰自含根據本發明第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鈰之混合物，使混合物穩定下來，然後小心地分離深黃色懸浮物與沈澱物，在氮氣環境下過濾得到第一次濾液。再次將足量的己烷加入移除懸浮物之後殘留下來的沈澱物。攪拌此溶液，並使懸浮物質沈澱。像之前一般分離懸浮物、過濾，再與第一次濾液合在一起。在常溫(20°C)下使用真空自濾液除去所有揮發性材料並且獲得深黃色液體。在 100°C 下使用真空( $10^{-2}$  托耳或將近 1.3 牛頓/平方米)蒸餾經乾燥的深黃色濾液而於液態氮冷卻的容器中得到透明的、黃色蒸餾液。使用相同的方法在 70°C 下純化經此第一次純化的溶液而得到 70 克黃的、高純度第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鈰液體。

用於製造第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鈰的化學反應示於以下反應式 7。經純化成高純度的第三丁基亞胺

基叁(乙基甲基胺基)鈮藉由氫核磁共振(NMR)表示其特徵。最後得到的分析結果及觀察到的物理性質示於以下表 1 中。

反應式 7



實施例 6

第二丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鈮之合成

使用如實施例 5 說明之相同方法，將 124 毫升(1.23 莫耳)的第二丁基胺緩慢地加入 65 克(0.6 莫耳)氯三甲基矽烷。在此同時，放熱反應發生，而且白色氯化第二丁基銨鹽之沈澱以產生第二丁基三甲基矽烷基胺的副產物形式出現。等第二丁基胺加完之後，在常溫下攪拌混合物一小時才結束反應。

用鐵氟龍管將使用實施例 5 中說明的相同方法製備之含 76 克(0.28 莫耳)五氯化鈮的褐色甲苯懸浮液緩慢地移入如上述製備的第二丁基三甲基矽烷基胺溶液。攪拌此溶液一小時，然後添加過量的 85 毫升(1.05 莫耳)吡啶，使黃色溶液中產生乳狀懸浮物，並且攪拌此溶液過夜才結束該反應。在常溫(20°C)下使用真空除去所有揮發性材料，使用如實施例 1 中說明的相同過濾方法製得的濾液並且獲得 103 克黃色固體。

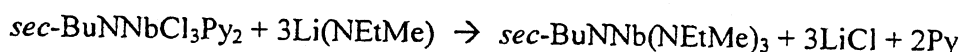
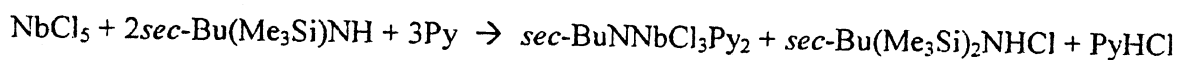
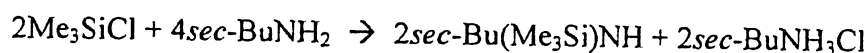
以己烷加入 103 克的依此方式製備的三氯化第二丁基

亞胺基鈦，然後攪拌產生懸浮液。用鐵氟龍管將此緩慢地加入乙基甲基胺化鋰懸浮液，並且藉由實施例 5 中說明的相同方法引發反應。

一旦該反應使用與實施例 5 中說明的相同方法完成，就分離所合成化合物而得到 68 克第二丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鈦液體。

用於製造第二丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鈦的化學反應示於以下反應式 8。藉由核磁共振表示依此方式製得的化合物的特徵。最後得到的分析數據及觀察到的物理性質示於以下表 1 中。

反應式 8



實施例 7

第三丁基亞胺基貳(乙基甲基胺基)鈦之合成

用乾冰與丙酮浴(-78°C)使 50 毫升的甲苯加入 6.5 克(0.06 莫耳)氯三甲基矽烷的溶液冷卻，然後在氮氣環境下緩慢地添加 13 毫升(0.124 莫耳)的第三丁基胺。在此同時，發生放熱反應伴隨白色氣體之產生，而且白色氯化第三丁基胺鹽之沈澱以產生第三丁基三甲基矽烷基胺的副產物形式發生。第三丁基胺加完之後，在常溫下攪拌混合物一小時才結束反應。

添加 50 毫升的甲苯到 9 克(0.028 莫耳)的四氯化鈦，

然後攪拌而產生淡灰褐色 (beige) 懸浮液。用鐵氟龍管將此移入如上述製備的第三丁基三甲基矽烷基胺溶液。攪拌此混合懸浮液一小時，然後添加過量的 9 毫升 (0.11 莫耳) 吡啶，並且攪拌此溶液過夜才結束該反應。自含該化合物的混合物中分離出二氯化第三丁基亞胺基鉛，在氮氣環境下過濾此混合物而產生第一次濾液。由此濾材獲得的副產物使用足量的甲苯清洗兩次並且過濾而得到第二次濾液，然後將第二次濾液與第一次濾液合在一起。在常溫 (20°C) 下使用真空自濾液除去所有揮發性材料並且獲得 6.5 克固體化合物。

以己烷加入 6.5 克依此方式製備的固體化合物，然後攪拌產生懸浮液。用鐵氟龍管將此緩慢地加入乙基甲基胺化鋰己烷懸浮液，然後攪拌。(此時產生的反應熱微不足道，因此，沒有危害，不需冷卻反應容器，因為該熱能亦對反應的有效發展有貢獻。)此時若加熱該溶液，溶液的顏色將逐漸地變成深褐色並且產生其他化合物的混合物，所以要小心。

一旦反應完成，使混合物穩定下來，然後小心地分離懸浮物與沈澱物，在氮氣環境下過濾得到第一次濾液。再次將足量的己烷加入移除懸浮物之後殘留下來的沈澱物。攪拌此溶液，並使懸浮物質沈澱。像之前一般分離懸浮物、過濾，再與第一次濾液合在一起。在常溫 (20°C) 下使用真空自濾液除去所有揮發性材料，然後使用真空 ( $10^{-2}$  托耳或將近 1.3 牛頓/平方米) 蒸餾而於液態氮冷卻的容器中得到

淡黃色蒸餾液。經蒸餾的第三丁基亞胺基貳(乙基甲基胺基)鈹藉由氫核磁共振(NMR)表示其特徵。最後得到的分析結果及觀察到的物理性質示於以下表 1 中。

表 1

	化合物	相 (20°C)	顏色	核磁共振分析(溶劑: C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> , 單位: ppm)
實施例 1	第三丁基亞胺基叁 (乙基甲基胺基)鈹	液體	淡黃色	1.12(t,9H), 1.41(s,9H) 3.16(s,9H), 3.45(q,6H)
實施例 2	第二丁基亞胺基叁 (乙基甲基胺基)鈹	液體	淡黃色	1.12(m,12H), 1.29(d,3H) 1.48(m,2H), 3.16(s,9H) 3.43(q,6H), 4.06(m,1H)
實施例 3	異丙基亞胺基叁(乙 基甲基胺基)鈹	液體	淡黃色	1.13(t,9H), 1.30(d,6H) 3.16(s,9H), 3.43(q,6H) 4.35(m,1H)
實施例 4	三甲基矽烷基醯胺基 叁(乙基甲基胺基)鈹	液體	淡黃色	0.29(s,9H), 1.10(t,9H) 3.12(s,9H), 3.40(q,6H)
實施例 5	第三丁基亞胺基叁 (乙基甲基胺基)鈹	液體	黃色	1.14(t,9H), 1.41(S,9H) 3.18(S,9H), 3.46(q,6H)
實施例 6	第二丁基亞胺基叁 (乙基甲基胺基)鈹	液體	黃色	1.15(m,12H), 1.26(d,3H) 1.47(m,2H), 3.18(s,9H) 3.39(q,6H), 4.05(m,1H)
實施例 7	第三丁基亞胺基貳 (乙基甲基胺基)鈹	液體	黃色	1.13(t,9H), 1.31(s,9H) 3.11(s,9H), 3.46(q,6H)

### 實施例 8

前驅物溶液之製備：第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鈹與肆(乙基甲基胺基)矽之混合物

如上說明的，藉著在相同溶劑中溶解並混合包括乙基甲基胺基配位基的鈹與矽化合物而製備溶液，充當用於沈積可作為抑制配線金屬擴散到基材內用的擴散阻障層矽氮化鈹(TaSiN)膜之前驅物溶液。考慮沈積過程中的潛在性反應機構，並且選擇可作為鈹及氮來源的第三丁基亞胺基叁

(乙基甲基胺基)鉍與可作為矽來源的肆(乙基甲基胺基)矽。選擇含乙基甲基胺基配位基的化合物使沈積反應機構中產生碳不純性的可能性降至最低。

在氮氣環境下的密封容器中，混合 10 克第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉍及 10 克肆(乙基甲基胺基)矽液體，然後溶於 100 毫升的無色甲基環己烷而產生無色溶液。使該溶液在氮氣環境下在常溫下保持靜止達至少一個月的長時間，但沒有沈澱或顏色變化發生。使用真空移除甲基環己烷溶劑，然後藉由核磁共振表示該溶液的特徵。結果，可確認第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉍與肆(乙基甲基胺基)矽存在而無變性。

### 實施例 9

#### 第二丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉍溶液之製備

在氮氣環境下使莫耳濃度 0.1 的第二丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉍溶於甲基環己烷中而製備如實施例 8 的溶液。使該溶液在常溫下在氮氣環境下儲存至少兩個月的長時間。之後證明未發現沈澱物或顏色變化。使用真空移除甲基環己烷溶劑，然後藉由核磁共振表示該溶液的特徵。結果，可確認第二丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉍存在而無變性。

### 實驗例 1

在氮氣環境下將 25 克用上述實施例 1 中說明的方法製

備之 CVD 前驅物第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉭置於不銹鋼製容器中，然後加熱至 80°C。在操作真空泵以產生  $5 \times 10^{-2}$  托耳(將近 6.5 牛頓/平方米)的真空度之條件下，令調配劑歷經起泡作用，透過膜沈積裝置的前驅物運送管將少量沈積所需的前驅物氣體傳送到設置矽基材的沈積容器中。前驅物化合物運送管及放置矽膜沈積用的矽基材的容器使用熱襯套加熱至 90°C 以防止前驅物凝結。塗布 2000 埃  $\text{SiO}_2$  的 1 公分  $\times$  1 公分矽基材使用獨立的加熱裝置加熱到 300°C 以供陶瓷膜沈積。

透過歐傑電子能譜儀(auger electron spectroscopy)，如第 1 及 2 圖所示，可證實氮化鉭(TaN)膜沈積在氧化矽( $\text{SiO}_2$ )上。等前驅物全都用完之後，打開前驅物容器，露出無外來物質的乾淨內部。由此事實觀之，可確認根據具體例 1 製備的第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉭化合物，充當化學氣相沈積及原子層沈積用的前驅物，具有熱安定性及足敷沈積所需的蒸氣壓。

本實驗是為了要確認所沈積的膜為氮化鉭(TaN)而進行，而非為了測定所沈積的膜之組成。因此，並無採取預防措施或進行關於膜中的碳或由外界導入的氧成分之調整。

## 實驗例 2

使用採蒸發器的液態前驅物溶液傳送系統，將 10 毫升根據以上實施例 9 製備的第二丁基亞胺基叁(乙基甲基胺

基)鈮溶液置於不銹鋼管的封閉端，該不銹鋼管直徑 15 毫米而且長 300 毫米而且有一端封起來，加熱到 75°C，使用  $5 \times 10^{-2}$  托耳(將近 6.5 牛頓/平方米)真空泵蒸發，並且藉由 CVD 在 300°C 的沈積溫度下沈積在上面已經先沈積 2000 埃氧化矽(SiO<sub>2</sub>)的矽基材上。依此方式，就可沈積氮化鈮(NbN)膜。將該 1 公分× 1 公分矽基材置於管子中間，並且有熱阻絲繞在設置矽基材的管子中間四周並且維持在 300°C 的溫度下。使用  $10^{-2}$  托耳(將近 1.3 牛頓/平方米)真空泵令整個沈積裝置都維持在真空狀態下。

透過歐傑電子能譜儀，如第 3 及 4 圖所示，可證實所沈積的膜為氮化鈮(NbN)。等前驅物全都用完之後，打開包含前驅物的管子，露出乾淨的內部。由此事實觀之，可確認第二丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鈮溶液，充當化學氣相沈積及原子層沈積用的前驅物，具有優異的蒸氣壓及熱安定性。

本實驗是為了要確認所沈積的膜為氮化鈮(NbN)而進行，而非為了測定所沈積的膜之組成。因此，無採取預防措施或進行關於膜中的碳或由外界導入的氧成分之調整。

如前所述，根據本發明用於膜沉積之前驅物化合物為適合用於沉積陶瓷與金屬膜。特別是本發明發展之前驅物化合物，甚至是在高溫下，具有高蒸氣壓及熱安定性，為在化學氣相沉積及原子層沉積的前驅物優異性質，因此他們可以有助於明顯增進當施於半導體製備流程的再現性。

[圖式簡單說明]

第 1 圖顯示使用根據本發明的第三丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鉭前驅物而在矽基材上形成的氮化鉭膜。

第 2 圖顯示第 1 圖中沈積的氮化鉭膜之組成。

第 3 圖顯示使用根據本發明的第二丁基亞胺基叁(乙基甲基胺基)鈮前驅物而在矽基材上形成的氮化鈮膜。

第 4 圖顯示第 3 圖中沈積的氮化鈮膜之組成。

### 五、中文發明摘要：

本發明係關於沈積陶瓷及金屬膜之前驅物化合物。本發明提供用於矽基材上沈積陶瓷及金屬膜之前驅物化合物，該金屬膜例如金屬氮化物、金屬氧化物、金屬矽化物、混合型金屬氮化物、氧化物及矽化物及純金屬，其製備方法以及使用該化合物在該基材上形成薄膜的方法。

### 六、英文發明摘要：

The present invention relates to precursor compounds for the deposition of ceramic and metal films. It provides precursor compounds used for depositing on a silicon substrate ceramic and metal films, such as metal nitride, metal oxide, metal silicide, mixed metal nitrides, oxides, and silicides, and pure metals, preparation methods thereof, and methods for using said compounds to form films on said substrates.

### 十、申請專利範圍：

1. 一種用於沈積陶瓷及金屬膜的化合物，係如以下化學式 1 所示：

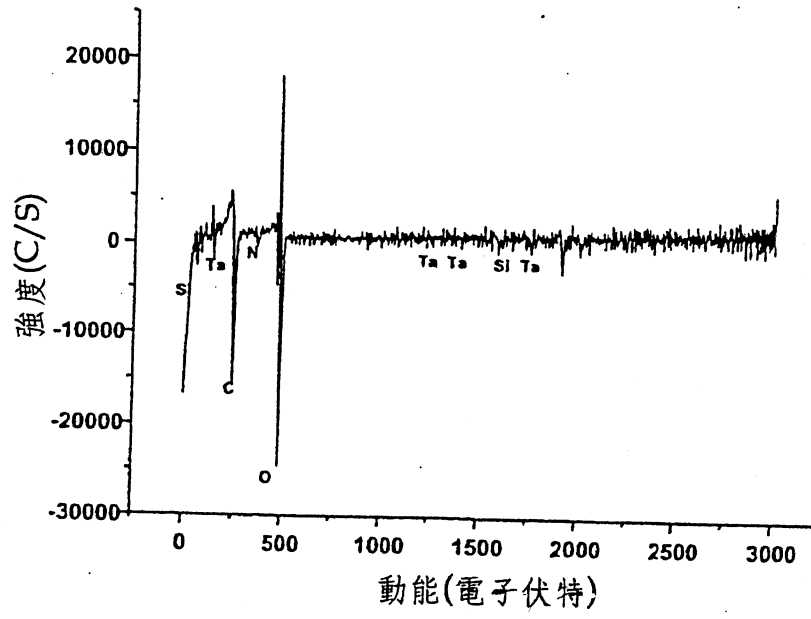


式中 M 為週期表中第 3A、4A、5A、3B、4B、5B、6B、7B 或 8B 族的金屬；n 為 3 至 6 的整數，而且 R、R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup>，可能相同或不同，係從由烷基、全氟烷基、烷基胺基烷基、烷氧基烷基、矽烷基烷基、烷氧基矽烷基烷基、環烷基、苯甲基、烯丙基、烷基矽烷基、烷氧基矽烷基、烷氧基烷基矽烷基及胺基烷基矽烷基所構成的組群中選擇，此基團各自具 1 至 8 個氫或碳原子，但若 n=5 且 R 係選自烷基、矽烷基烷基、環烷基及苯甲基時，R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 之至少一者不為甲基或乙基。

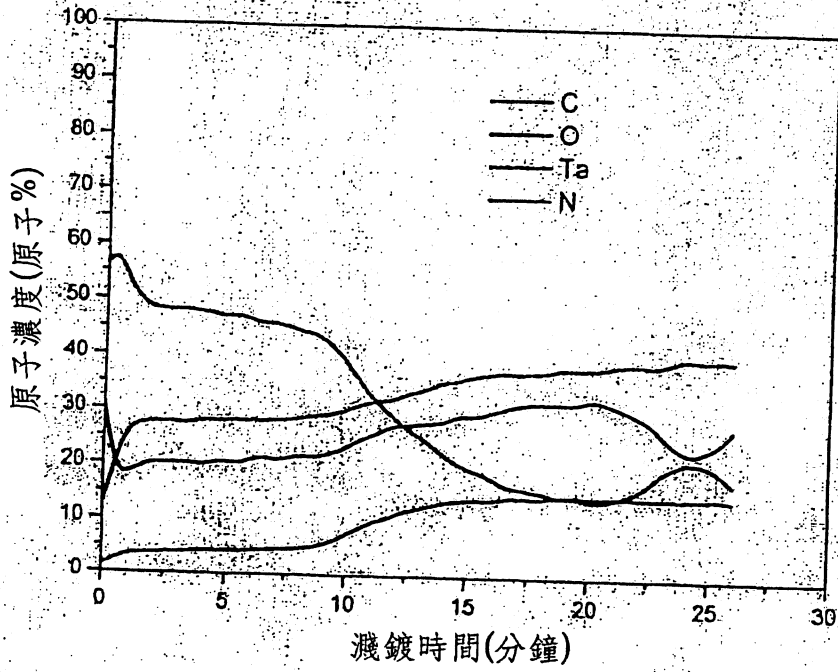
2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 R 係從由 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si、t-Bu<sub>3</sub>Si、(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si、(CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>Si、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、i-Pr、t-Bu、sec-Bu 及 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> 所構成的群組中選擇。
3. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 可相同或不同且係選自各含 1 至 4 個氫或碳原子的烷基或烷基矽烷基。
4. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 M 係選自第 5B、4B 及 4A 族金屬。
5. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 M 係選自鈾、鎳、鋁、矽及鍺。

6. 一種用於製備如申請專利範圍第 1 項的化合物之方法，包含以下步驟：令烷基胺與氯三甲基矽烷在非極性溶劑中起反應而產生烷基三甲基矽烷基胺；在烷基三甲基矽烷基胺中接續添加金屬鹵化物鹽及路易士鹼而產生路易士鹼-亞胺基金屬鹵化物錯合物；並且令該路易士鹼-亞胺基金屬鹵化物錯合物與烷基胺化鋰起反應。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該路易士鹼係選自吡啶及磷(phosphine)。
8. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該金屬鹵化物鹽為金屬氯化物。
9. 一種組成物，包含如申請專利範圍第 1 項之化合物及非極性溶劑。
10. 一種在基材上沈積金屬膜之方法，包含提供包含如申請專利範圍第 1 項之化合物的前驅物氣體，以及令該基材與該前驅物氣體接觸。

TaN AES分析

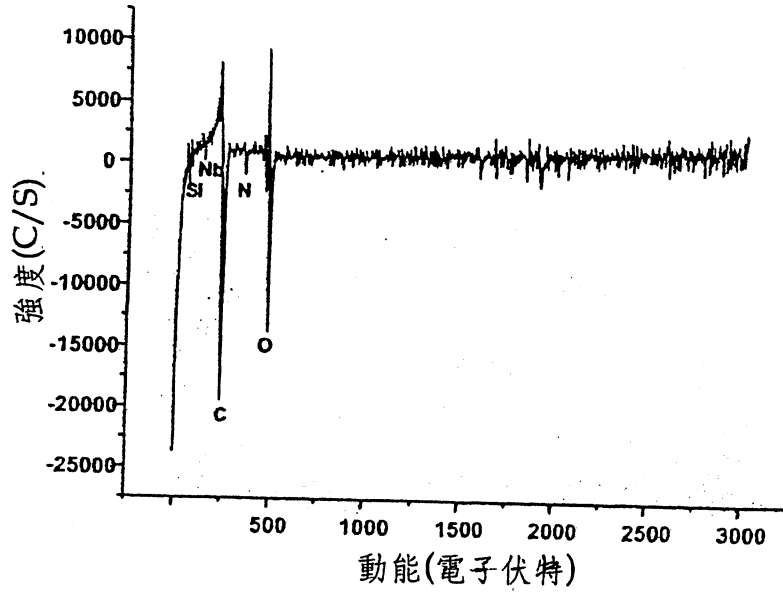


第1圖

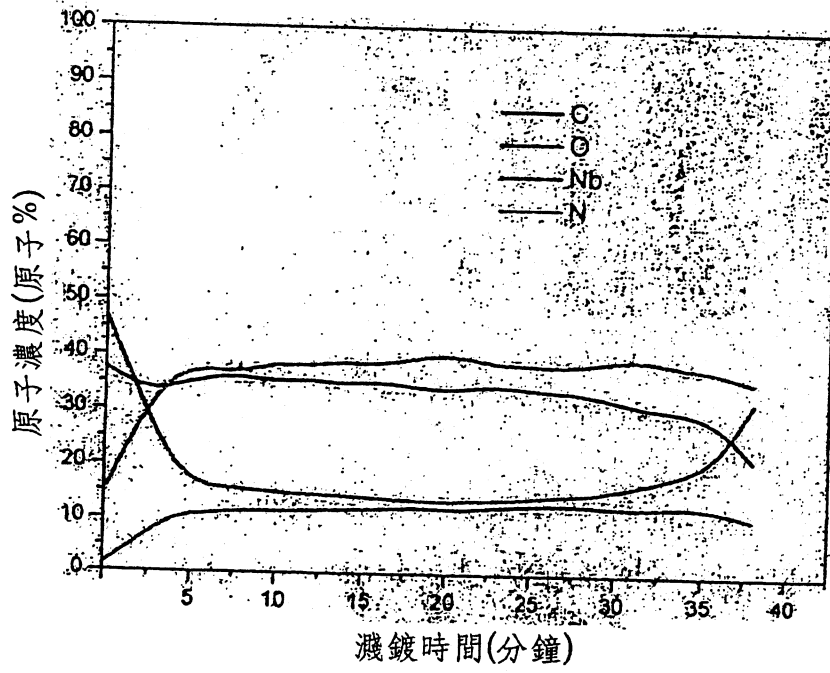


第2圖

NbN AES分析



第3圖



第4圖

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：

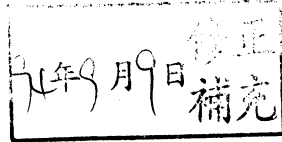
無元件符號

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式

200604367

(此處由本局於收  
文時黏貼條碼)



# 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：94107427

※申請日期：94.7.11

※IPC 分類：

C23C 16/00

C07F 7/02

一、發明名稱：(中文/英文)

用於沈積陶瓷及金屬膜之前驅物化合物及其製備方法

PRECURSOR COMPOUNDS FOR DEPOSITION OF CERAMIC AND  
METAL FILMS AND PREPARATION METHODS THEREOF

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

羅門哈斯公司

ROHM AND HAAS COMPANY

代表人：(中文/英文)(簽章) 愛德樂 馬可 S / ADLER, MARC S.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國·賓州 19106-2399·費城·獨立大道西區 100 號

100 Independence Mall West Philadelphia, Pennsylvania

19106-2399, U. S. A.

國籍：(中文/英文) 美國/U. S. A.

三、發明人：(共1人)

姓名：(中文/英文)

1. 申賢國(暫譯)/SHIN, HYUN KOOCK

國籍：(中文/英文) 1. 韓國/KOREA